

Sebastian Galla

Implementierung einer
Bismut-Cluster-Primärionenquelle
für analytische Anwendungen in der
Laser-Sekundärneutralteilchen-
Massenspektrometrie

2014



Experimentelle Physik

Implementierung einer
Bismut-Cluster-Primärionenquelle
für analytische Anwendungen in der
Laser-Sekundärneutralteilchen-
Massenspektrometrie

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

vorgelegt von
Sebastian Galla
aus Ulm

2014

Dekan:	Prof. Dr. C. Weinheimer
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H.F. Arlinghaus
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. K. Dreisewerd

Tag der mündlichen Prüfung:	30.01.2015
Tag der Promotion:	30.01.2015

*Für meine Familie
und meine Freundin Chrissy*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Ioneninduzierte Zerstäubung und Ionisierung	6
2.1.1	Single-Knock-On Mechanismus	7
2.1.2	Lineare Stoßkaskade	7
2.1.3	Thermal-Spike Mechanismus	10
2.1.4	Energie- und Winkelverteilung desorbierter Sekundärteilchen .	13
2.1.5	Fragmentierung molekularer Substanzen durch den Zerstäubungsprozess	15
2.1.6	Intrinsische Ionisierung	16
2.2	Photoionisierungsprozesse zerstäubter Neutralteilchen	17
2.2.1	Nichtresonante Photoionisierung	19
2.2.1.1	Einphotonenionisierung	19
2.2.1.2	Nichtresonante Multiphotonenionisierung	20
2.2.2	Resonante Multiphotonenionisierung	22
2.2.3	Feldionisierung	22
2.2.3.1	Tunnelionisierung	23
2.2.3.2	Over-The-Barrier-Ionisierung	24
2.3	Photoionisierung organischer Moleküle	24
2.3.1	Photoabsorption organischer Moleküle	26
2.3.2	Photoinduzierte intramolekulare Prozesse	27
2.3.3	Multiphotonenionisierung und Fragmentierung	30
2.4	Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie	33
2.4.1	Das Flugzeitprinzip	33
2.4.2	Quantitative Größen	35
2.5	Raum-Zeit-Verteilung zerstäubter Neutralteilchen	39
2.5.1	Atomare Teilchen	39
2.5.2	Molekulare Teilchen	45
2.6	Anwendung der Laser-SNMS	48
2.6.1	Primärionenpulslänge und Extraktionsdelay	48
2.6.2	Bestrahlungsstärke und Wellenlänge	49
2.6.3	Primärionenspezies	50

3	Experimenteller Aufbau	51
3.1	Aufbau der Analyseapparatur	51
3.2	Primärionenquellen	53
3.2.1	Gallium-Flüssigmetallionenquelle	54
3.2.2	Bismut-Flüssigmetallionenquelle	55
3.3	Lasersysteme	55
3.3.1	UV-Excimer Lasersystem	56
3.3.2	VUV-Excimer Lasersystem	58
3.4	Flugzeitanalysator und Registrierung	61
3.5	Analysezyklus in der Laser-SNMS	62
4	Probensystem und Präparation	64
4.1	Silber	64
4.2	Pyren	65
4.3	Aminosäuren und Peptide	67
4.3.1	Aminosäuren	67
4.3.2	Peptide	69
4.3.3	Gramicidin	69
4.4	Nanopartikel und Zellsysteme	70
4.5	Präparationsmethoden	73
4.5.1	Präparation Siliziumwafer	74
4.5.2	Sprayverfahren	75
4.5.3	Tropfenmethode	76
4.5.4	Hochvakuumgefrierbruch	76
5	Ansteuerung und Anwendung der Bismutquelle bei der Laser-SNMS	79
5.1	Aufbau und Funktion der Bismutquelle	80
5.2	Implementierung und Ansteuerung der Bismutquelle	85
5.3	Bestimmung des Auftreffzeitpunktes der Primärionen auf der Oberfläche	88
5.4	Einstellung des Massenfilters	89
5.5	Einstellungen bei Verlängerung der Primärionenpulse	92
5.5.1	Bestimmung der Pulszusammensetzung	94
5.5.2	Stromanteile	97
5.5.3	Beschreibung der Anteile am Gesamtpuls	98
5.6	Abhängigkeit des Stromes von der Pulslänge	100
5.7	Überprüfung und Einstellung der Bismutquelle anhand von Flugzeit- verteilungen	101
6	Ergebnisse und Diskussion	104
6.1	Anwendung der Bismut-Laser-SNMS auf das monoelementare Pro- bensystem Silber	104
6.1.1	Einfluss polyatomarer Primärionen	104

6.1.2	Einfluss der Wellenlänge und Bestrahlungsstärke	108
6.1.3	Einfluss der Primärionenpulslänge	108
6.2	Anwendung der Bismut-Laser-SNMS auf das molekulare Probensystem Pyren	115
6.2.1	Charakterisierung des Probensystems	116
6.2.1.1	Charakteristische Signale des Pyrens	117
6.2.1.2	Experimentelle Randbedingungen	121
6.2.2	Einfluss der Primärionenspezies bei kurzen Primärionenpulsen	124
6.2.2.1	Flugzeitverteilung	124
6.2.2.2	Yieldvergleich	127
6.2.3	Optimierung des Laser-SNMS-Signals des Pyrens	128
6.2.3.1	Einfluss der Primärionenpulslänge und der Pulszusammensetzung	129
6.2.3.2	Yieldvergleich	132
6.2.3.3	Einfluss der Bestrahlungsstärke	136
6.2.3.4	Einfluss der Wellenlänge	140
6.3	Gleichzeitiger Nachweis von Elementen und Molekülen	141
6.4	Nanopartikel und Zellsysteme	143
6.4.1	Voruntersuchungen an Aminosäuren	145
6.4.2	Voruntersuchungen an Gramicidin	150
6.4.2.1	Gramicidin in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke	152
6.4.2.2	Gramicidin in Abhängigkeit des Extraktionsdelays	153
6.4.2.3	Fragmentyields des Gramicidins in Abhängigkeit der Primärionenspezies	154
6.4.3	Untersuchungen an Silbernanopartikeln in Lösung	157
6.4.4	Untersuchungen an mit Silbernanopartikeln behandelten Makrophagen	159
6.4.4.1	Experimentelle Randbedingungen für die Analyse von hydratisiert gefrorenen Makrophagen	159
6.4.4.2	Charakteristische Signale biologischer Zellen	160
6.4.4.3	3D-Abbildung	161
7	Zusammenfassung und Ausblick	166
8	Summary and Outlook	171
	Literaturverzeichnis	174
	Abbildungsverzeichnis	185
	Tabellenverzeichnis	196

1 Einleitung

Die Eigenschaften eines Materials sind überwiegend durch die Beschaffenheit seiner ersten Monolagen bestimmt, so dass über eine gezielte Veränderung dieser Oberflächenschicht die chemischen, physikalischen sowie biologischen Eigenschaften des Materials beeinflusst und an bestimmte Anforderungen angepasst werden können. Eine Anwendung finden oberflächenangepasste Materialien in unterschiedlichen Bereichen der Naturwissenschaften, der Medizin und in vielen technischen Bereichen in Forschung und Wirtschaft.

Weiterhin zeigte sich eine Entwicklung hin zur Herstellung immer kleinerer Bauteile und Materialien mit Strukturen bis in den Submikrometerbereich, unter möglichst geringem Materialaufwand (z.B. Chiptechnologie, Nanopartikel). Diese Miniaturisierung stellt an die analytischen Methoden zur Charakterisierung der Materialien immer neue Ansprüche. Um Strukturen im Nanometerbereich bei geringen Stoffkonzentrationen adäquat abbilden und charakterisieren zu können, sind extrem sensitive Verfahren mit hohen lateralen Auflösungen gefordert.

Allgemein wird an Verfahren zur Oberflächenanalyse der Anspruch gestellt, die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wiederzugeben. Dabei gilt es, atomare und molekulare Substanzen und deren lokale Verteilungen auf der Oberfläche darzustellen und somit Rückschlüsse auf physikalische sowie chemische Eigenschaften zuzulassen. Ein Verfahren zur Charakterisierung der Oberfläche muss sensitiv genug sein, um Informationen aus den ersten Monolagen des Materials zu liefern.

Analyseverfahren, welche diese Ansprüche weitgehend erfüllen, sind massenspektrometrische Methoden wie die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) bzw. Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS). Bei beiden Techniken wird durch den Beschuss einer Oberfläche mit Primärionen ein Sputterprozess eingeleitet, so dass geladene und ungeladene Teilchen von der Oberfläche desorbieren, die im Anschluss über ihr Masse-zu-Ladungsverhältnis analysiert werden können. Vorteil dieser Techniken ist die quasisimultane Analyse von Elementen und Molekülen nahezu aller Massen bei einer Oberflächensensitivität von 1-2 Monolagen und einer Ortsauflösung bis zu 100nm .

Ein Großteil der durch den Sputterprozess desorbierten Teilchen befindet sich in einem neutralen Zustand, so dass die SIMS einerseits in ihrer Nachweiseffizienz und andererseits in der Quantifizierbarkeit stark begrenzt ist. Die neutralen Teilchen können über die SNMS analysiert werden, wobei die Ionisierung üblicherweise durch Photonen über gepulste Hochleistungslaser erfolgt und das Verfahren auch als Laser-

SNMS bezeichnet wird. Im Weiteren können die nachionisierten Teilchen wie in der SIMS durch ihr Masse-zu-Ladungsverhältnis analysiert werden. Da hierdurch ein Großteil der desorbierten Teilchen untersucht werden kann, bietet die Laser-SNMS in vielen Bereichen eine höhere Nachweisempfindlichkeit als die SIMS. Bei molekularen Verbindungen müssen jedoch mögliche Fragmentierungsreaktionen berücksichtigt werden, die aufgrund des Sputter- oder des Photoionisierungsprozesses statt finden.

Da in der SNMS der Desorptionsprozess von der Nachionisierung separiert ist, besteht die Möglichkeit diese beiden Prozesse separat zu optimieren. Es existiert eine Reihe von Lasersystemen, durch die mittels unterschiedlicher Eigenschaften wie Wellenlänge, Bestrahlungsstärke und Pulslänge der Nachionisierungsprozess beeinflusst werden kann. Bis heute wurden unterschiedlichste Lasersysteme installiert und deren Einfluss auf den Nachweis von Elementen und Molekülen untersucht. Die Desorption von Sekundärteilchen ist dagegen primär von quellenspezifischen Parametern wie Primärionenart und Energie abhängig. Aufgrund der Entwicklung unterschiedlicher Primärionenquellen existiert eine Vielzahl von Primärionenarten, die über Gase wie Xe, Ar, O, über Metalle wie Ga, Au, Bi oder aber über Kohlenstoffverbindungen wie C_{60} bereitgestellt werden. Es stellte sich heraus, dass sogenannte Liquid Metal Ion Sources (LMIS), bei denen die Primärionen aus einem flüssigen Metall generiert werden, die oben beschriebenen Anforderungen an ein Analyseverfahren am besten erfüllen. Bei der Verwendung von Flüssigmetallionenquellen konnte durch schwerere Primärteilchen wie Gold gegenüber leichten wie Gallium bei der Untersuchung des Moleküls Irganox 1010 eine Ausbeutesteigerung von über 1,5 Dekaden erreicht werden [Kersting u. a., 2004]. Bestimmte Metalle wie Gold bzw. Bismut haben zusätzlich eine starke Tendenz, Metallcluster (Au_2 , Au_3 , Bi_2 , Bi_3 ...) zu bilden, die ebenfalls als Primärionen verwendet werden können. Es zeigten sich bei der Verwendung von Au_3^+ bzw. Bi_3^+ als Primärionen im Vergleich zur Verwendung monoatomarer Primärionen (Au_1^+ , Bi_1^+) Ausbeutesteigerungen von fast 2 bzw. 1,25 Dekaden. Diese Effekte wurden jedoch insbesondere in der SIMS anhand intrinsisch ionisierter Sekundärteilchen beschrieben und weniger an neutralen Sekundärteilchen untersucht. Bei der Laser-SNMS kann durch die Trennung von Desorption und Nachionisierung der Einfluss der unterschiedlichen Primärteilchen auf den Desorptionsprozess ohne Einfluss der Ionisierung analysiert werden. Ist auch bei neutralen Teilchen eine Ausbeutesteigerung durch die Verwendung von polyatomaren Primärionen zu erreichen, stellt die Cluster-Laser-SNMS eine Weiterentwicklung der Gallium-Laser-SNMS dar.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine in der SIMS verwendete Bismutquelle in eine bestehende, bisher mit einer Galliumquelle betriebene Laser-SNMS-Anlage zu integrieren. Dabei stehen zunächst die Ansteuerung und die experimentellen Einstellungen für einen einwandfreien Betrieb der Bismutquelle im Laser-SNMS-Modus im Vordergrund. Desweiteren soll der Einfluss unterschiedlicher Bismut-Primärionenspezies auf neutral gesputterte Elemente und Moleküle untersucht werden. Dazu wird das Bismut-Laser-SNMS-System auf den Nachweis eines einfachen atomaren Probensys-

tems aus Silber und eines molekularen Systems aus Pyren optimiert. Im Anschluss daran erfolgt jeweils ein Vergleich der maximal erreichbaren Yields des Silbers und des Pyrens bei der Verwendung unterschiedlicher Primärionenarten. Eine Erweiterung auf ein komplexeres Molekülsystem erfolgt über das Peptid Gramicidin. Um die Anwendbarkeit der Bismut-Laser-SNMS in heutigen aktuellen Forschungsgebieten aufzuzeigen, wird in einem weiteren Schritt ein biologisches Zellsystem aus Silbernanopartikeln ausgesetzten Makrophagen untersucht und die Ergebnisse dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen

Die Untersuchung atomarer oder molekularer Oberflächen mittels der Flugzeitmassenspektrometrie erfolgt über drei aufeinander folgende Prozessschritte.

- Beschuss der Oberfläche mit Primärionen
- Zerstäubung und Ionisierung
- Ionennachweis

Durch den Beschuss einer Oberfläche mit geladenen Primärteilchen (Primärionen, PI) erfolgt üblicherweise die Desorption von sogenannten Sekundärteilchen. Dieser Prozess wird im Weiteren als Sputter- bzw. Zerstäubungsprozess bezeichnet. Desorbierte Teilchen können im geladenen Zustand aufgrund ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses in einem Massenanalysator nachgewiesen werden. Ausgehend von einer Festkörperoberfläche, die mit Molekülen und Elementen bedeckt ist, ergibt sich durch den Zerstäubungsprozess eine Vielzahl unterschiedlicher Sekundärteilchen, die die Oberfläche verlassen und den Sekundärteilchenfluss bilden (s. Abb. 2.1). Dieser kann aus Elementen, Molekülen, Fragmenten und Elektronen bestehen, wobei ein Großteil der Teilchen sich in einem neutralen und der restliche Teil in einem positiv oder negativ geladenen Zustand befindet. Um die gebildeten Sekundärteil-

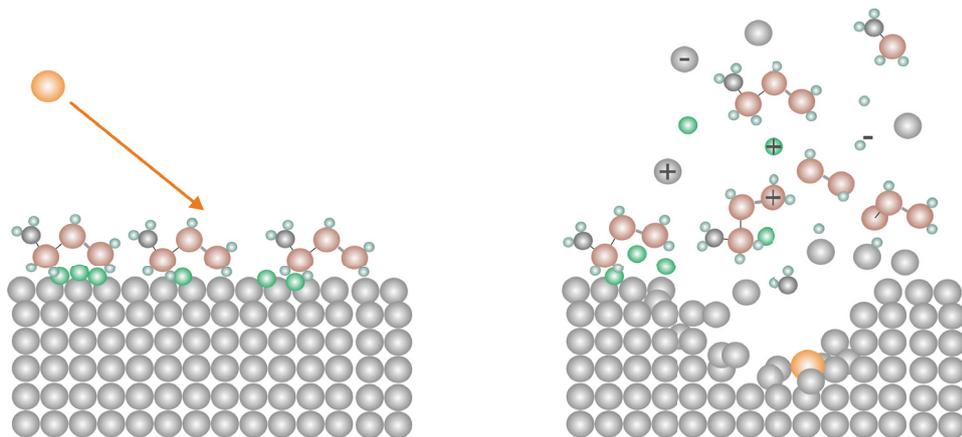


Abbildung 2.1: Darstellung der Zerstäubung atomarer und molekularer Substanzen von einer Oberfläche. Das Primärion ist in orange dargestellt, positiv bzw. negativ geladene Teilchen sind mit einem + bzw. - gekennzeichnet. Neutrale Teilchen bilden den Rest.

chen nachzuweisen, werden diese über ein elektrostatisches Feld in einen Analysator beschleunigt, so dass bei diesem Verfahren nur geladene Teilchen analysiert

werden können. Sekundärteilchen, die aufgrund des Desorptionsprozesses ionisiert vorliegen, können direkt analysiert werden, wobei diese Technik als Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) bezeichnet wird. Um neutrale Teilchen der Analyse zugänglich zu machen, müssen diese zusätzlich nachionisiert werden. Üblicherweise erfolgt die Nachionisierung mittels Laserstrahlung, so dass das Analyseverfahren als Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (Laser-SNMS) bezeichnet wird (s. Abb.2.2).

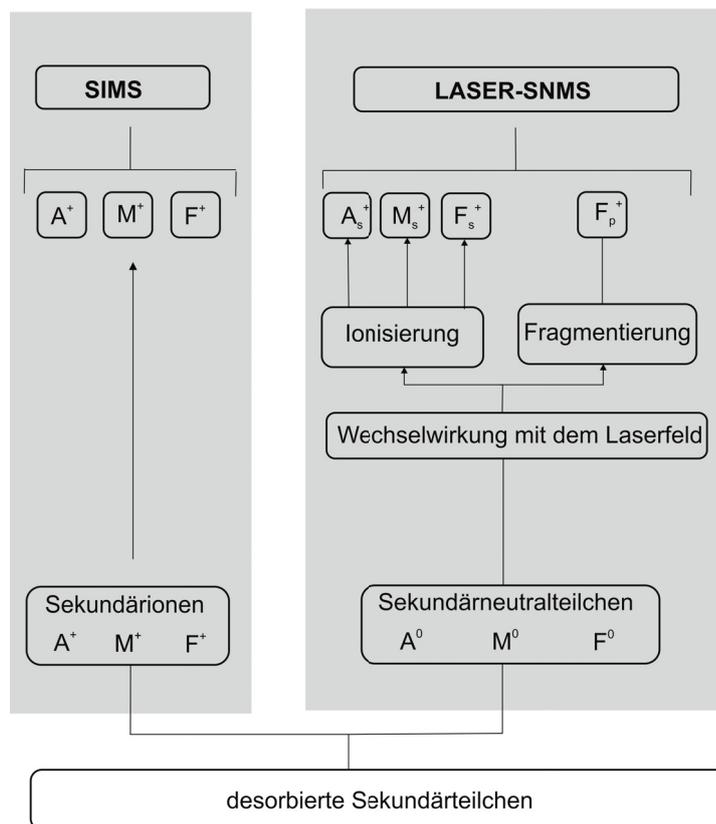


Abbildung 2.2: Darstellung der Bildung geladener Sekundärteilchen bei der SIMS bzw. Laser-SNMS

Der Sekundärteilchenfluss kann, wie oben erwähnt, je nach Probenart aus Atomen (A), Molekülen (M) oder Fragmenten (F) des Moleküls bestehen. Im Unterschied zur SIMS besteht bei der Laser-SNMS durch die Wechselwirkung mit dem Laserfeld die Möglichkeit, dass Moleküle bei dem Nachionisierungsprozess zusätzlich fragmentieren. Dadurch ergibt sich in der Laser-SNMS eine Veränderung der Zusammensetzung des Sekundärteilchenflusses, so dass neben den direkt erzeugten Sputterfragmenten (F_s) weitere Fragmente, die so genannten Photofragmente (F_p), berücksichtigt werden müssen. Die insgesamt gebildeten Ionen werden dann mittels eines Flugzeitanalysators massenspektrometrisch nachgewiesen.

Das erreichbare Signal detektierter Teilchen ist sehr stark von den Parametern, die den Sputterprozess bzw. die Nachionisierung beschreiben, abhängig. Bei der Desorption von Teilchen aus der Oberfläche spielen Größen zur Beschreibung der Wechselwir-

kung zwischen Primärionen und Oberflächenteilchen eine große Rolle. Bezüglich der Lasernachionisierung erfolgt die Einflussnahme überwiegend über laserstrahlspezifische Eigenschaften wie Photonenenergie und Bestrahlungsstärke. Aufgrund der für die Flugzeitmassenspektrometrie benötigten gepulsten PI-Strahlen spielen aber auch zeitliche Komponenten, wie das Laserdelay, welches beschreibt, zu welchem Zeitpunkt nach dem Zerstäubungsprozess der Laserpuls erfolgt, eine wichtige Rolle. Eine Maximierung der erreichbaren Teilchenausbeute erfolgt demnach sowohl über die Optimierung des Sputter- als auch des Nachionisierungsprozesses.

2.1 Ioneninduzierte Zerstäubung und Ionisierung

Die Betrachtung des Zerstäubungsprozesses bezieht sich zunächst auf die Wechselwirkung eines Primärions mit einer homogenen, monoelementaren Probe. Ein auf eine Oberfläche beschleunigtes Primärion besitzt vier unterschiedliche Parameter, die für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen dem Primärteilchen und dem Festkörper wichtig sind: die Energie E der Teilchen, die Masse M_1 , die Art der Primärionen (monoatomar, polyatomar) und der Auftreffwinkel θ zur Oberflächennormalen. Zusätzlich dazu sind zum Verständnis der Wechselwirkung die Eigenschaften der zu untersuchenden Oberfläche wichtig. Zu nennen sind hierbei die Masse M_2 und die Dichte N der Oberflächenteilchen bzw. der Streuzentren und die Bindungsenergie E_B . Diese ist dabei die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Teilchen entgegen der Bindung zur Oberfläche von dieser zu separieren.

Die Wechselwirkung eines Primärions einer bestimmten Energie und Masse mit der Oberfläche erfolgt zum einen über elastische Stöße der Atomkerne oder aber über die elektronische Hülle der Atome. Ersteres beschreibt die nuklearen Wechselwirkungen und ist bei niedrigen Energien bei einigen 100 keV der dominierende Prozess. Letzteres beschreibt die elektronische Wechselwirkung, die bei Energien größer 1000 keV überwiegt [Heile, 2011] [Sigmund u. Claussen, 1981]. Dazwischen existiert ein Übergangsbereich, in dem beide Prozesse gleichzeitig existieren. In der SIMS/Laser-SNMS werden überwiegend Primärionenenergien im Bereich zwischen 5-30 keV verwendet, so dass sich hierbei die Wechselwirkung hauptsächlich auf Stöße der Atomkerne beschränkt [Heile, 2011].

Während der Wechselwirkung der Primärionen mit dem Festkörper kommt es zu einem Energieübertrag auf die Festkörperatome, wobei sich die Energie des Primärteilchens radial auf einen großen Bereich um den Einschlagsort verteilt. Die Verteilung auf der Oberfläche lässt sich durch eine Funktion $E(r)$ beschreiben, wobei r der Abstand zum Einschlagsort ist. Ist in einem bestimmten Abstand r der Energieübertrag auf ein Festkörperatom größer als die Bindungsenergie E_B , besteht die Möglichkeit, dass das Atom die Oberfläche verlässt.

Dieser Desorptionsprozess kann in drei grundlegende Mechanismen eingeteilt werden, die je nach Eigenschaft der Primärionen und Oberflächenteilchen eintreten:

- Single-Knock-On Mechanismus
- Lineare Stoßkaskade
- Thermal-Spike Mechanismus

Eine genaue Beschreibung dieser Prozesse ist durch das Stosskaskadenmodell von Sigmund u. Claussen [1981] und Sigmund [1969] gegeben und soll im Weiteren kurz zusammengefasst werden.

2.1.1 Single-Knock-On Mechanismus

Abbildung 2.3 zeigt den einfachsten Fall des Sputterns durch den *Single-Knock-On* Mechanismus. Hierbei tritt das Primärion in die Oberfläche ein und vollzieht nur wenige elastische Stöße mit den Oberflächenatomen. Direkt vom Primärion getroffene Teilchen (*Primary-Recoils*) können desorbiert werden, vorausgesetzt der Energieübertrag auf ein jeweiliges Atom ist größer als seine Bindungsenergie und der Impulsübertrag erfolgt in Richtung der Oberflächennormalen. Dieser Mechanismus erfolgt überwiegend bei kleinen Energien der Primärteilchen und bei nicht zu hohen Teilchendichten N der Oberfläche.

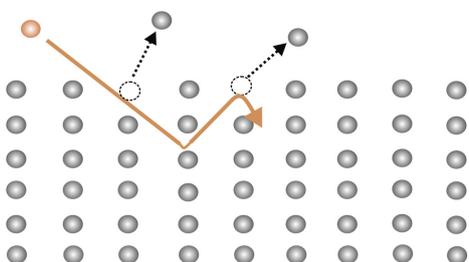


Abbildung 2.3: Single-Knock-On Mechanismus: Das Primärion (orange) trifft auf die Oberfläche und direkt getroffene Teilchen (Primary-Recoils) werden desorbiert. Dabei kann das Primärion auch an tiefer liegenden Atomlagen reflektiert werden.

2.1.2 Lineare Stoßkaskade

Bei größeren Energien der Primärionen können die *Primary-Recoils* ausreichend Energie aufnehmen, um mit weiteren Atomen (*Secondary-Recoils*) zu interagieren. Dabei wird wiederum ein Teil der Energie und des Impulses durch elastische Stöße mit den Atomkernen an die Teilchen weitergegeben. Bei einer vergleichsweise geringen Energie der Primärionen im keV Bereich und einer ausreichend niedrigen Teilchendichte N wird davon ausgegangen, dass die Stöße jeweils zwischen einem ruhenden und einem sich bewegenden Partner erfolgen. Dieser Stoßprozess kann sich durch die

Secondary-Recoils wiederholen, indem diese durch weitere Stöße mit anderen Atomen, die als Recoils höherer Ordnung bezeichnet werden, in Wechselwirkung treten. Durch den Energie- und Impulsübertrag auf die Teilchen des Festkörpers bildet sich eine sogenannte Stoßkaskade aus (s. Abb. 2.4).

Ist wie im Fall des Single-Knock-On Mechanismus die Impulsübertragung in Richtung der Oberflächennormalen gerichtet und die übertragene Energie größer als die Bindungsenergie, können die Festkörperteilchen desorbieren.

Die Menge an zerstäubtem Material ist dabei von der Beschaffenheit der Probe und

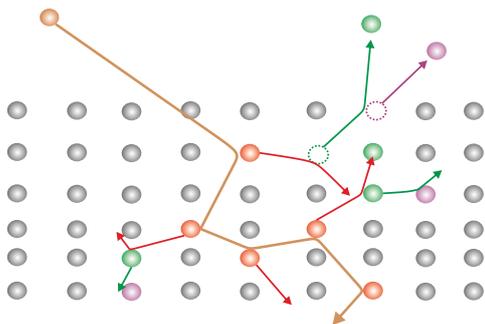


Abbildung 2.4: Stoßkaskaden Mechanismus: Das Primärion (orange) trifft auf die Oberfläche und gibt Impuls und Energie an die Primary-Recoils (rot) weiter, die wiederum mit weiteren Teilchen, den Secondary-Recoils (grün), in Wechselwirkung treten usw. Es entsteht eine Stoßkaskade, wodurch Recoilatome unterschiedlicher Generationen entstehen.

den Primärteilchenparametern abhängig. Eine wichtige Größe ist die Zerstäubungsausbeute, die als Menge der zerstäubten Teilchen einer bestimmten Sorte zur Anzahl aufgebrachtener Primärionen definiert ist (s. Kapitel 2.4.2). Eine theoretische Beschreibung der Zerstäubungsausbeute ist bei Sigmund [1969] zu finden und geht zunächst von einem senkrecht einfallenden Primärion der Energie E und der Masse M_1 und einem glatten, monoelementaren Substrat aus und lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$Y_{in} = \Lambda \cdot F_D \quad \text{mit} \quad \Lambda = \frac{\Gamma_0}{8} \cdot \frac{1}{N C_0 E_B} \quad \text{und} \quad F_D = \alpha \cdot N \cdot S_n(E) \quad (2.1)$$

Der Faktor Λ beschreibt dabei überwiegend die Eigenschaften des Festkörpermateri als mit der Teilchendichte N und der Bindungsenergie E_B der Teilchen. C_0 ist hierbei ein Faktor mit der Einheit eines Wirkungsquerschnittes und beschreibt den Bremsquerschnitt bei niedrigen Energien. Γ_0 ist ein zusätzlicher dimensionsloser Faktor der Größe $\frac{6}{\pi^2}$.

Der zweite Faktor F_D beschreibt die auf der Oberfläche durch Wechselwirkung mit den Primärionen erzeugte Energiedichte. F_D ist dabei von Typ, Energie und Richtung der Primärionen, aber auch von den Targetparametern Ordnungszahl Z_2 , Masse M_2 und Teilchendichte N abhängig. $\alpha = \alpha(\frac{M_2}{M_1}, \theta, E_{PI})$ ist ein dimensionsloser Faktor, der vom Verhältnis aus Masse der Festkörperatome zur Masse der Primärionen, vom Einfallswinkel und von der Energie der Primärionen abhängig ist. N ist, wie erwähnt, die Teilchendichte der Festkörperoberfläche. Die Beschreibung der auf die Oberfläche übertragenen Energie erfolgt über das Bremsvermögen S_n , das durch Multipli-

kation mit der Teilchendichte N das nukleare Bremsvermögen $S_n \cdot N$ ergibt. Das nukleare Bremsvermögen kann als die Energie ΔE , die pro zurückgelegter Strecke X des Primärteilchens an die Oberfläche abgegeben wird, verstanden und folgendermaßen formuliert werden.

$$\frac{\Delta E}{X} = S_n(E) \cdot N \quad (2.2)$$

Das nukleare Bremsvermögen ist dabei stark von der Energie der Primärionen abhängig und geht bei sehr hohen Energien in das elektronische Bremsvermögen über. Generell ist das nukleare Bremsvermögen eine wichtige Kenngröße, die eine qualitative Aussage über die Zerstäubungsausbeute bei unterschiedlichen Primärionen- und Probenparametern zulässt. Mit der Definition von Λ und F_D lässt sich die Zerstäubungsausbeute folgendermaßen formulieren:

$$Y_{lin} = 4.2 \text{ nm}^{-2} \cdot \frac{\alpha \cdot S_n(E)}{E_B} \quad (2.3)$$

Die Beschreibung von Sigmund [1969] führt jedoch bei sehr hohen und sehr niedrigen Energien zu keiner guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, so dass diese Formel durch Matsunami u. a. [1984] um zwei weitere Terme erweitert wurde. Zum einen wurde ein zusätzlicher Term anhand experimenteller Ergebnisse entwickelt, der bei sehr hohen Energien bzw. sehr leichten Teilchen das elektronische Bremsvermögen berücksichtigt. Ein weiterer Term berücksichtigt, dass der Sputterprozess ab einer sehr kleinen Energie E_{th} abbricht. Auch in der erweiterten Formel nach Matsunami u. a. [1984] hat das nukleare Bremsvermögen einen wesentlichen Einfluss auf die Zerstäubungsausbeute. Eine ausführliche Beschreibung des Einflusses des Bremsvermögens ist bei Heile [2011] zu finden und soll im Weiteren nur kurz zusammengefasst werden.

Die Betrachtung von Heile [2011] fokussiert sich auf den Energieeintrag der Primärionen, die auf die Oberfläche treffen. Dabei werden überwiegend die Primärionenparameter Masse und Energie, sowie der Einfluss der Festkörpereigenschaften Masse und Teilchendichte N betrachtet. Eine Erhöhung der Zerstäubungsausbeute kann durch eine oberflächennahe Deponierung der Energie, die mit der Eindringtiefe der Primärionen korreliert ist, erreicht werden. Das nukleare Bremsvermögen gibt, wie oben erwähnt, die Energie an, die auf einem Streckenstück an die Oberflächenatome abgegeben wird. Bei einem sehr großen Bremsvermögen wird demnach mehr Energie oberflächennah abgegeben, wodurch die Eindringtiefe sinkt. Generell ergibt sich für schwerere Primärionen ein größeres Bremsvermögen, wobei die Steigerung bei Massen zwischen 1 u und 100 u am größten ist, während sich bei Massen > 100 u nur noch ein geringer Einfluss ergibt.

Bei der Betrachtung unterschiedlicher Festkörpermaterialien muss berücksichtigt werden, dass hinsichtlich des Bremsvermögens die Teilchendichte eine wesentliche Rolle spielt. Diese kann je nach Festkörper selbst bei ähnlichen atomaren Massen sehr unterschiedlich ausfallen.

2.1.3 Thermal-Spike Mechanismus

Ist die Teilchendichte des Festkörpers und die Energie der Primärionen ausreichend hoch, ergibt sich der in Abbildung 2.5 dargestellte Thermal-Spike Mechanismus nach Sigmund u. Claussen [1981]. Der Mechanismus basiert darauf, dass die auf die Festkörperoberfläche aufgebrauchte Energiedichte so groß ist, dass Stöße nicht nur zwischen einem sich bewegenden und einem ruhenden Teilchen stattfinden, sondern sich in einem bestimmten Spikevolumen alle Teilchen in Bewegung befinden. Man geht bei der Betrachtung zunächst von einem senkrechten Einfall eines Primärions auf die Oberfläche und einem zylinderförmigen Spikevolumen aus, in dem die angeregten Teilchen eine hohe kinetische Energie besitzen, so dass sich das Spikevolumen auf bis zu 10^4 K erhitzen kann. Die Temperaturverteilung ist dabei durch eine Exponentialfunktion in Abhängigkeit vom Abstand r von der Hauptachse des Volumens und von der Zeit gegeben. Die größte Temperatur existiert im Bereich des Zentrums nahe der Hauptachse des Zylinders, um dann zum Rand hin abzufallen. Dabei kann sich die Energie innerhalb von 10^{-11} s auf weitere Atome verteilen bis die Grenzenergie E_B für die Desorption von Teilchen unterschritten wird und keine Desorption mehr stattfindet. Durch die hohen Temperaturen findet eine Art Verdampfung der Oberflächenteilchen statt, so dass es zu einem von der linearen Stoskaskade unterschiedlichen Desorptionprozess kommt.

Der Spike Mechanismus beschreibt überwiegend den Sputterprozess bei der Verwen-

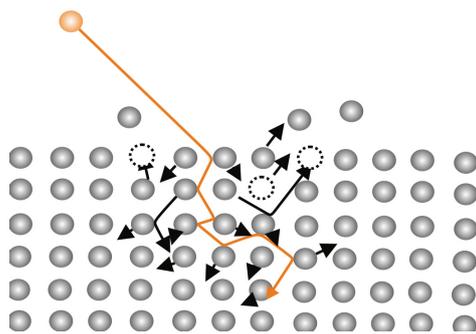


Abbildung 2.5: Spike Mechanismus: Die Energiedichte an der Oberfläche ist hoch genug, so dass der überwiegende Teil der Festkörperatome in Bewegung ist, was durch schwarze Pfeile angedeutet ist. Es entsteht ein lokal stark erhitztes Volumen, welches Probenmaterial verdampfen lässt.

dung polyatomarer Primärionen, da hierbei durch die große Anzahl auftreffender Atome große Energiedichten an der Oberfläche erzeugt werden können. Insbesondere konnte beim Beschuss mit polyatomaren Primärionen eine nichtlineare Steigerung der Anzahl zerstäubter Teilchen festgestellt werden [Blain u. a., 1989] [Benguerba u. a., 1991] [Nagy u. a., 2005] [Seah, 2007a], die mittels des Stoßkaskadenmodells

nicht beschrieben werden konnte. Eine Nichtlinearität der Zerstäubungsausbeute bei der Verwendung polyatomarer Primärionen kann aber über den Vergleich der Zerstäubungsausbeute bei n -komponentigen Primärionenclustern der Energie E mit der erreichbaren Ausbeute bei n atomaren Teilchen der Energie $\frac{E}{n}$ ausgedrückt werden:

$$Y_n(E) = n \cdot Y_{lin}\left(\frac{E}{n}\right) \quad \text{linear} \quad (2.4)$$

$$Y_n(E) > n \cdot Y_{lin}\left(\frac{E}{n}\right) \quad \text{nichtlinear} \quad (2.5)$$

Bouneau u. a. [2002] beschossen Gold- und Silbersubstrate mit unterschiedlich großen Au_n -Clustern, wobei n die Anzahl der Goldatome des Clusters angibt. Dabei konnte festgestellt werden, dass unter polyatomarem Beschuss die Zerstäubungsausbeute pro Atom des Primärions zu größeren Clustern hin sehr stark ansteigt. Benguerba u. a. [1991] bzw. Nagy u. a. [2005] konnten dies ebenfalls an einem Goldsubstrat, aber auch an molekularen Proben wie Phenylalanin, Irganox 1010 und Polysteren verifizieren. Die Ausbildung von Spikes bei der Verwendung von polyatomaren Primärionen kann über die Betrachtung der Energiedichte auf der Oberfläche des Festkörpers nach dem Auftreffen der Primärionen erklärt werden. Die Zerstäubung durch atomare Primärionen kann bei ausreichend niedrigen Primärionenströmen als Summe unabhängiger Einzelprozesse betrachtet werden. Dabei führt der Einschlag eines jeden Primärions zur Ausbildung einer separaten Stoßkaskade, die voneinander entkoppelt sind (s. Abb. 2.6 links) [Gillen u. Roberson, 1998]. Werden dagegen polyatomare Primärionen mit Energien im keV-Bereich verwendet, geht man vereinfacht davon aus, dass aufgrund der geringen Bindungsenergie der Clusteratome von einigen eV die Primärteilchen beim Auftreffen auf die Festkörperoberfläche in ihre Konstituenten zerfallen. Die Gesamtenergie E_{PI} des Clusters mit n -Konstituenten teilt sich dabei auf die einzelnen Atome des Clusters mit der Masse m_n und der Energie E_n auf [Gillen u. Roberson, 1998].

$$E_n = \frac{m_n}{M_{PI}} \cdot E \quad (2.6)$$

Demnach entspricht der Einschlag eines polyatomaren Primärions mit n Konstituenten auf der Oberfläche n nahe beieinander liegenden Einschlägen von Einzelatomen mit der jeweils verringerten Energie E_n der Clusteratome. Die Prozesse der n Atome können hierbei nicht als unabhängige Einzelprozesse beschrieben werden. Aufgrund der geringeren Energie erfolgt eine oberflächennahe Deponierung der Energie. Dabei kommt es durch eine zeitliche und örtliche Überlappung der Zerstäubungsprozesse zu einer lokal hohen Energiedichte und zur Ausbildung von thermischen Spikes [Appelhans u. Delmore, 1989]. Die quantitative Beschreibung der Ausbeute gesputterter Teilchen, die die experimentellen Ergebnisse weitgehend widerspiegeln, erfolgt

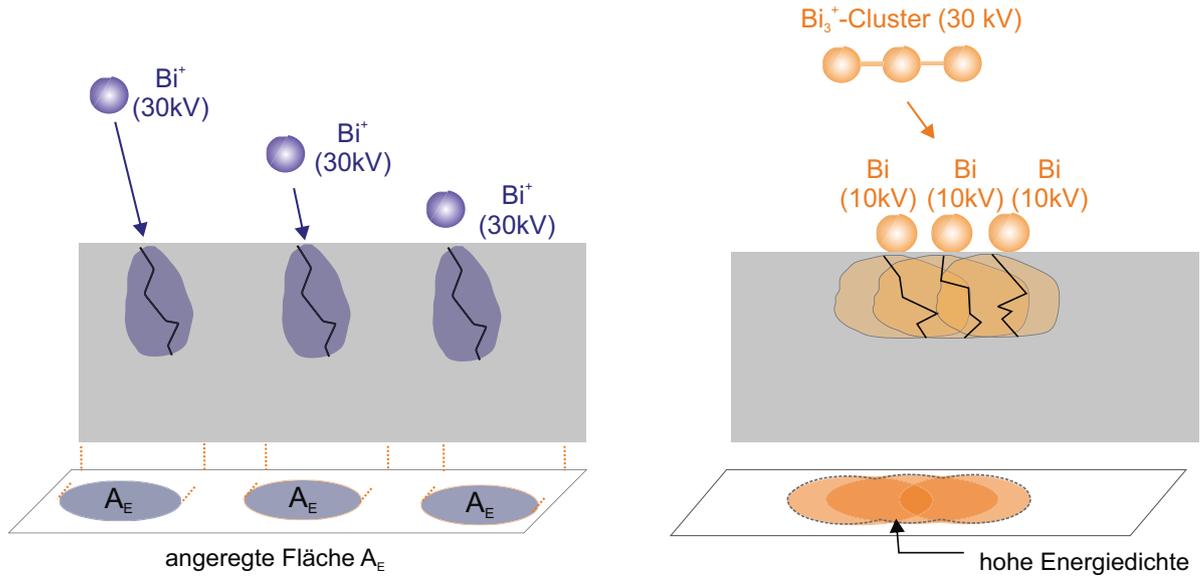


Abbildung 2.6: Betrachtung der Stoßkaskaden bei monoatomaren (links) und polyatomaren Primärionen (rechts). Bei geringen monoatomaren Primärionenströmen können die Stoßkaskaden als unabhängige Prozesse angesehen werden. Bei polyatomaren Primärionen erfolgt eine örtliche und zeitliche Überlappung der einzelnen Kaskaden, so dass örtlich eine hohe Energiedichte erreicht wird.

über die Erweiterung des Stoßkaskadenmodells. Dabei setzt sich die Zerstäubungsausbeute aus einem linearen, durch Y_l beschriebenen Anteil und einem weiteren thermischen, nichtlinearen Term Y_{th} zusammen. Nach Seah [2007a] ergibt sich

$$Y = Y_l + Y_{th} = Y_l [1 + 2,3 \cdot 10^{-5} N^2 \cdot g(\xi) Y_l] \quad (2.7)$$

Dabei ist $Y_l = n \cdot Y_{lin}$ die n -fache Zerstäubungsausbeute aus der Betrachtung der linearen Stoßkaskade. Mit $B = 2,3 \cdot 10^{-5} N^2$, die mit der Streuzentrendichte bzw. Teilchendichte N als eine Materialkonstante angesehen werden kann, ergibt sich:

$$Y = Y_l + B g(\xi) Y_l^2 \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{E_B}{k_B T} \quad (2.8)$$

Die Funktion $g(\xi)$ ist von der Temperatur abhängig und nimmt Werte zwischen 0 bei niedrigen Temperaturen und einem gegen 1 laufenden Wert bei sehr hohen Temperaturen an. E_B ist die Bindungsenergie der Oberflächenatome und k_B die Boltzmannkonstante. Für eine durchschnittliche Teilchendichte von 50 nm^{-3} ergibt sich für B ein Wert von $0,06 \text{ nm}^{-6}$ und damit für die Zerstäubungsausbeute Y :

$$Y = Y_l + 0,006 g(\xi) Y_l^2 \quad (2.9)$$

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die experimentellen Daten der erreichten

Yields¹ bei Untersuchungen an monoatomaren Substraten mit dem Spike Mechanismus von Sigmund u. Claussen [1981] korrelieren. Weiterhin ließ sich zeigen, dass die Verwendung von größeren Clustern mit einer hohen Anzahl an Konstituenten n zu einer Yieldsteigerung führt. Seah [2007b] fasst in einem Übersichtsartikel die Daten von Bouneau u. a. [2002], Thompson [1981] und Samartsev u. a. [2005] zusammen, die überwiegend Experimente an Gold und Silbersubstraten mit unterschiedlichen atomaren und polyatomaren Primärionen durchführten. Untersuchungen an molekularen Schichten wurden zusätzlich durch Benguerba u. a. [1991] und Nagy u. a. [2005] dargestellt, wobei wiederum nichtlineare Effekte und ein ansteigender Yield bei der Verwendung polyatomarer Primärionen gegenüber monoatomaren gezeigt werden konnten. Kersting u. a. [2004] untersuchten ebenfalls Submonolagen von Irganox 1010 mittels unterschiedlicher Primärionen (Ga^+ , Cs^+ , Au , SF_5^+ , Au_2^+ , Au_3^+ , C_{60}^+). Dabei zeigte sich auch hier eine steigender Yield des Molekülsignals mit der Masse bzw. Konstituentenzahl der Primärionen, wobei zwischen Ga^+ -Ionen und C_{60}^+ eine Steigerung von über 4-5 Dekaden festgestellt werden konnte.

Zusätzlich stellte sich heraus, dass neben der Yieldsteigerung eine Effizienzsteigerung² von fast drei Dekaden zwischen Ga^+ und C_{60}^+ erreicht werden kann.³

2.1.4 Energie- und Winkelverteilung desorbierter Sekundärteilchen

Bei der Zerstäubung der Sekundärteilchen erfolgt durch das Primärion bzw. durch die Recoilatome ein Energie- und Impulsübertrag auf die Teilchen der Oberfläche, so dass diese die Oberfläche in einem bestimmten Winkel mit einer gegebenen Energie verlassen. Je nachdem, ob es sich bei den Sekundärteilchen um Atome oder Moleküle handelt, ergeben sich unterschiedliche Energieverteilungen.

Bei atomaren Teilchen zeigte sich als gute Näherung eine Thompsonverteilung [Thompson, 1987] durch den Ausdruck:

$$\frac{dN}{dE} = \frac{2 \cdot E_B \cdot E}{(E + E_B)^3} \quad (2.10)$$

Ist die eingebrachte Energie viel größer als die Bindungsenergie ($E \gg E_B$) ergibt sich eine für atomare Teilchen typische $\frac{1}{E^2}$ Abhängigkeit. Das Maximum dieser Verteilung liegt bei der halben Bindungsenergie und ergibt die in Abbildung 2.7

¹ Der Yield bezeichnet nicht die Zerstäubungsausbeute sondern die Anzahl detektierter Teilchen pro aufgebrachtem Primärion.

² Die Effizienz ist hierbei über den erreichbaren Yield zur Größe der geschädigten Fläche definiert.

³ Bei der Betrachtung detektierter Teilchen ist zu berücksichtigen, dass eine Yieldsteigerung nicht nur aus der Steigerung der Sputterausbeute resultiert. Eine Steigerung des gesamten Yields kann ebenfalls durch eine erhöhte Ionisierungswahrscheinlichkeit erfolgen, wobei dies Gegenstand der Forschung und noch nicht ausreichend untersucht worden ist.

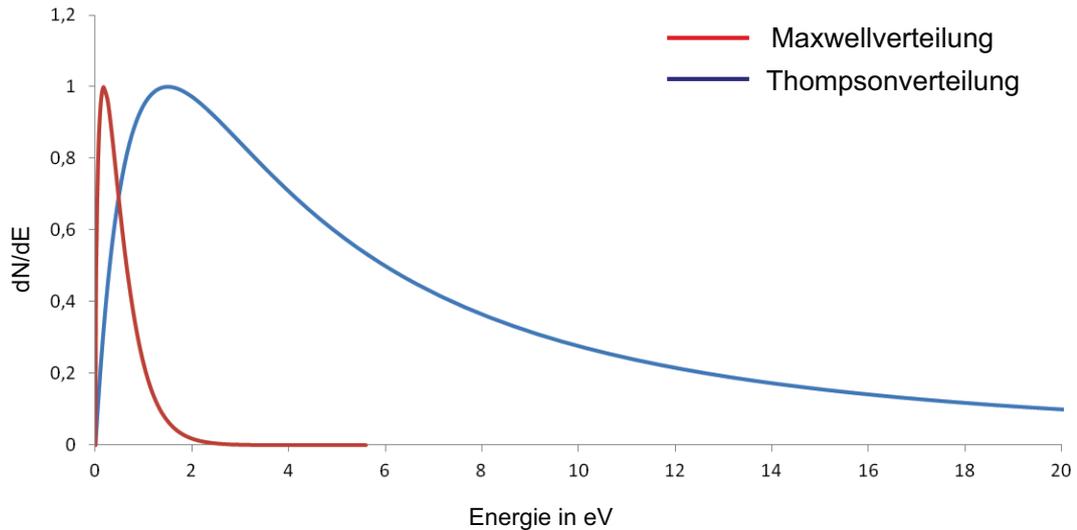


Abbildung 2.7: Energieverteilung nach Thompson (blau) mit $E_B = 3$ eV und nach Maxwell (rot) mit $E_M = 0.5$ eV.

dargestellte blaue Kurve für das Element Silber. Eine Übersicht der Bindungsenergie für verschiedene monoatomare Substrate ist bei [Rinnen, 2009] zu finden.

Die Energieverteilung molekularer Substanzen kann durch eine Maxwell-Boltzmannverteilung [Schnieders, 1999]

$$\frac{dN}{dE} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \cdot \frac{E}{E_M^3} \cdot e^{-\frac{E}{E_M}} \quad (2.11)$$

beschrieben werden. Dabei ist E_M ein Verteilungsparameter, der in der Laser-SNMS nach dem Prinzip von Möllers [1996] experimentell bestimmt werden kann. E_M besitzt dabei die Einheit der Energie und nimmt überwiegend Werte zwischen 0 eV und 1 eV an. Ein Beispiel einer Maxwell-Boltzmannverteilung ist in Abbildung 2.7 mit $E_M = 0,5$ dargestellt. Dabei ergibt sich analog zur Thompsonverteilung das Maximum bei der Hälfte des Energiewertes von E_M . Der Vergleich der beiden Verteilungen zeigt, dass zu höheren Energien die Maxwellverteilung steiler abfällt als die Thompsonverteilung. Eine Erklärung hierfür ergibt sich unter Berücksichtigung der Fragmentierung bei hohen Werten für die übertragenen Energien. Hohe Energien führen bei Molekülen überwiegend zu Fragmentierungen, so dass diese Teilchen nicht mehr zur Anzahl des gesamten Moleküls gezählt werden. Es kommt zu einem stärkeren Abfall der Intensität.

Neben der Energieverteilung ergibt sich zusätzlich eine Winkelverteilung der Sekundärteilchen. Durch den Zerstäubungsprozess werden diese in alle Raumrichtungen oberhalb der Probenoberfläche emittiert. Bei senkrechtem Einfall der Primärionen ergibt sich dabei nach Dennis u. Macdonald [1973] eine Verteilung in Abhängigkeit des Winkels ϕ zur Oberflächennormalen zu

$$\frac{dN}{d\Omega} \sim \frac{\cos\phi}{\pi} \quad (2.12)$$

Bei der Betrachtung eines zusätzlichen Einfallswinkels θ der Primärionen zur Oberflächennormalen, muss der obere Term erweitert werden und lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{dN}{d\Omega} \sim \frac{\cos\phi}{\pi} \cdot \frac{1 - \lambda \cdot \cos\alpha}{\cos\theta \cdot (1 - \lambda)} \quad (2.13)$$

Dabei ist λ ein zusätzlicher Verteilungsparameter, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Zusätzlich berücksichtigt α den Winkel zwischen der Richtung des Primärions und der Richtung des desorbierten Teilchens.

2.1.5 Fragmentierung molekularer Substanzen durch den Zerstäubungsprozess

Im Allgemeinen kommt es bei der Zerstäubung molekularer Proben aufgrund des Energieübertrags auf die Oberflächenteilchen neben der Desorption des intakten Moleküls zur Bildung von sogenannten Sputterfragmenten. In der Darstellung des Precursor Modells [Benninghoven, 1981] [Benninghoven, 1983] zur Beschreibung der Ionisierung von Sekundärteilchen wird die Fragmentierung von Molekülen beschrieben. Dabei wird die durch das Primärion auf die Oberfläche übertragene Energie in Abhängigkeit des Abstandes r vom Einschlagsort betrachtet. Abbildung 2.8 zeigt schematisch die Verteilung der Energie in Abhängigkeit des Abstandes r vom Zentrum der Stoßkaskade. Auf der Oberfläche existieren drei unterschiedliche Bereiche, aus denen intakte Moleküle, Fragmente oder keine Teilchen emittiert werden. Die jeweiligen Bereiche ergeben sich durch die Kreuzungspunkte der auf die Oberfläche übertragenen Energie mit der Bindungsenergie E_B im Abstand r_B sowie der Fragmentierungsenergie E_F im Abstand r_F und lassen sich wie folgt einteilen:

- $0 \leq r \leq r_F$, $E(r) > E_F$ Fragmente
- $r_F < r < r_B$, $E_B < E(r) < E_F$ intakte Moleküle
- $r > r_B$, $E(r) < E_B$ keine Emission

Der innere Bereich stellt die Fläche dar, aus der Fragmente stammen, da die übertragene Energie größer als die Fragmentierungsenergie ist. Dabei ist der vorrangige Prozess der *Single-Knock-On Mechanismus*, durch den direkt vom Primärion getroffene Teilchen eine sehr hohe Energie und Geschwindigkeit erhalten. Aus dem angrenzenden Bereich erfolgt die Emission von intakten Molekülen, die überwiegend nach dem

Prinzip der Stoßkaskade emittiert werden. Die übertragene Energie in diesem Bereich ist kleiner als die Fragmentierungsenergie E_F aber größer als die Bindungsenergie E_B . Im Abstand $r > r_B$ erfolgt keine Emission der Teilchen, da die übertragene Energie unter der Bindungsenergie liegt. Um die Fragmentierung quantitativ festzuhalten,

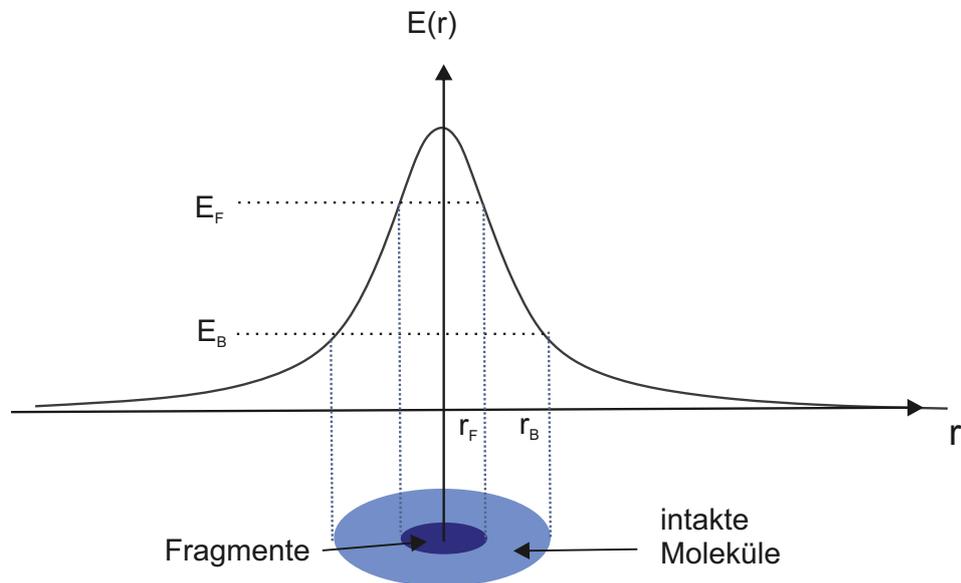


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Energieverteilung auf der Oberfläche zur Erläuterung der Fragmentierung molekularer Substanzen nach Benninghoven [1983]. r_F begrenzt den Bereich, aus dem überwiegend Fragmente stammen, und r_B den Bereich, aus dem intakte Moleküle desorbiert werden können.

definieren Kersting u. a. [2004] den Fragmentierungsgrad F über das Verhältnis aus der Summe der Yields aller Fragmente und dem Yield $Y(M^+)$ des Gesamtmoleküls.

$$F = \frac{\sum Y(F_n^+)}{Y(M^+)} \quad (2.14)$$

Die Fragmentierung eines Moleküls durch den Zerstäubungsprozess besitzt eine Abhängigkeit von der verwendeten Art und Energie der Primärteilchen. Kersting u. a. [2004] zeigten dies anhand des Moleküls Irganox 1010 unter der Verwendung unterschiedlichster Primärionenarten bei Energien im Bereich zwischen 4 keV und 25 keV. Mit zunehmender Masse der Primärionen zeigte sich eine Verminderung des Fragmentierungsgrades von Gallium- zu Gold-Primärionen um fast eine Dekade. Unter Verwendung von polyatomaren Au_3^+ -Primärionen ergab sich gegenüber Ga^+ -Ionen eine Reduzierung um mehr als 1,5 Dekaden.

2.1.6 Intrinsische Ionisierung

Der durch den Sputterprozess erzeugte Teilchenfluss besteht neben einem großen Anteil an neutralen Teilchen zusätzlich aus einem entsprechend geringen Anteil an

geladenen Teilchen. Geladene Teilchen werden im Allgemeinen als intrinsisch ionisiert bezeichnet. Der Anteil ionisierter Teilchen ist dabei stark von der zu untersuchenden Substanz sowie der chemischen Umgebung abhängig. Je nach Proben-substanz bzw. Probenbehandlung bspw. durch Sauerstoff-Flooding [Benninghoven, 1975] oder durch Ausnutzen eines Kationisierungseffektes [Wehbe u. a., 2008b] [Wehbe u. a., 2008a] ergeben sich dabei Unterschiede in der Sekundärionenausbeute von bis zu einigen Dekaden. Selbst bei der Betrachtung derselben Substanz ergeben sich bei unterschiedlichen chemischen Umgebungen Intensitätsunterschiede, was als Matrixeffekt bekannt ist. Ein extremer Matrixeffekt führt dazu, dass eine quantitative Aussage über die chemische Zusammensetzung der Probe nicht möglich ist.

Die Beschreibung der intrinsischen Ionisierung kann nicht in einem einheitlichen Modell angegeben werden und ist weiterhin Gegenstand der Forschung. Vielmehr existieren zur Erklärung unterschiedlichste Ansätze, die sich jeweils auf eine Substanzklasse beschränken und nur in gewissen Grenzen eine ausreichende Erklärung der Effekte liefern.

Da in dieser Arbeit zum einen überwiegend Probensysteme mit nur einer Matrix verwendet und zum anderen neutral emittierte Moleküle, bei denen der Matrixeffekt sehr vermindert auftritt, nachgewiesen werden, soll hier nicht genauer auf die intrinsischen Ionisierungsmodelle eingegangen werden. Eine genaue Beschreibung ist jedoch bei Hagenhoff [1994] und Pachuta u. Cooks [1987] zu finden.

2.2 Photoionisierungsprozesse zerstäubter Neutralteilchen

Ein wichtiger Prozess in der Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie ist die Nachionisierung zerstäubter neutraler Sekundärteilchen. Dabei kann je nach Art der Ionisierung und des untersuchten Probensystems Einfluss auf die zu erreichende Ausbeute nachionisierter Teilchen genommen werden. Bei der Nachionisierung von Molekülen kann zusätzlich über laserspezifische Parameter wie die Wellenlänge und Bestrahlungsstärke Einfluss auf den Grad der photonen-induzierten Fragmentierung genommen werden.

Durch die Entwicklung von gepulst betriebenen Hochleistungslasern mit Pulslängen im Bereich von Nano- bis zu einigen Pikosekunden können Leistungsdichten bis zu 10^{15} W/cm^2 erreicht werden, wodurch im Fall von atomaren Probensystemen der Ionisierungsprozess gesättigt werden kann und nahezu alle im Ionisierungsvolumen befindlichen Teilchen ionisiert werden.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Wellenlängen im VUV-, UV-, infraroten und sichtbaren Bereich bzw. durch unterschiedliche Bestrahlungsstärken ergeben sich unterschiedliche Mechanismen, die zur Ionisierung der Teilchen führen. Eine Übersicht möglicher Ionisierungsmechanismen zeigt Abbildung 2.9. Dabei unter-

scheidet man resonante und nichtresonante Nachionisierung, die überwiegend bei einer Bestrahlungsstärke bis 10^{13} W/cm^2 auftreten und mittels Laserpulsbreiten im ns-Bereich erreicht werden können [Wucher, 1995]. Zu den nichtresonanten Prozessen gehört zum einen die Einphotonenionisierung (SPI⁴) und zum anderen die nichtresonante Multiphotonenionisierung (NRMPI⁵). Die resonanten Prozesse werden als resonante Multiphotonenionisierung (RMPI⁶) bezeichnet. Bei Bestrahlungsstärken über

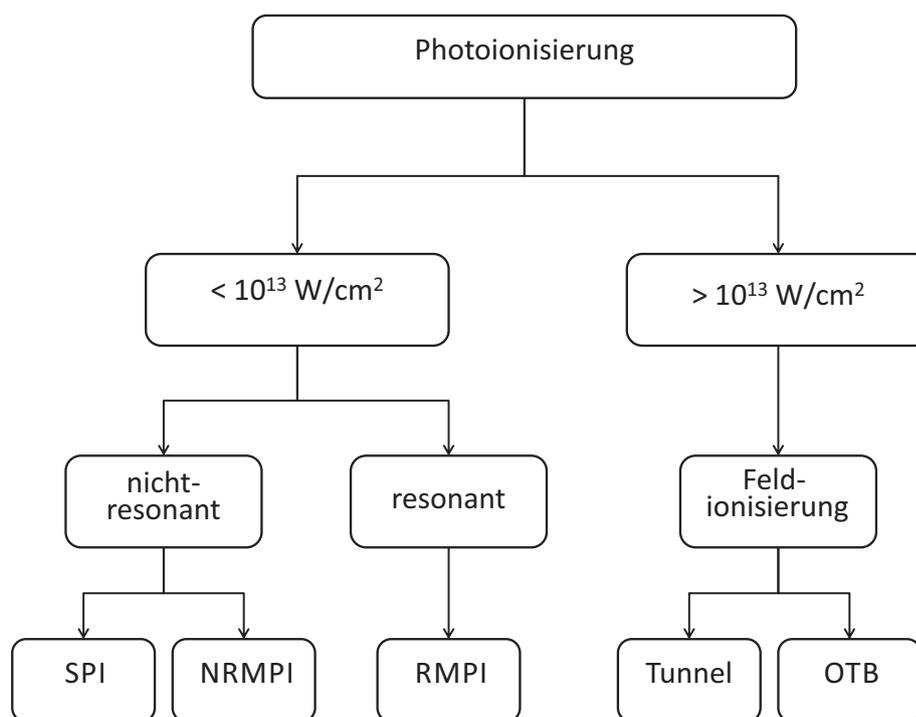


Abbildung 2.9: Übersicht über die Ionisierungsmechanismen in der Laser-SNMS.

10^{13} W/cm^2 , die mittels Laserpulslängen von einigen Femtosekunden erreicht werden können, entsteht ein Übergang zu einem weiteren Mechanismus, der Feldionisierung [Ilkov u. a., 1992] [Posthumus, 2004]. Diese lässt sich je nach verwendeter Bestrahlungsstärke in den Prozess der Tunnelionisierung und der *Over-The-Barrier*-Ionisierung (OTB) unterteilen. Im Folgenden soll auf die einzelnen Ionisierungsmechanismen genauer eingegangen werden, wobei sich die theoretischen Betrachtungen zunächst auf die Ionisierung von Atomen beziehen. Aufgrund der Komplexität der Elektronenstruktur von Molekülen wird die Photoionisierung von organischen Molekülen in einem weiteren Abschnitt genauer betrachtet.

⁴ Single-Photon-Ionization

⁵ Non-Resonant-Multi-Photon-Ionization

⁶ Resonant-Multi-Photon-Ionization

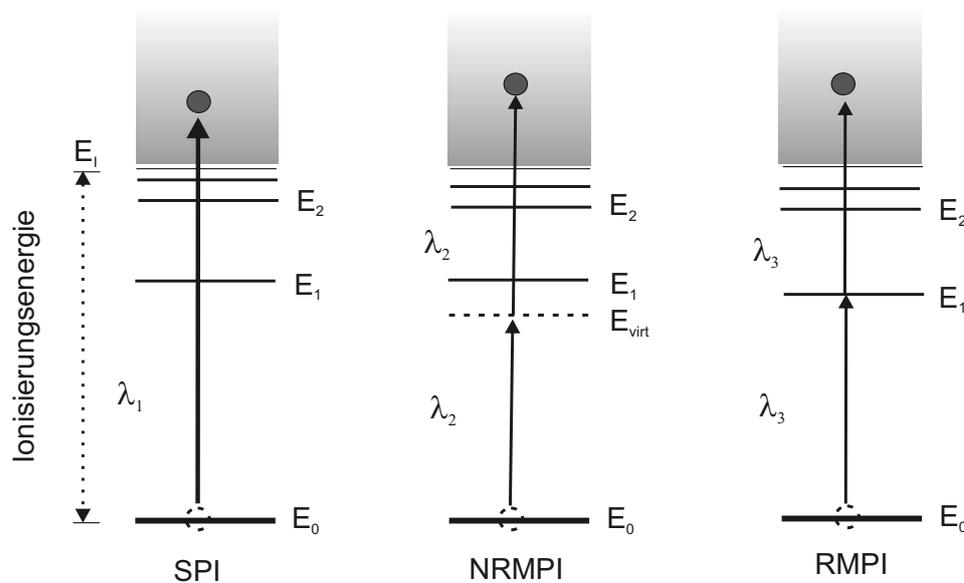


Abbildung 2.10: Übersicht über die nichtresonanten und resonanten Ionisierungsmechanismen in der Laser-SNMS. Zu jedem Prozess sind schematisch der Grundzustand des Atoms und seiner äußersten Valenzelektronen aufgetragen. Zusätzlich sind energetisch höher liegende Zwischenzustände des Atoms und das Ionisierungskontinuum dargestellt.

2.2.1 Nichtresonante Photoionisierung

Die nichtresonante Nachionisierung stellt ein nicht selektives Verfahren dar, bei dem keine reellen Eigenzustände des Atoms besetzt werden. Eine Nichtselektivität bedeutet dabei, dass die Wellenlängen des Lasers nicht auf die Eigenzustände des Atoms abgestimmt sind. Dies hat den Vorteil, dass die Ionisierung unabhängig von der Art der Sekundärteilchen und deren elektronischer Struktur ist. Daher eignet sich ein nichtresonantes Verfahren zu Übersichtsanalysen und zur Bestimmung der Zusammensetzung der untersuchten Probe. Zu den nichtresonanten Verfahren gehört, wie oben erwähnt, die SPI und die NRMPI.

2.2.1.1 Einphotonenionisierung

Der zunächst einfachste Weg der Ionisierung ist die Einphotonenionisierung (SPI), bei der die Energieaufnahme des Elektrons aus dem Grundzustand über die Absorption eines Photons ausreicht, um das Atom zu ionisieren (s. Abb. 2.10 links). Die SPI ist dabei ein nichtresonanter, nicht selektiver Prozess, da zwischenzeitlich keine elektronischen Eigenzustände des Atoms besetzt werden. Demnach ist dieser Prozess nicht spezifisch auf die Elektronenstruktur eines Atoms abgestimmt, sondern eignet sich für die gleichzeitige Ionisierung unterschiedlicher Teilchen.

Für die Einphotonenionisierung von Atomen, deren Ionisierungsenergien im Bereich zwischen 5-12 eV [Fartmann, 2004] liegen, ist eine ausreichend niedrige Wellenlänge im UV- und VUV-Bereich zwischen 100 nm - 250 nm nötig. Zusätzlich müssen, um

eine hohe Empfindlichkeit des Prozesses und ein gesättigtes Signal zu erreichen, Bestrahlungsstärken im Bereich von 10^7 W/cm^2 erzeugt werden [Dambach, 2009]. Dies ist durch die Verwendung von Excimer-Lasern gewährleistet, die durch ihre spezifischen Gasfüllungen mit ArF bzw. F_2 bei einer Wellenlänge von 193 nm (6,4 eV) und 157 nm (7,9 eV) emittieren. Dabei können mittels der 193 nm Strahlung etwa ein Drittel und mit 157 nm zwei Drittel der Atome des Periodensystems mittels eines Einphotonenprozesses ionisiert werden [Fartmann, 2004] [Dambach, 2009].

Die SPI zeichnet sich gegenüber der MPI, bei der zur Ionisierung mehrere Photonen absorbiert werden müssen, durch eine erhöhte Ionisierungswahrscheinlichkeit bei gleicher eingesetzter Bestrahlungsstärke aus. Eine wichtige Größe ist dabei der Ionisierungswirkungsquerschnitt σ , welcher die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs eines Atoms von einem Zustand in einen anderen angibt. Eine weitere wichtige Größe stellt die Photonenflussdichte I dar, die die Energie der Laserstrahlung pro Zeit und eingestrahelter Fläche beschreibt.

Einphotonenprozesse können mittels Ratengleichungen quantitativ beschrieben werden, wobei man die Änderung der Besetzungsdichten der im Grundzustand befindlichen Teilchen während der Wechselwirkung mit dem Laserfeld betrachtet. Durch Lösen der durch die Ratengleichung aufgestellten Differentialgleichung ergibt sich ein Ausdruck für die Ionisierungswahrscheinlichkeit.

$$\alpha = \frac{N_{(t=t_p)}^+}{N_0(t=0)} = 1 - e^{-\sigma^{0+} I t_p} \quad (2.15)$$

σ^{0+} beschreibt dabei den Ionisierungswirkungsquerschnitt des Übergangs vom Grundzustand in einen ionisierten Zustand und I die Photonenflussdichte [Wucher, 1995] [Terhorst, 1994]. Für eine Sättigung des Signals ist nach Formel 2.15 bei gegebenem Wirkungsquerschnitt, der für Einphotonenprozesse im Bereich von 10^{-18} W/cm^2 liegt, eine Bestrahlungsstärke von etwa 10^7 W/cm^2 nötig [Becker, 1991].

2.2.1.2 Nichtresonante Multiphotonenionisierung

Liegt die Energie eines Photons unter der Ionisierungsenergie der zu ionisierenden Atome, kann ein Valenzelektron mittels einer mehrfachen Aufnahme von Photonen genügend Energie absorbieren, um das Atom zu verlassen. Dieser Vorgang kann dabei resonant über elektronische Eigenzustände erfolgen oder nichtresonant über sogenannte virtuelle Zustände.

Bei der NRMPI erfolgt aus dem Grundzustand des Atoms zunächst die Absorption eines Photons, dessen Energie E_{ph} kleiner als die Ionisierungsenergie E_I ist (s. Abb. 2.10 Mitte). Die Anregung führt dabei zu einer kurzzeitigen Besetzung eines virtuellen Zustandes, welcher durch eine gestrichelte Linie dargestellt ist. Virtuelle Zustände zeichnen sich durch eine sehr kurze Lebensdauer von etwa $\tau = 10^{-15} \text{ s}$

aus und können durch die Heisenberg'sche Energie-Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta \tau = \hbar$ beschrieben werden [Möllers, 1996]. ΔE beschreibt hierbei die Energiedifferenz zwischen dem virtuellen und dem nächsten reellen elektronischen Eigenzustand und legt damit die Lebensdauer des angeregten virtuellen Zustandes fest. Durch Relaxationsprozesse erfolgt nach dieser Zeit ein Übergang des Atoms in den Grundzustand. Um eine Ionisierung des Atoms zu erreichen, muss daher innerhalb der Lebensdauer des virtuellen Zustandes ein weiteres Photon absorbiert werden, was aufgrund des geringen Wirkungsquerschnittes dieser Übergänge nur mittels sehr hoher Laserleistungsdichten bzw. Bestrahlungsstärken erreicht werden kann.

Eine quantitative Beschreibung erfolgt ähnlich der Beschreibung der Einphotonenionisierung über eine Rategleichung. Grundlage der Betrachtung ist auch hier die Bevölkerung des geladenen Zustands der Teilchen und die gleichzeitige Endvölkerung des Grundzustands. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\alpha = \frac{N_{(t=t_p)}^+}{N_{0(t=0)}} = 1 - e^{-\sigma_n^+ I^n t_p} \quad (2.16)$$

mit dem generalisierten Wirkungsquerschnitt σ_n^+ , der sich aus der Multiplikation der Wirkungsquerschnitte und der Lebensdauer τ der jeweiligen beteiligten Übergänge ergibt, der Photonenflussdichte I , der Anzahl n für den Ionisierungsschritt benötigten Photonen und der Laserpulslänge t_p [Terhorst, 1994].

Da die NRMPI ein nichtresonantes Verfahren ist, mit der sich unterschiedliche Arten von Atomen gleichzeitig nachweisen lassen können, ist eine Sättigung des Ionisierungsprozesses aller Spezies, die sich im Ionisierungsvolumen befinden, für quantitative Aussagen wichtig. Eine Sättigung des Prozesses erfolgt dabei aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten in ein virtuelles Niveau nur über eine ausreichend hohe Bestrahlungsstärke von etwa 10^{10} W/cm^2 [Becker, 1991] [Wucher, 1995]. Um solche Bestrahlungsstärken zu erreichen, ist üblicherweise eine ausreichende Fokussierung des Laserstrahls nötig. Dabei können auch bei einer gesättigten Ionisierung die Ausbeuten unterschiedlicher Spezies variieren. Grund dafür sind auftretende Fehler der Fokussierung durch Linsenfehler. Dabei kommt es zu keiner homogenen Verteilung der Energie im Profil des Fokus, sondern zu einer Gaussverteilung, so dass die Energie zum Rand hin abnimmt. Dies führt bei unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten von Atomen zu unterschiedlichen Ionisierungsvolumina der jeweiligen Spezies. Nur durch die Verwendung von relativen Empfindlichkeitsfaktoren kann ein solcher Effekt ausgeglichen werden und ermöglicht eine Quantifizierung der in der Probe enthaltenen Substanzen [Arlinghaus u. a., 1990].

2.2.2 Resonante Multiphotonenionisierung

Bei der resonanten Multiphotonenionisierung (RMPI) erfolgt die Ionisierung über die Absorption mehrerer Photonen unter Anregung reeller Eigenzustände des Atoms. Dabei ist die Energie der Photonen auf die Energiedifferenz der einzelnen Übergänge im Atom abgestimmt, so dass dieser Prozess als resonante Ionisierung bezeichnet wird. Abbildung 2.10 (rechts) zeigt dabei exemplarisch ein Ionisierungsschema der resonanten Multiphotonenionisierung. Dabei wird zum einen zwischen der verwendeten Anzahl an Photonen unterschieden und zum anderen, ob eine Wellenlänge (Einfarbenprozess) oder ob unterschiedliche Wellenlängen (Mehrfarbenprozess) zur Anregung der Übergänge verwendet wurden. Dargestellt ist eine resonante Einfarbenionisierung. Aus dem Grundzustand E_0 wird ein Photon mit der Wellenlänge λ_3 vom Atom absorbiert, so dass ein reeller Eigenzustand des Systems besetzt wird. Da es sich um einen Eigenzustand des Atoms handelt, sind die Wirkungsquerschnitte σ_{res} gegenüber der nichtresonanten Ionisierung um fünf bis sechs Dekaden höher und liegen in Bereichen um 10^{-11} - 10^{-13} cm² [Letokhov, 1987]. Die Lebensdauern dieser Zustände liegen bei etwa 10^{-8} - 10^{-6} s [Terhorst, 1994], so dass innerhalb dieser Zeitspanne die Absorption eines weiteren Photons erfolgen muss. Die Absorption eines weiteren Photons führt bei der 1+1 -RMPI zur Ionisierung des Atoms. Der letzte Anregungsschritt in das Ionisierungskontinuum kann dabei nichtresonant erfolgen oder resonant über die Besetzung eines Autoionisierungszustandes. Bei einem nichtresonanten Übergang ist zu berücksichtigen, dass sich der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozess erheblich verringert und damit die Effizienz der Ionisierung beeinträchtigt wird.

Durch die hohen Wirkungsquerschnitte der resonanten Übergänge [Letokhov, 1987] ergibt sich bspw. für das Element Eisen eine Sättigung der Ionisierung schon bei Bestrahlungsstärken von 10^6 W/cm² [Wucher, 2001]. Demzufolge ist bei der resonanten Nachionisierung im Allgemeinen die Bestrahlungsstärke des kollimierten Strahls für eine Sättigung ausreichend und eine Fokussierung nicht erforderlich. Dadurch ergibt sich ein gegenüber der NRMPI größeres Ionisierungsvolumen und dadurch eine erhöhte Nachweiswahrscheinlichkeit der gesputterten neutralen Sekundärteilchen. Ist der letzte Schritt jedoch ein nicht-resonanter Übergang, müssen für eine Sättigung höhere Bestrahlungsstärken verwendet werden.

2.2.3 Feldionisierung

Die oben beschriebenen Prozesse der SPI und MPI entstehen bei Bestrahlungsstärken von $<10^{13}$ W/cm², wobei das elektromagnetische Feld als kleine Störung angesehen werden kann und der Prozess über störungstheoretische Berechnungen der generalisierten Wirkungsquerschnitte erfolgt [Posthumus, 2004] [Ilkov u. a., 1992]. Bei der Verwendung von Bestrahlungsstärken im so genannten High-Intensity-Regime im Be-

reich von $10^{13} - 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ist dagegen die elektromagnetische Feldstärke so groß, dass die Störungstheorie nicht mehr anwendbar ist. Der Mechanismus der Ionisierung bei derartig hohen Bestrahlungsstärken kann über die Feldionisierung beschrieben werden, zu der der Ionisierungsmechanismus der Tunnelionisierung und der Over-the-Barrier-Ionisierung (OTB) gehört. Dabei existiert keine scharfe Abgrenzung zwischen der Multiphotonenionisierung bei geringeren Bestrahlungsstärken und der Feldionisierung bei hohen Bestrahlungsstärken. Vielmehr existiert ein Übergang, in dem beide Prozesse auftreten, wobei je nach verwendeter Bestrahlungsstärke der eine Prozess stärker ausgeprägt ist als der andere. Eine Charakterisierung der unterschiedlichen Mechanismen ist über den Keldyshparameter γ gegeben durch [Posthumus, 2004] [Ilkov u. a., 1992] [Sohn, 2011]:

$$\gamma \approx 2,31 \times 10^9 \sqrt{\frac{E_I}{I}} \quad \gamma = \begin{cases} \gg 1 & < 10^{13} \text{ W/cm}^2 & \text{MPI} \\ < 1 & 10^{13} - 10^{15} \text{ W/cm}^2 & \text{Tunnel} \\ \ll 1 & > 10^{15} \text{ W/cm}^2 & \text{OTB} \end{cases} \quad (2.17)$$

wobei I die Bestrahlungsstärke in W/cm^2 und E_I die Ionisierungsenergie bedeutet.

2.2.3.1 Tunnelionisierung

Bei der Verwendung von hohen Bestrahlungsstärken im Bereich von $10^{13} - 10^{15} \text{ W/cm}^2$, ist die im Feld befindliche Energie so hoch, dass sie im Bereich der atomaren Potentiale liegt [Ammosov u. a., 1986]. Durch die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes des Lasers mit dem Coulomb-Potential des zu ionisierenden Teilchens ergibt sich eine kurzzeitige Veränderung der Potentialverläufe derart, dass eine Potentialbarriere entsteht (s. Abb. 2.11 links). Dabei besteht für die

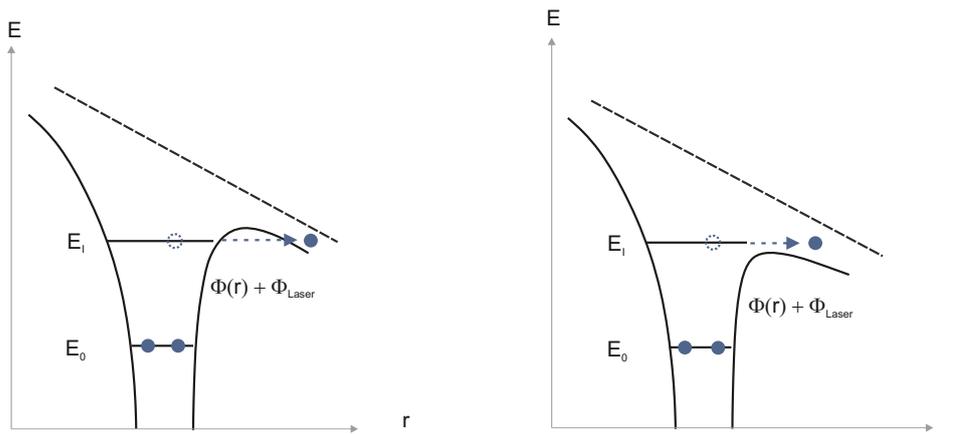


Abbildung 2.11: Mechanismen der Feldionisierung: Tunnelionisierung (links): Durch das Laserfeld erfolgt eine Verzerrung des Coulombpotentials $\phi(r)$. Valenzelektronen können die entstehende Potentialbarriere durch Tunnelprozesse überwinden. Over-the-Barrier-Ionisierung (rechts): das Coulombfeld wird derart verzerrt, dass Valenzelektronen sich nicht mehr in einem gebundenen Zustand befinden.

Valenzelektronen die Möglichkeit, diese Barriere mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch einen Tunnelprozess zu überwinden und somit den gebundenen Zustand zu verlassen.

2.2.3.2 Over-The-Barrier-Ionisierung

Bei der *Over-The-Barrier-Ionisierung* erfolgt die Ionisierung des Atoms durch eine extreme Veränderung des Potentials in der Weise, dass keine Potentialbarriere für die Valenzelektronen mehr existiert, sondern diese sich durch die Veränderung des Feldes in einem ungebundenen Zustand befinden (s. Abb. 2.11 rechts). Dadurch wird das Teilchen sofort ionisiert. Dieser Prozess entsteht nur bei sehr hohen Bestrahlungsstärken von $> 10^{15} \text{ W/cm}^2$, bei denen ein Keldysh-Wert von $\ll 1$ entsteht [Sohn, 2011] [Ammosov u. a., 1986].

2.3 Photoionisierung organischer Moleküle

Die Nachionisierung organischer Moleküle mittels Laserstrahlung kann, vergleichbar mit der Ionisierung von Atomen, je nach eingesetzter Photonenenergie nach den oben genannten Mechanismen auf einem nichtresonanten Weg als Einphotonen- oder Multiphotonenprozess erfolgen, aber auch durch eine resonante Anregung über Eigenzustände des Moleküls. Im Gegensatz zu Atomen besitzen Moleküle jedoch keine scharf abgegrenzten Energiezustände. Neben den elektronischen Zuständen ergeben sich bei Molekülen zusätzliche vibronische und rotatorische Zustände, die zusätzlich bei der Absorption von Photonen berücksichtigt werden müssen. Die Molekülniveaus sind demnach, anders als die Atomniveaus, energetisch als Energiebanden mit zusätzlicher Feinstruktur zu verstehen. Bei der Verwendung von Wellenlängen im UV-Bereich haben die Anregungsprozesse aufgrund der hohen Photonenenergie und der zunehmenden Überlappung von Energiezuständen bei höheren Energien demnach auch bei festen, nicht auf einen Übergang eingestellten Wellenlängen zunehmend resonanten Charakter [Vering, 2008].

Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass sich die gesputterten Teilchen durch den Desorptionsprozess überwiegend in hoch angeregten Schwingungsniveaus des Grundzustandes befinden. Dadurch verbreitert sich zusätzlich der Übergang zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. Untersuchungen von Weinkauff u. a. [1994] an ungekühltem sowie durch Expansion in einem Argongas gekühltem Benzol ergaben, dass eine Selektivität der Ionisierung bei Molekülen im gekühlten Zustand existiert. Diese ist im angeregten Zustand ($T \sim 300 \text{ K}$) erheblich verringert. Dadurch ergeben sich auch bei der Verwendung einer nichtresonanten

Wellenlänge resonante Übergänge.

Die Ionisierung von Molekülen erfolgt nach denselben Prinzipien wie bei der Atomionisierung über Ein- oder Multiphotonionisierung mit dem Zusatz, dass dissoziierende Zustände angeregt werden können, die zur Fragmentierung des Moleküls führen und bestimmte Verlustkanäle beschreiben. Da sich die in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen auf 193nm (6,4eV) und 157nm (7,9eV) beschränken und die Ionisierungsenergien von organischen Molekülen im Bereich von 7-13eV [Möllers, 1996] liegen, handelt es sich bei 193nm überwiegend um eine Zweiphotonenionisierung, während bei 157nm zusätzlich die Möglichkeit eines Einphotonenprozesses besteht.

Abbildung 2.12 zeigt schematisch die bei der SPI und Zweiphotonen-RMPI wichtigen auftretenden Prozesse. Für die Ionisierung ist zunächst die Absorption von Photonen wichtig. Bei der SPI führt die Absorption eines Photons zur Ionisierung des

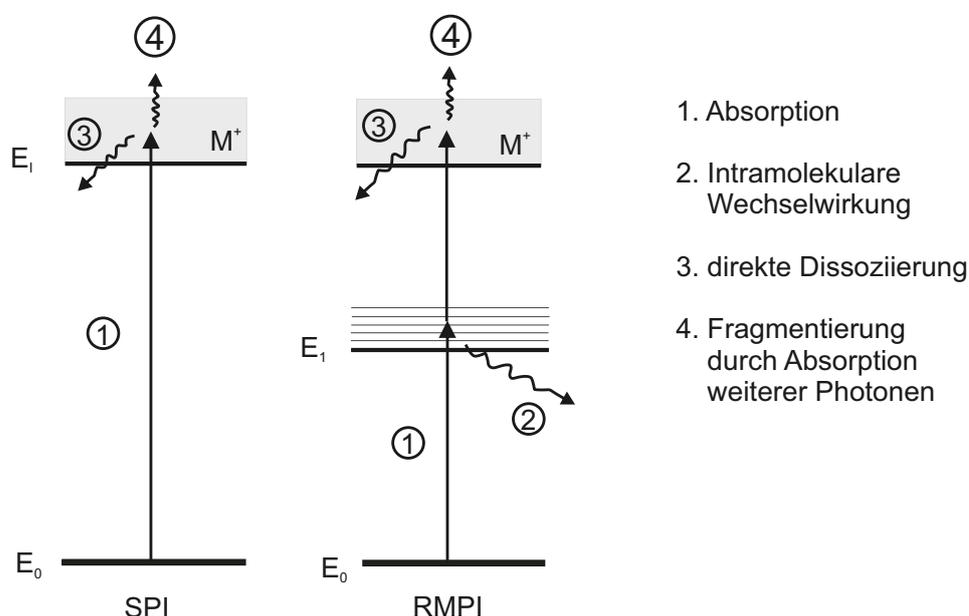


Abbildung 2.12: Darstellung der SPI und RMPI organischer Moleküle. Prozesse, die in Konkurrenz zur Ionisierung stehen, sind in sogenannten Verlustkanälen festgehalten (gewellte Pfeile).

Moleküls, bei der RMPI zu einer Besetzung eines Zwischenzustandes. Aus diesem können, bevor eine Ionisierung stattfindet, intramolekulare Prozesse eingeleitet werden, die zu einer Abregung oder Fragmentierung des Moleküls führen können. Desweiteren besteht die Möglichkeit einer Aufnahme eines weiteren Photons, welches das Molekül ionisiert. Aus dem ionisierten Zustand kann in der SPI und der MPI zum einen durch die direkte Besetzung eines dissoziierenden Zustandes oder durch weitere Aufnahme von Photonen das ionisierte Molekül fragmentieren. Welcher Prozess überwiegt, hängt unter anderem von der Art des Moleküls, der verwendeten Wellenlänge und der Bestrahlungsstärke ab.

2.3.1 Photoabsorption organischer Moleküle

Die Ionisierung eines Moleküls bei einem Zweiphotonenprozess erfolgt zunächst über die Absorption eines Photons und den daraus resultierenden Übergang vom elektronischen Grundzustand E_0 in einen angeregten Zustand E_1 . Dabei muss davon ausgegangen werden, dass sich das Molekül desorptionsbedingt in einem angeregten Schwingungs- und Rotationszustand des elektronischen Grundzustandes befinden kann⁷. Die Absorption von Photonen erfolgt unter Berücksichtigung des Franck-Condon Prinzips vertikal unter unveränderten Kernkoordinaten innerhalb von ca. 10^{-15} s [Otto, 2011]. Üblicherweise sind die Potentiale des Grundzustands und des ersten angeregten elektronischen Zustands bezüglich der Kernkoordinate verschoben, wodurch sich nicht nur ein Übergang in den ersten angeregten elektronischen Zustand ergibt, sondern auch hier zusätzliche vibronische und rotatorische Niveaus besetzt werden. Die Wahrscheinlichkeit für eine Aufnahme von Photonen hängt dabei stark von der Energie der Photonen, der Struktur des Moleküls und dessen Bindungen ab. Franck-Condon-Faktoren berücksichtigen dabei die Überlappung zweier Wellenfunktionen der bei der Absorption eines Photons beteiligten Zustände und können damit eine Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang angeben [Demtroeder, 2000]. Nach der Molekülorbitaltheorie ergeben sich aus der Zustandsgleichung zwei Lösungen, die zu einem bindenden und einem antibindenden Zustand führen. Daraus folgen unter Berücksichtigung von σ - und π -Orbitalen der Atome energetisch tiefer liegende bindende σ - und π -Orbitale und energetisch höher liegende antibindende σ^* - und π^* -Orbitale. Elektronen in einem Molekül, die zu keiner Bindung beitragen, besetzen einen nichtbindenden Zustand n [Hesse u. a., 2005].

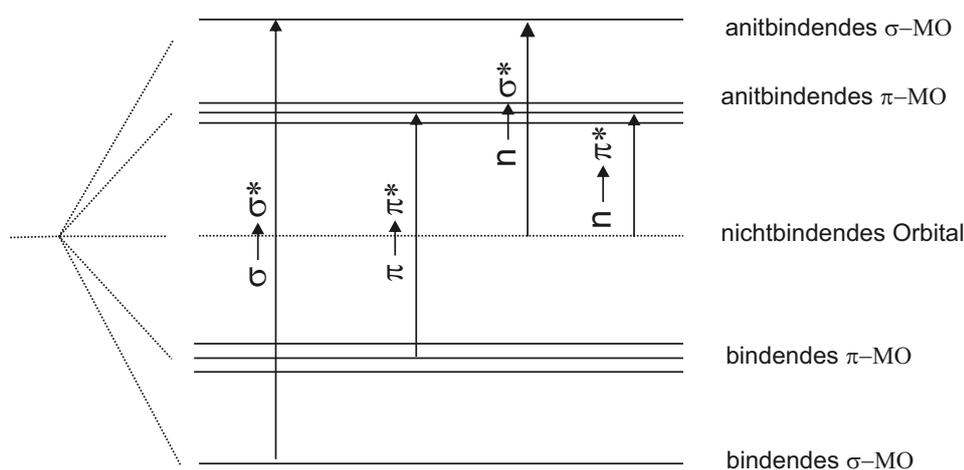


Abbildung 2.13: Übersicht über die elektronischen Übergänge bei der Photoabsorption in Molekülbindingen. MO: Molekülorbital

⁷ Gegenüber spektroskopischen Verfahren, wie z.B. der UV-VIS Spektroskopie, befinden sich die Moleküle nicht in einem Medium, sondern in der Gasphase einer Vakuumumgebung und können demnach die innere Energie nicht an weitere Stoßpartner abgeben.

Die Absorption von Photonen in einem Molekül bezieht sich hierbei zunächst auf die Valenzelektronen, so dass nur die höchsten besetzten (HOMO⁸) und die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO⁹) berücksichtigt werden. Dabei ergeben sich die in Abbildung 2.13 dargestellten Übergänge $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ und $n \rightarrow \pi^*$, die je nach Struktur des Moleküls in sogenannten isolierten chromophoren Gruppen in einem bestimmten energetischen Bereich absorbieren [Otto, 2011] [Hesse u. a., 2005]. Die Intensität der Übergänge in solchen chromophoren Gruppen wird über die Extinktion angegeben und wird üblicherweise durch die UV-VIS Spektroskopie bestimmt¹⁰.

Tabelle 2.1 zeigt einige Bindungstypen und deren spektrale Absorptionsbereiche nach Hesse u. a. [2005].

Bindung	Absorption	Bereich	Beispiele
$\sigma - \sigma^*$	$\approx 120-180$ nm	VUV	C-H, C-C, C-O, C-N
$n - \sigma^*$	$\approx 150-230$ nm	VUV/UV	-N, -P, -O, S, -Hal
$\pi - \pi^*$	$\approx 160-210$ nm	VUV/UV	C=N, C=C, C=O, C=S, N=O
$\pi - \pi^*$ -konj	$\approx 180-750$ nm	UV-VIS	R-C=C-R, cykl. konj. Systeme
$n - \pi^*$ -isol. Gruppen	$\approx 200-280$ nm	UV	C=N-R
$n - \pi^*$ -konj.	$\approx 280-750$ nm	UV-VIS	Carbonyl, Ketone -NO ₂

Tabelle 2.1: Übersicht über die Absorptionsbereiche einzelner chromophorer Gruppen.

Eine genaue Beschreibung der UV-VIS Spektroskopie sowie der Absorptionsbanden bestimmter Moleküle ist bei Hesse u. a. [2005], Breitmaier u. Jung [2012] und Lambert u. a. [2012] zu finden.

2.3.2 Photoinduzierte intramolekulare Prozesse

Durch die Aufnahme von Photonen können über die Besetzung angeregter Zustände weitere Folgereaktionen, sogenannte intramolekulare Prozesse, stattfinden, die zu einer Depopulation des angeregten Zustands führen. Je nach verwendeter Bestrahlungsstärke und Pulslänge erfolgen solche intramolekularen Wechselwirkungen in einem vergleichbaren Zeitbereich, in dem weitere Photonen absorbiert werden können. Damit treten diese Wechselwirkungen unmittelbar in Konkurrenz zur Ionisierung des Moleküls.

Man unterscheidet dabei zwischen photophysikalischen, den Molekülzustand erhaltenden Prozessen, bei denen keine chemischen Änderungen des Moleküls stattfinden,

⁸ Highest Occupied MO

⁹ Lowest Occupied MO

¹⁰ Da sich in der Laser-SNMS das Molekül nach dem Desorptionsprozess nicht im Schwingungsgrundzustand befindet, können zu den aus der UV-VIS Spektroskopie angegebenen Absorptionsbereichen weitere existieren.

und photochemischen, molekülverändernden Prozessen, die durch Umlagerungs- oder Spaltungsprozesse chemische Reaktionen hervorrufen. Eine Übersicht solcher Prozesse ist in Abbildung 2.14 in einem Jablonski-Diagramm dargestellt, wobei neben der Absorption sechs weitere Prozesse existieren:

- Fluoreszenz
- Phosphoreszenz
- interne Konversion (IC¹¹)
- Interkombination (ISC¹²)
- vibronische Abregung (VR¹³)
- Dissoziation

Die Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden dabei als Deaktivierungsprozesse unter Emission von Photonen bezeichnet, Interne Konversion, Interkombination sowie die vibronische Abregung als strahlungslose Übergänge.

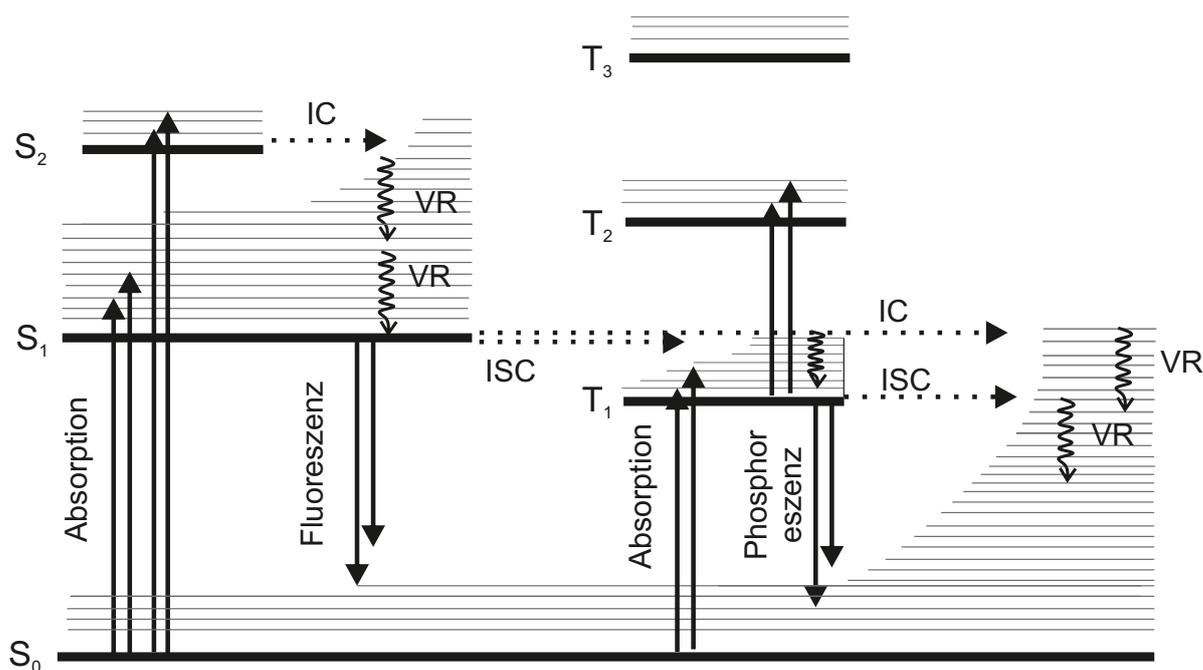


Abbildung 2.14: Jablonski-Diagramm: Pfeile kennzeichnen die einzelnen intramolekularen Prozesse. Durchgezogene Pfeile bedeuten Strahlungsprozesse: Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz. Gepunktete Pfeile verdeutlichen strahlungslose Prozesse: Inter System Crossing, Internal Conversion. Vibronische Abregungsprozesse sind durch gewellte Pfeile visualisiert. Elektronische Grundzustände (Singulett, Triplett) sind durch dicke, vibronische durch dünne Querlinien gekennzeichnet. Auf rotatorische Zustände wurde aufgrund der Übersicht verzichtet.

¹¹ Internal Conversion

¹² Intersystem Crossing

¹³ Vibronic Relaxation

Das Jablonski-Diagramm beinhaltet die Energiezustände eines Moleküls, welche sich je nach Quantelung des Spins der Elektronen in einen Singulett und einen Triplettzustand aufteilen lassen. Jedes elektronische Niveau wird zusätzlich nach der oben beschriebenen MO-Theorie in seine bindenden und antibindenden Orbitale unterschieden. Der Singulettzustand, dessen Grundzustand mit S_0 und weitere elektronisch angeregte Zustände mit S_n mit $n = 1, 2, \dots$ bezeichnet werden, besitzt dabei eine antiparallele Ausrichtung des Elektronenspins. Ein Übergang aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand $S_0 \rightarrow S_n$ erfolgt aufgrund des Erhalts des Drehimpulses (Spinauswahlregel) durch einen unveränderten Gesamtspin bei gleichbleibender Multiplizität $M = 2S + 1$. Triplettzustände dagegen besitzen eine parallele Spinausrichtung der energiereichsten Elektronen. Auch hier erfolgt eine Anregung in einen energetisch höher liegenden Triplettzustand T_n mit $n > 1$ unter Erhaltung des Gesamtspins S und damit der Multiplizität M . Ein Übergang zwischen Singulett und Triplettzustände ist demnach nur unter Veränderung der Multiplizität möglich und erfolgt mit einer gegenüber erlaubten Übergängen sehr geringen Wahrscheinlichkeit. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann durch die Oszillatorstärke f , die proportional zur Dipolstärke ist, angegeben werden und liegt für erlaubte Übergänge nahe eins und für verbotenen Übergänge zwischen 10^{-1} und 10^{-6} [Hesse u. a., 2005].

Intramolekulare Prozesse entstehen durch innere Anregung des Moleküls. Diese werden in der Laser-SNMS durch die Absorption von Photonen erreicht. Ausgangspunkt für einen Absorptionsprozess ist zunächst das Molekül im Grundzustand, welches durch Aufnahme eines Photons in einen angeregten Zustand S_1 oder je nach Photonenenergie auch in höher angeregte Zustände S_n gelangt. Die Absorption erfolgt wie oben erwähnt nicht zwangsläufig aus dem Grundzustand, sondern desorptionsbedingt auch aus vibronisch angeregten Zuständen. Als Folge davon werden höhere Schwingungsniveaus im z.B. ersten angeregten elektronischen Zustand besetzt. Liegt die eingebrachte Energie oberhalb der Dissoziierungsenergie E_{diss} , besteht die Möglichkeit der Fragmentierung des Moleküls.

Auf die Absorption folgende mögliche intramolekulare Prozesse teilen sich wie im Jablonski-Diagramm dargestellt in Strahlungs- und strahlungslose Prozesse auf. Strahlungsprozesse geben einen Großteil ihrer Energie unter Aussendung von Photonen ab. Strahlungslose Prozesse dagegen besetzen meist hohe Schwingungsniveaus eines energetisch niedriger liegenden elektronischen Zustands und führen so zu hoch angeregten Schwingungszuständen des Moleküls. Dabei kann das Molekül zerfallen oder aber die Energie verteilt sich durch vibronische Abregung auf unterschiedliche Freiheitsgrade des Moleküls. Die oben genannten Übergänge besitzen dabei unterschiedliche Übergangsraten, so dass bestimmte Prozesse unterschiedlich schnell ablaufen. Eine Übersicht einiger im Jablonski-Diagramm dargestellten Übergänge und deren Übergangsraten sind in Tabelle 2.2 nach Möllers [1996] und Sohn [2011] zusammengefasst.

Prozess	Übergang	Übergangsrate in $\frac{1}{s}$
Fluoreszenz	$S_n \rightarrow S_0$	$10^7 - 10^9$
Phosphoreszenz	$T_n \rightarrow S_0$	$< 10^3$
IC (Internal Conversion)	$S_n \rightarrow S_{n-m}$	$10^{11} - 10^{14}$
ISC (Intersystem Crossing)	$S_n \leftrightarrow T_m$	$10^6 - 10^{11}$
VR (Vibronic Relaxation)		$\approx 10^{13}$
Dissoziierung		$> 10^{12}$

Tabelle 2.2: Übergänge und Übergangsraten der im Jablonski-Diagramm dargestellten intramolekularen Prozesse.

2.3.3 Multiphotonenionisierung und Fragmentierung

Gegenüber der Multiphotonenionisierung von Atomen müssen bei der Ionisierung von Molekülen zusätzliche Abregungs- bzw. Fragmentierungsprozesse betrachtet werden, die in Konkurrenz zur Ionisierung stehen. Abregungsprozesse führen zu einer verringerten Ionisierungswahrscheinlichkeit, Fragmentierungsprozesse zur Bildung von Molekülfragmenten, die die Interpretation eines Spektrums erschweren können. Die Wahl der Bestrahlungsstärke, Pulslänge bzw. der eingesetzten Wellenlänge führen bei der Ionisierung von organischen Molekülen zu unterschiedlichen Fragmentierungsmechanismen. Bei der Verwendung von ns-Pulsen hat sich die Beschreibung durch das *Ladder-Switching*-Modell nach Boesl u. a. [1980] und Dietz u. a. [1982] bzw. durch das *Ladder-Climbing*-Modell nach Gedanken u. a. [1982], Gobeli u. a. [1985] und Stiller u. Johnston [1985] etabliert, wobei einerseits die Dissoziierung des Moleküls durch intramolekulare Prozesse vor der Ionisierung stattfinden kann (Dissoziierung vor Ionisierung DI), oder andererseits die Ionisierung vor der Dissoziierung erfolgt (Ionisierung vor Dissoziierung ID) [Lubman, 1988]. Eine Übersicht dieser Prozesse ist bei Vorsa u. a. [1999], Grottemeyer u. Schlag [1989], Lubman [1988] und Gedanken u. a. [1982] zu finden. Anhand der Multiphotonenionisierung, die in dieser Arbeit häufig als Nachionisierungsschema verwendet wird, soll der Mechanismus des *Ladder-Switchings* und des *Ladder-Climbings* verdeutlichen werden.

Abbildung 2.15 zeigt schematisch die Ionisierung und Fragmentierung eines Moleküls über eine resonante Zweiphotonenionisierung. Ausgangspunkt ist hier der elektronische Grundzustand aus dem zunächst ein Übergang mit einer Wahrscheinlichkeit R_1 in einen angeregten Zwischenzustand M^* erfolgt. Aus diesem angeregten Zustand sind zwei Prozesse möglich. Zum einen können die oben erwähnten intramolekularen Prozesse mit einer Übergangsrate R_2 zur Depopulation des angeregten Zustands führen und durch hoch angeregte Schwingungszustände das Molekül fragmentieren. Da hier der Prozess der Fragmentierung aus einem neutralen Zustand erfolgt bzw. da die Dissoziierung vor der Ionisierung stattfindet, wird dieser Prozess als neutrale Dissoziierung bzw. als DI-Prozess bezeichnet [Lubman, 1988]. Dadurch

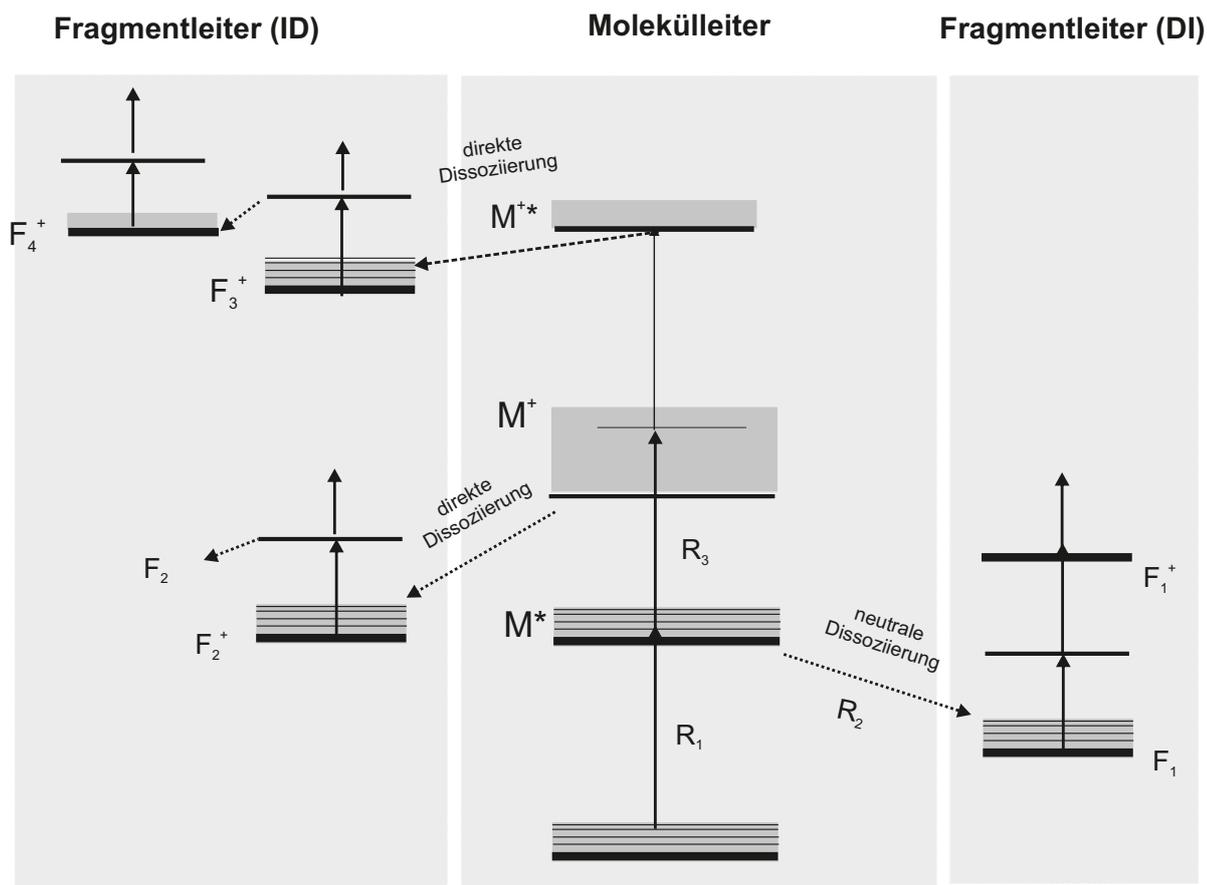


Abbildung 2.15: Ladder-Switching Modell: In der Molekülleiter erfolgt die Absorption von Photonen. Übergänge auf Fragmentleitern erfolgen aus unterschiedlichen Zuständen des Moleküls durch Dissoziation. Unterschieden wird dabei zwischen DI (Dissoziation vor Ionisierung) und ID (Ionisierung vor Dissoziation). Molekülzustände sind durch M , Fragmente durch F gekennzeichnet. * beschreibt einen angeregten und + einen ionisierten Zustand.

gebildete neutrale Fragmente können weiterhin Photonen aufnehmen und ionisiert werden. Zum anderen besteht aber auch die Möglichkeit, dass aus dem Zwischenzustand M^* durch Absorption eines weiteren Photons mit der Übergangsrate R_3 das Molekülion gebildet wird.

Welcher Prozess überwiegt, hängt von den jeweiligen prozessbestimmenden Übergangsraten R_2 und R_3 ab. Die Übergangsraten sind stark von der chemischen Struktur des Moleküls und der verwendeten Bestrahlungsstärke abhängig. Entscheidend ist dabei die Lebensdauer des besetzten Zwischenzustands, die bei Abregungsprozessen im Bereich um 10^{-9} s [Robin, 1980] und bei einer Dissoziation bei 10^{-12} s [Möllers, 1996] liegen kann. Für eine Ionisierung des Moleküls muss demnach in dieser Zeit die Absorption eines weiteren Photons gewährleistet sein. Ist dies nicht der Fall, ist eine Ionisierung nicht möglich und es kommt durch intramolekulare Prozesse zur Abregung oder zur Fragmentierung des Moleküls. Das Unterbinden intramolekularer Wechselwirkungen aus dem neutralen Zwischenzustand ist nur durch eine aus-

reichend hohe Bestrahlungsstärke möglich, so dass innerhalb der Übergangszeit für intramolekulare Abregung und Fragmentierung die Absorption weiterer Photonen erfolgt. Dadurch besteht die Möglichkeit, den Prozess der Ionisierung durch Steigerung der Absorptionsrate zu optimieren.

Ist die Photonendichte ausreichend hoch, so dass aus einem angeregten Zustand ein Molekülion gebildet wird, kann aufgrund der chemischen Struktur des Moleküls auch ohne große Überschussenergie ein dissoziierender Zustand besetzt werden, was eine Fragmentierung des Moleküls zu Folge hat (direkte Dissoziation) [Vorsa u. a., 1999].

Wird ein stabiler Zustand des Molekülions besetzt, kann aufgrund des langen Laserpulses eine zusätzliche Anregung des Molekülions durch Aufnahme weiterer Photonen entstehen. Aufgrund des ionisierten Zustands ist das Molekül ein sogenanntes *open-shell-system* [Robin, 1980], welches sich durch eine erhöhte Dichte an resonanten Zuständen auszeichnet. Die Absorption weiterer Photonen ist demnach in den meisten Fällen eine resonante Anregung mit großer Übergangswahrscheinlichkeit. Die dadurch bedingte erhöhte Aufnahme weiterer Photonen erzeugt Übergänge in hoch angeregte Zustände, die zur Fragmentierung des Moleküls führen. Die sukzessive Aufnahme von Photonen wird dabei als eine Art Absorptionsleiter einer jeweiligen Spezies bezeichnet (*Ladder-Climbing*) [Gedanken u. a., 1982] [Gobeli u. a., 1985].

Werden Fragmente aus dem Molekül gebildet, erfolgt ein Übergang von der Absorptionsleiter des Moleküls zu der des Fragmentes, so dass dieser Prozess als *Ladder-Switching* bezeichnet wird. Bei ns-Laserpulsen ist die Pulslänge ausreichend lang, so dass gebildete Fragmente wiederum Photonen aufnehmen und weiter fragmentieren können.

Bei der Verwendung von sehr hohen Bestrahlungsstärken, die noch unterhalb der Grenze zur Tunnel- und OTB-Ionisierung liegen, besteht die Möglichkeit, durch die Absorption mehrerer Photonen einen Autoionisierungszustand zu besetzen [Gedanken u. a., 1982]. Dabei erreicht das Molekül einen hoch angeregten Zustand, aus dem dann das Molekülion oder Fragmente gebildet werden können.

Welches Modell zur Beschreibung der Ionisierung von Molekülen herangezogen und inwiefern eine Fragmentierung des Moleküls unterbunden werden kann, hängt stark von der chemischen Struktur und dem Aufbau des Moleküls, aber auch von den Nachionisierungsbedingungen ab. In allen Fällen ist jedoch ein Fragmentierungsverhalten festzustellen, welches zusätzlich zum Molekülion Fragmentensignale im Massenspektrum generiert. In einigen Fällen kann es, je nach Struktur des Moleküls und Nachionisierungsbedingungen, zur gänzlichen Unterdrückung des Hauptmolekülsignals kommen, so dass nur Fragmente detektiert werden. Eine Unterdrückung der Fragmentierung ist nur bedingt über die Variation der Bestrahlungsstärke möglich. Im Fall der Verwendung von ns-Pulsen und von Molekülen, die im neutralen Zustand dissoziieren, ist zur Unterdrückung der Fragmentierung eine eher hohe Bestrahlungsstärke zu wählen, was aber zu einer erhöhten Fragmentierung nach der Ionisierung des Moleküls führt. Eine geringe Bestrahlungsstärke dagegen führt zu einer

Verminderung des ID-Prozesses, aber zu einer Begünstigung der neutralen Dissoziation, was gleichzeitig mit einer geringeren Ionisierungswahrscheinlichkeit verbunden ist [Möllers, 1996] [Becker, 1991] [Vorsa u. a., 1999]. Somit muss die Bestrahlungsstärke je nach Molekülart angepasst werden. Bei der Einphotonenionisierung von Molekülen ist eine fragmentfreiere Nachionisierung zunächst dadurch begünstigt, dass keine Zwischenzustände besetzt werden. Weiterhin ergeben sich gegenüber der Multiphotonenionisierung bei einem Einphotonenprozess höhere Übergangswahrscheinlichkeiten [Terhorst, 1994], so dass bei einer geringeren Bestrahlungsstärke ein vergleichbarer Yield erreicht werden kann [Dambach, 2009]. Allerdings kann eine weitere Aufnahme von Photonen bei einem Einphotonenprozess zu mehr Fragmentierung führen, da die Photonenenergie gegenüber der Multiphotonenionisierung größer ist und demnach die innere Energie der Moleküle steigt [Dambach, 2009].

2.4 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie

Die Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie beschränken sich in diesem Kapitel auf die Beschreibung des Prinzips der Massentrennung aufgrund der Flugzeitdispersion der Sekundärteilchen und auf die quantitative Beschreibung des Sekundärteilchenflusses. Weitere, für diese Arbeit wichtige Kenngrößen werden separat erläutert.

2.4.1 Das Flugzeitprinzip

Das Flugzeitprinzip basiert auf der zeitlichen Massenseparierung in einem homogenen Feld nach Durchlaufen einer Flugstrecke L . Ausgangspunkt sind dabei ruhende Teilchen an einem zunächst kleinen Entstehungsort, die durch Anlegen des elektrischen Feldes ϕ_{extr} die kinetische Energie E_{kin} erhalten. Die Ausdehnung des Entstehungsorts wird zunächst nicht berücksichtigt. Die übertragene kinetische Energie kann klassisch über die Beziehung

$$E_{kin} = q \phi_{extr} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.18)$$

angegeben werden. Die beschleunigten Teilchen durchlaufen die Strecke L eines Flugzeitanalysators, wobei sich durch unterschiedliche Massen unterschiedliche Flugzeiten bis zum Auftreffen auf dem Detektor ergeben. Die Zeit t zum Durchlaufen der Strecke L kann durch die obige Beziehung zwischen kinetischer Energie und Geschwindigkeit über $v = \frac{L}{t}$ angegeben werden.

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2 q \phi_{extr}}} \sim \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (2.19)$$

Nach Gleichung 2.19 ist die Flugzeit bei konstantem Extraktionsfeld und konstanter Laufstrecke nur von dem Verhältnis $\frac{m}{q}$ abhängig. Die auftreffenden Teilchen können demnach zeitlich separiert und die jeweiligen Intensitäten in Zeitkanälen der Registrierungskarte festgehalten werden, wodurch ein Massenspektrum generiert wird. Zusätzlich zu der Betrachtung der reinen Flugzeit müssen jedoch Fehler der Flugzeitmessung berücksichtigt werden.

- Ungenauigkeit des Startzeitpunktes
- Ungenauigkeit der Flugzeiten durch Energiefehler
- Ungenauigkeit der Stoppzeit (Registrierung)

Die Ungenauigkeit des Startzeitpunktes ist bei der SIMS und der Laser-SNMS separat zu betrachten. In der SIMS ist der Startzeitpunkt der Flugzeitmessung üblicherweise durch das Auftreffen des PI-Pulses auf der Oberfläche definiert. Demnach ist eine Ungenauigkeit durch die Länge des Primärionenpulses gegeben. In der Laser-SNMS dagegen ist der Startzeitpunkt der Messung der Startzeitpunkt der gepulsten Extraktion, die nach der Ionisierung der neutralen Teilchen einsetzt. Dabei ist die Zeit der aufbauenden Flanke der elektrischen Spannung der begrenzende Faktor, der die Zeitunschärfe des Startzeitpunktes festlegt. Liegt keine gepulste Extraktion vor, sodass eine Nachionisierung während eines angelegten elektrischen Extraktionsfeldes stattfindet, gibt die Zeitdauer des Laserpulses die Zeitunschärfe vor.

Ungenauigkeiten der Flugzeiten durch Energiefehler sind überwiegend in der Laser-SNMS von Bedeutung. Diese entstehen zum einen durch eine gegebene Energieverteilung der desorbierten Sekundärteilchen und zum anderen durch unterschiedliche Potentiale, die auf die Teilchen aufgrund der Ausdehnung des Ionisierungsvolumens wirken. Im ersten Fall ergeben sich aus dem Desorptionsprozess unterschiedliche Energien der Sekundärteilchen gleicher Masse, die je nach Betrachtung von Atomen oder Molekülen unterschiedlichen Verteilungen unterliegen (s. Kapitel 2.1.4). Im zweiten Fall ist eine Zeitungenauigkeit in der Größe des Ionisierungsvolumens begründet, insbesondere in axialer Richtung zum Flugrohr. Teilchen, die von der Oberfläche desorbieren, werden im Laserfeld auf unterschiedlichen Höhen zur Probenoberfläche ionisiert und erhalten aufgrund der Potentialabhängigkeit in axialer Richtung unterschiedliche kinetische Energien, die eine Flugzeitungenauigkeit erzeugen. Der hier beschriebene axiale Fehler ist um ein Vielfaches größer als der Energiefehler aus der Energieverteilung desorbierter Teilchen und wird bei der Laser-SNMS durch die Verwendung eines Reflektrons nach Bergmann u. a. [1990] so weit wie möglich minimiert.

Weiterhin sind Ungenauigkeiten durch die Registrierung gegeben, da die Registrierungskarte durch die zeitliche Kanalbreite der Karte die zeitliche Auflösung begrenzt. Zusammenfassend führen die beschriebenen Ungenauigkeit der Flugzeitmessung zu einer Zeitungenauigkeit Δt , die sich aus den einzelnen Komponenten zusammenset-

zen lässt

$$\Delta t^2 = \Delta t_{Start}^2 + \Delta t_{Energie}^2 + \Delta t_{Registr.}^2 \quad (2.20)$$

Das Ausmaß der beschriebenen Flugzeitfehler auf die Trennbarkeit unterschiedlicher Massen ist über die Größe R der Massenauflösung bestimmt. Diese ist über das Verhältnis der Masse m zur Breite Δm der Intensitätsverteilung bei halber maximaler Intensität definiert.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.21)$$

Im SIMS-Modus kann durch die Verwendung eines Reflektrons und ausreichend kurzer PI-Pulse von etwa 1 ns eine Auflösung von bis zu 10000 [Niehuis, 1988] erreicht werden. In der Laser-SNMS dagegen erreicht man mittels der Verwendung eines Bergmann-Reflektrons eine Auflösung von etwa 2000-3000.

2.4.2 Quantitative Größen

Bei der Laser-SNMS wird im Allgemeinen eine Vielzahl von unterschiedlichen Teilchen durch den Sputterprozess bzw. die Lasernachionisierung erzeugt, woraus sich der Sekundärteilchenfluss zusammensetzt. Eine Beschreibung der Zusammensetzung erfolgt dabei über mehrere Faktoren, die die einzelnen Prozesse der Desorption, der Nachionisierung und Detektion repräsentieren, was in Abbildung 2.16 grafisch dargestellt ist.

Ausgangspunkt ist dabei zunächst die Beschreibung eines speziellen Teilchens X_i^q mit der Ladung q mit $q = +, 2+..$, dessen Anzahl detektierter Teilchen $N_d(X_i^q)$ quantitativ beschrieben werden soll. Man geht zunächst von einer reinen Probe der Substanz X_0 aus, so dass weitere durch den Sputterprozess oder die Nachionisierung entstehende Fragmente nur aus der Probensubstanz X_0 stammen. Durch den Sputterprozess werden zunächst Teilchen der Sorte X_0 gesputtert. Das Verhältnis aus der Anzahl gesputterter Teilchen X_0 und der Anzahl N_{PI} der Primärionen wird als Zerstäubungsausbeute bezeichnet und gibt die Anzahl der pro Primärion desorbierten Teilchen X_0 an

$$Y_s(X_0) = \frac{\text{Anzahl der gesputterten Teilchen } X_0}{\text{Anzahl der Primärionen}} = \frac{N(X_0)}{N_{PI}} \quad (2.22)$$

Handelt es sich bei den Ausgangsteilchen um Moleküle, besteht zusätzlich die Möglichkeit, dass neben der Desorption des gesamten Moleküls X_0 weitere Fragmente X_1 , X_2 usw. gebildet werden. Diese werden durch die Teilchenart X_j beschrieben, wobei $j = 0$ die Ausgangssubstanz darstellt und $j > 0$ die daraus gebildeten Fragmente.

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass durch den Sputterprozess ein Übergang der Teilchen in einen geladenen Zustand erfolgen kann. In der Laser-SNMS wird aber nur der Anteil gesputterter neutraler Teilchen betrachtet, also nur der Übergang eines Ausgangsteilchens X_0 in die Teilchenart X_j^0 .

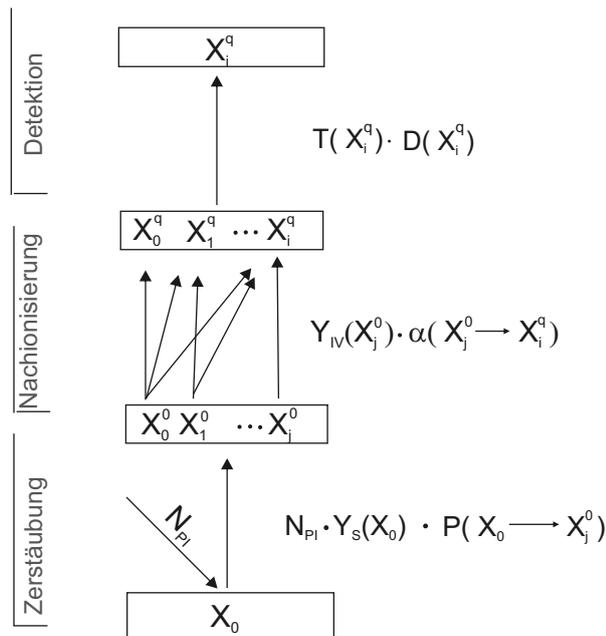


Abbildung 2.16: Beschreibung der Zusammensetzung des Sekundärteilchenflusses in der Laser-SNMS. X_0 stellen die Ausgangsteilchen auf der Oberfläche dar, X_j die aus dem Sputterprozess desorbierten Teilchen und X_i die durch die Lasernachionisierung gebildeten Teilchen. Der Ladungszustand ist durch 0 (neutral) und q (geladen) gekennzeichnet.

Insgesamt kann der Übergang aus einem Teilchen X_0 in ein neutrales Teilchen der Sorte X_j^0 durch eine Übergangswahrscheinlichkeit $P(X_0 \rightarrow X_j^0)$ beschrieben werden. Damit ergibt sich zunächst mit $N_{PI} \cdot Y_S(X_0) \cdot P(X_0 \rightarrow X_j^0)$ die Anzahl der neutralen Teilchen X_j^0 , die für die Nachionisierung zur Verfügung stehen.

Die Lasernachionisierung erfolgt in einem durch die Begrenzung der Laserstrahlung und die Akzeptanz des Extraktors vorgegebenen Ionisierungsvolumen, wobei durch einen geometrischen Faktor Y_{IV} die Teilchen berücksichtigt werden, die sich zum Zeitpunkt des Laserpulses auch im Ionisierungsvolumen befinden. Ein sich im Ionisierungsvolumen befindliches Teilchen X_j^0 kann durch die Strahlung als Ganzes ionisiert werden, aber auch weitere Fragmente bilden. Die durch die Nachionisierung erzeugten Teilchen werden durch den Übergang aus einem Teilchen X_j^0 in ein Teilchen X_i^q beschrieben, wobei $i = j$ die Ionisierung eines Teilchens ohne Fragmentierung beschreibt und $i \neq j$ eine zusätzliche Fragmentierung darstellt. Über die Größe $\alpha_{IV}(X_j^0 \rightarrow X_i^q)$ wird festgelegt, mit welcher Häufigkeit ein solcher Übergang $X_j^0 \rightarrow X_i^q$ stattfindet. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass ein Teilchen X_i^q aus verschiedenen Teilchen X_j^0 durch Fragmentierung erzeugt werden kann. Demnach muss über alle Teilchen X_j^0 summiert werden. Übergänge, die nicht möglich sind, wie z.B. die Erzeugung eines größeren Fragments aus einem kleineren, werden durch eine Übergangswahrscheinlichkeit $\alpha_{IV}(X_j^0 \rightarrow X_i^q) = 0$ nicht berücksichtigt. Damit ergibt sich eine verallgemeinerte Transformationswahrscheinlichkeit $P_A(X_0 \rightarrow X_j^q)$, die den Übergang aus einem Ausgangszustand X_0 in einen geladenen Zustand X_j^q beschreibt und

die Vorgänge des Sputterprozesses und der Lasernachionisierung miteinbezieht:

$$P_A(X_0 \rightarrow X_i^q) = \sum_j \underbrace{P(X_0 \rightarrow X_j^0)}_{\text{Sputterprozess}} \cdot \underbrace{Y_{IV}(X_j^0) \cdot \alpha_{IV}(X_j^0 \rightarrow X_i^q)}_{\text{Nachionisierung}} \quad (2.23)$$

Weiterhin wird die Transmissionswahrscheinlichkeit der Teilchen X_i^q im Flugrohr durch $T(X_i^q)$ sowie die Detektionswahrscheinlichkeit durch $D(X_i^q)$ berücksichtigt. Damit ergibt sich eine quantitative Beschreibung der Anzahl der nachgewiesenen Teilchen X_i^q zu

$$N_d(X_i^q) = N_{PI} \cdot Y_s(X_0) \cdot P_A(X_0 \rightarrow X_i^q) \cdot T(X_i^q) \cdot D(X_i^q) \quad (2.24)$$

Diese quantitative Beschreibung der Zusammensetzung des Sekundärteilchenflusses beinhaltet unterschiedliche Faktoren, auf die durch experimentelle Randbedingungen Einfluss genommen werden kann. Üblicherweise ist die Nachweisempfindlichkeit des Ausgangsteilchens X_0 , was im Falle von Molekülen den Nachweis des gesamten intakten Moleküls bedeutet, von größerer Bedeutung als der Nachweis gebildeter Fragmente. Jedoch müssen dabei charakteristische und uncharakteristische Fragmente unterschieden werden. Charakteristische Fragmente können dem gesamten Molekül zugeordnet werden und bilden demnach neben dem Molekülion eine wichtige Klasse an Teilchen für den Nachweis der zu untersuchenden Substanz.

Die beeinflussbaren Größen zur Optimierung der Anzahl $N_d(X_i^q)$ an detektierten Teilchen beschränken sich dabei auf die Optimierung der Größen zur Beschreibung des Sputterprozesses und der Nachionisierung:

- PI-Spezies
- PI-Pulslänge
- Laserwellenlänge
- Bestrahlungsstärke
- Timing einzelner Komponenten

Der Anteil transmittierter und detektierter Teilchen ist aufgrund des fest integrierten Aufbaus an der Anlage nicht ohne Weiteres zu verändern, so dass die Transmissions- und die Detektionswahrscheinlichkeit zunächst nicht beeinflussbar sind.

Betrachtet man den ersten Teil der Gleichung 2.24, kann durch Veränderung der Primärionenanzahl N_{PI} und durch die Zerstäubungsausbeute $Y_s(X_0)$ die Anzahl gesputterter Teilchen variiert werden. Eine Erhöhung der Primärionenanzahl ist durch eine Steigerung des Stromes aber auch, oftmals in der Laser-SNMS verwendet, durch Verlängerung des Pulses möglich. Eine Steigerung der Primärionenanzahl geht aber

gleichzeitig mit einer erhöhten Zerstörung der Probe einher und ist für Untersuchungen an Teilchen mit geringer Konzentration daher nur bedingt geeignet. Demnach führt dies nur zu einer Intensitätssteigerung des Signals, aber nicht zu einer Optimierung des Nachweisprozesses. Eine Optimierung ist vielmehr über die Zerstäubungsausbeute möglich und erfolgt bei molekularen Proben über die in Kapitel 2.1 beschriebenen Mechanismen durch die Variation der Beschussteilchen. Insbesondere die Verwendung von polyatomaren Primärionen führt dabei im Vergleich zu monoatomaren Primärionen zu einer Steigerung der molekularen Zerstäubungsausbeute [Kersting u. a., 2004] [Kollmer, 2004].

Eine Optimierung der Laser-Nachionisierung erfolgt über die schon in Kapitel 2.3 beschriebenen Möglichkeiten durch Wahl der Wellenlänge und der eingesetzten Bestrahlungsstärke. Dabei wird überwiegend auf die Größe $\alpha_{IV}(X_j^0 \rightarrow X_i^q)$, die die Ionisierungswahrscheinlichkeit bzw. die Photofragmentierung beschreibt, Einfluss genommen. Ein zweiter wichtiger Faktor bei der Optimierung des Nachionisierungsprozesses ist der geometrische Faktor $Y_{IV}(X_j^0)$, der die Teilchen im Ionisierungsvolumen beschreibt. Die Teilchenzahl ist dabei von der Größe des Ionisierungsvolumens abhängig, welches durch die Strahleigenschaften und die Fokussierbarkeit des Laserstrahls gegeben ist. Eine Veränderung der Größe des Ionisierungsvolumens durch eine verminderte Fokussierung bedeutet gleichzeitig einen Rückgang der Bestrahlungsstärke, was gegebenenfalls die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Teilchen mindern kann. Eine Optimierung des Ionisierungsvolumens wird oftmals nur in der resonanten Laser-SNMS aufgrund der geringen benötigten Bestrahlungsstärken mit einer speziellen vergrößerten Extraktorspitze und vergrößertem Akzeptanzvolumen verwendet [Vering, 2008].

Eine Optimierung des geometrischen Faktors kann außerdem über den zeitlichen Abstand zwischen Auftreffen der Primärionen auf der Oberfläche und dem Laserpuls erfolgen. Gesputterte Teilchen unterliegen einer Geschwindigkeitsverteilung, so dass die Anzahl und die Art der Teilchen im Ionisierungsvolumen stark vom Laserdelay t_l abhängig ist (vgl. Kapitel 2.5). Durch Verlängerung des Primärionenpulses kann der Teilchenfluss im Ionisierungsvolumen dahingehend optimiert werden, dass ein gesättigtes Ionensignal entsteht und sich somit eine optimale Füllung des Ionisierungsvolumens ergibt.

Zur Beurteilung eines Experimentes ist es oftmals nötig, die erreichten Intensitäten unabhängig von der Anzahl der verwendeten Primärionen anzugeben. Eine Kenngröße, die das ermöglicht, ist die nachgewiesene Ausbeute (*Detected-Yield*) $Y_{det}(X_i^q)$, die über das Verhältnis aus Anzahl detektierter Teilchen einer Spezies und Anzahl aufgebrachtener Primärionen definiert ist:

$$Y_{det}(X_i^q) = \frac{\text{Anzahl detektierter Teilchen } X_i^q}{\text{Anzahl der Primärionen}} = \frac{N_d(X_i^q)}{N_{PI}} \quad (2.25)$$

Dabei sind die Größen $N_d(X_i^q)$ und N_{PI} experimentell leicht zugänglich, so dass der

Detected-Yield oftmals als Vergleichsgröße in SIMS/Laser-SNMS Experimenten herangezogen wird.

Eine Kenngröße, die zusätzlich die Zerstörung der Probe mit einbezieht, ist die schwieriger zugängliche nutzbare Ausbeute (*Useful Yield*) Y_{use} . Dabei wird berücksichtigt, wie viele Teilchen von der Oberfläche desorbiert werden für eine bestimmte Intensität einer Teilchenspezies.

$$Y_{use}(X_i^q) = \frac{\text{Anzahl detektierter Teilchen } X_i^q}{\text{Anzahl desorbierter Teilchen}} \quad (2.26)$$

Demnach ist dies ein Ausdruck zur Beurteilung der Empfindlichkeit des Verfahrens. Da die Anzahl der desorbierten Teilchen experimentell schwer zu bestimmen ist, wird oftmals zur Beurteilung des Experiments der Detected-Yield verwendet.

2.5 Raum-Zeit-Verteilung zerstäubter Neutralteilchen

Desorbierte Teilchen unterliegen aufgrund des Sputterprozesses einer Energie- und Winkelverteilung, so dass auch Teilchen gleicher Masse unterschiedliche Geschwindigkeiten besitzen können. Eine Füllung des Ionisierungsvolumens ist demnach stark vom Zeitunterschied zwischen dem Stattfinden des Sputterprozesses und dem Laserpuls sowie der Länge des Primärionenpulses abhängig. Weitere Einflussfaktoren, die die Teilchenzahl im Laserfeld bestimmen, sind die Größe des Ionisierungsvolumens und die Höhe des Laserfokus in Bezug zur Oberfläche. Ausgehend von einer Thompsonverteilung der Energie für desorbierte atomare Teilchen soll im Weiteren eine quantitative Beschreibung der Raum-Zeit-Verteilung von Sekundärteilchen im Ionisierungsvolumen gegeben und Extremwerte der Verteilung diskutiert werden. Der Einfluss der Energieverteilung auf molekulare Teilchen, bei denen zusätzlich Photofragmentierungen berücksichtigt werden müssen, wird in einem weiteren Abschnitt beschrieben.

2.5.1 Atomare Teilchen

Abbildung 2.17 verdeutlicht die für die Beschreibung der Raum-Zeit Verteilung der Neutralteilchen wichtigen Größen. Dabei erfolgt die Beschreibung desorbierter Teilchen über die Winkel ϕ und ϑ und in radialer Richtung über den Abstand r ausgehend vom Ort der Desorption. Zusätzlich wird die Ausdehnung der Laserstrahlung durch eine Kugelkalotte angenähert und in radialer Richtung durch r_{min} und r_{max} beschränkt.

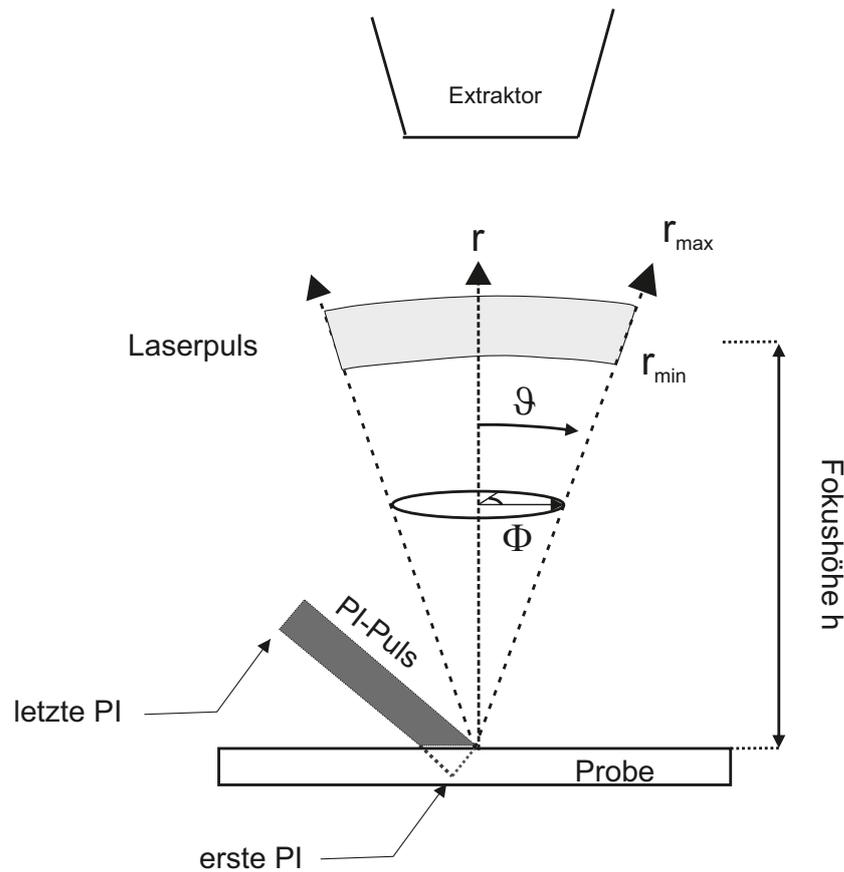


Abbildung 2.17: Darstellung geometrischer Größen zur Berechnung der Raum-Zeit-Verteilung desorbierter Teilchen in Abhängigkeit des Radius r und der Winkel ϕ und ϑ im Bezug zum Auftreffpunkt der Primärionen.

Betrachtet werden zunächst Teilchen einer Spezies, deren Energie über $E = \frac{1}{2}mv^2$ gegeben und mit $v = \frac{s}{t}$ vom Ort und der Zeit abhängig ist. Unterschiedliche Energien führen demnach zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Teilchen und somit zu einer Zeitabhängigkeit der Teilchendichte im Ionisierungsvolumen. Durch die Ausdehnung des Ionisierungsvolumens werden zu einem bestimmten Zeitpunkt Teilchen eines bestimmten Energie- bzw. Geschwindigkeitsbereichs aus der Gesamtheit desorbierter Teilchen herausgeschnitten. Durch eine zeitliche Veränderung des Abstandes zwischen dem Auftreffen der Primärionen auf der Oberfläche und dem Zeitpunkt des Laserpulses t_l kann dadurch die Energieverteilung bzw. die Flugzeitverteilung bestimmt werden.

Die Beschreibung der Füllung des Ionisierungsvolumens erfolgt nach den Ausführungen von Rinnen [2009], wobei zunächst ein infinitesimal kurzer δ -förmiger Primärionenpuls angenommen wird. Aus der Thompson-Energieverteilung resultiert dann eine Beschreibung der radialen Teilchendichte $\frac{dN_\delta}{dr}$ nach Wang u. a. [1987] durch:

$$\frac{dN_{\delta}}{dr} = \frac{4}{v_b \cdot t} \cdot \frac{X^3}{(1+X^2)^3} \quad (2.27)$$

$$\text{mit } X = \frac{v_b \cdot t}{r} \quad \text{und} \quad v_b = \sqrt{\frac{2 E_B}{m}}$$

E_B beschreibt dabei die Bindungsenergie eines jeweiligen Elements auf der Oberfläche und v_b die aus der klassischen Beziehung $E_B = \frac{1}{2} m v_b^2$ resultierende sogenannte Bindungsgeschwindigkeit. Da der Primärionenpuls in der Laser-SNMS eine endliche Länge t_p besitzt, erfolgt die Bestimmung der radialen Ortsdichte durch eine Faltung des Sekundärteilchenflusses $S(t)$ mit $\frac{dN_{\delta}}{dr}$. $S(t)$ setzt sich dabei aus der Sputterausbeute des jeweiligen Teilchens $Y_s(X_j^0)$ multipliziert mit einem Term, der den Primärionenpuls beschreibt, zusammen und kann bei der Annahme eines Rechteckpulses durch

$$S(t) = Y_s(X_j^0) I_{PI} \cdot \text{rect}\left(\frac{t}{t_p}\right) \quad (2.28)$$

mit I_{PI} als Primärionenstrom beschrieben werden. Die Faltung erfolgt aufgrund der Rechteckverteilung des PI-Pulses durch die Integration über die Dauer des PI-Pulses. Dadurch ergibt sich die radiale Ortsdichte:

$$\frac{dN}{dr}(t_l, t_p) = Y_s(X_j^0) \cdot I_{PI} \int_{t_l-t_p}^{t_l} \cdot \frac{dN_{\delta}}{dr} dt \quad (2.29)$$

$$= \frac{Y_s(X_j^0) \cdot I_{PI}}{2v_b} \left[\frac{X^3 - X}{(1+X^2)^2} + \arctan X \right]_{t_l-t_p}^{t_l} \quad (2.30)$$

Die Anzahl der Teilchen, die sich zum Zeitpunkt t_l des Laserpulses im Ionisierungsvolumen befinden, ergibt sich aus der räumlichen Integration von $\frac{dN}{dr}(t_l, t_p)$. Die Integration erstreckt sich dabei über den Fokusbereich, begrenzt durch die Radien r_{min} und r_{max} . ϑ ist zusätzlich aufgrund einer maximalen Akzeptanz der Extraktionsoptik, welches das Volumen, aus dem ionisierte Teilchen noch extrahiert werden können, auf einen Winkel ϑ_{max} begrenzt. Somit ergibt die Integration über die Raumwinkel

und die radiale Ausdehnung des Ionisierungsvolumens:

$$\begin{aligned}
 N_{IV}(X_j^0) &= \int \frac{dN}{d\Omega} d\Omega \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{dN}{dr}(t_l, t_p) dr & (2.31) \\
 &= \int \frac{dN}{d\Omega} d\Omega \cdot Y_s(X_j^0) \cdot I_{PI} \left[\left[\frac{t}{2} \left(\frac{1}{1+X^2} + \frac{\arctan X}{X} \right) \right]_{t_l-t_p}^{t_l} \right]_{r_{min}}^{r_{max}}
 \end{aligned}$$

Die in der Laser-SNMS häufig und leicht veränderbaren Größen sind die PI-Pulslänge, das Laserdelay, die Fokusgröße und die Höhe des Fokus zur Oberfläche. Demnach wird zur Optimierung der Teilchenzahl $N_{IV}(X_j^0)$ im Ionisierungsvolumen nur die Integration der radialen Ortsdichte $\int \frac{dN}{dr}(t_l, t_p) dr$ betrachtet. Die Intergration über die Raumwinkel ergibt einen zusätzlichen Term, der von dem radialen Term unabhängig ist und auch unabhängig von der Primärionenpulsdauer bzw. vom Laserdelay. Daher wird dieser im Weiteren nicht behandelt.

Die Optimierung der gesamten Anzahl an detektierten Teilchen $N_d(X_i^q)$ aus Gleichung 2.24 kann durch die Optimierung der Teilchenzahl $N_{IV}(X_j^0)$, die sich zum Zeitpunkt des Laserpulses im Ionisierungsvolumen befindet, erfolgen. Es gilt:

$$N_d(X_i^q) \sim N_{IV}(X_j^0) \sim Y_s(X_j^0) \cdot I_{PI} \left[\left[\frac{t}{2} \left(\frac{1}{1+X^2} + \frac{\arctan X}{X} \right) \right]_{t_d-t_{PI}}^{t_d} \right]_{r_{min}}^{r_{max}} = Y_s(X_j^0) \cdot I_{PI} \cdot R \quad (2.32)$$

Für eine Optimierung der Anzahl $N_d(X_i^q)$ ist demnach die Anpassung des radialen Integrationsterms R an die jeweils zu untersuchende Substanz notwendig. Dabei sind wichtige Faktoren die Fokushöhe in Bezug zur Probenoberfläche, die Fokusgröße, die Primärionenpulslänge sowie die Zeit zwischen Primärionenpuls und Laserpuls. Dabei sind die Dauer des Primärionenpulses t_p und die Delayzeit t_l Größen, die im Experiment leicht zugänglich sind. Die Veränderung des Ionisierungsvolumens bzw. die Änderung der Fokushöhe ist dagegen nur durch einen experimentell größeren Aufwand zu bewerkstelligen.

Abbildung 2.18 zeigt für das Element Silber den in Formel 2.32 beschriebenen Integrationsterm R in Abhängigkeit vom Laserdelay bei unterschiedlichen Primärionenpulslängen. Die entsprechenden Werte der Bindungsenergie sowie der Bindungsgeschwindigkeit sind zur Berechnung aus der tabellarischen Übersicht unterschiedlicher Elemente aus Rinnen [2009] entnommen. Die Fokushöhe sowie die Fokusgröße sind entsprechend nichtresonanter Laser-SNMS Experimente mit Excimerlasern gewählt. Betrachtet man zunächst die Verteilung bei dem in rot dargestellten kurzen Puls von 100 ns, ergibt sich eine peakförmige Verteilung mit einer ansteigenden Flanke, einem Maximum und einer abfallenden Flanke. Die ansteigende Flanke ergibt sich aus den energiereichen schnelleren Teilchen und die abfallende Flanke ist den energiearmen langsameren Teilchen zuzuordnen.

Eine Verlängerung der Primärionenpulslänge führt zu einer Steigerung der Anzahl

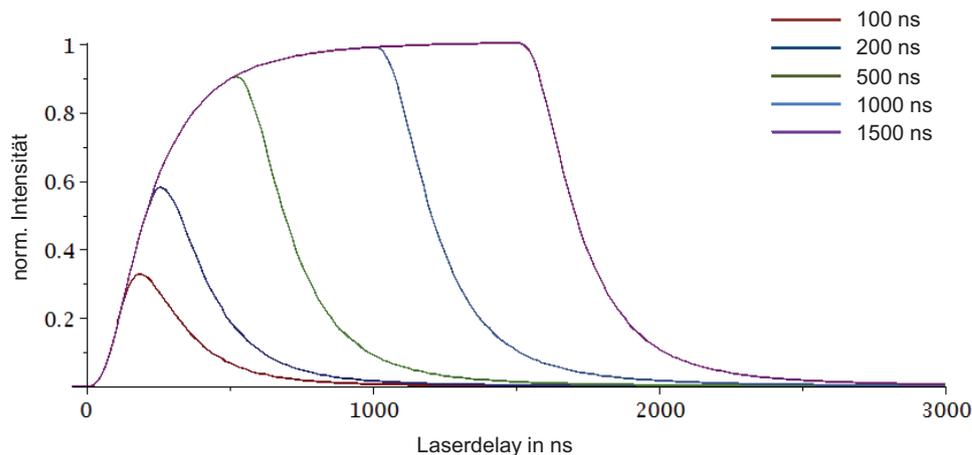


Abbildung 2.18: Theoretische Berechnung der relativen Füllung des Ionisierungsvolumens für Silber in Abhängigkeit des Laserdelays t_l für unterschiedliche Primärionenpulslängen bei einer Laserfokushöhe von $400\ \mu\text{m}$ und einer Ausdehnung der Laserstrahlung von $\Delta r = 500\ \mu\text{m}$.

an Teilchen im Ionisierungsvolumen, was sich durch eine erhöhte maximale Intensität der Verteilungen bei beispielsweise $200\ \text{ns}$ bzw. $500\ \text{ns}$ Pulslänge zeigt. Dies resultiert daraus, dass durch die Verlängerung der Pulse zusätzliche Primärionen zu einem späteren Zeitpunkt ebenfalls Sekundärteilchen mit einer Geschwindigkeitsverteilung von der Oberfläche desorbieren. Demnach kommt es insgesamt zu einer Überlagerung von Sekundärteilchen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aus unterschiedlichen Desorptionsprozessen und somit zu einer resultierenden Verteilung mit verstärkter Intensität.

Abbildung 2.19 verdeutlicht diesen Zusammenhang durch die Betrachtung der Geschwindigkeitsverteilungen desorbierter Teilchen der Sorte A . Ausgehend von einem sehr kurzen PI-Puls (grün) ergibt sich eine schmale Flugzeitverteilung $N_a(A, t)$ mit t_a dem Auftreffzeitpunkt der PI auf der Oberfläche. Bei einer Verlängerung der Pulse existieren weitere Primärionen, die zu einem späteren Zeitpunkt auf die Oberfläche treffen. Die gesamte PI-Puls kann in mehrere sehr kurze Pulspakete (grau) bis hin zum letzten PI-Paket (blau) unterteilt werden. Jedes Paket erzeugt dabei Sekundärionen, die wiederum einer Flugzeitverteilung unterliegen. Das letzte Paket erzeugt dabei die Verteilung $N_b(A, t)$ mit dem Startzeitpunkt t_b . Durch Überlagerung der jeweiligen erzeugten Verteilungen ergibt sich eine in rot dargestellte Gesamtflugzeitverteilung der Teilchensorte A mit erhöhter maximaler Intensität. Durch die Verlängerung der Pulse kann dennoch eine höhere Dichte der Teilchen im Ionisierungsvolumen erzeugt werden. Beispielsweise existieren zum Zeitpunkt t_1 langsame Teilchen A aus der Verteilung $N_a(A, t)$, Teilchen mit mittlerer Geschwindigkeit aus den grauen Verteilungen und sehr schnelle Teilchen aus der Verteilung $N_b(A, t)$ im Ionisierungsvolumen.

Bei einer weiteren Verlängerung der Primärionenpulse erfolgt ein Übergang in eine

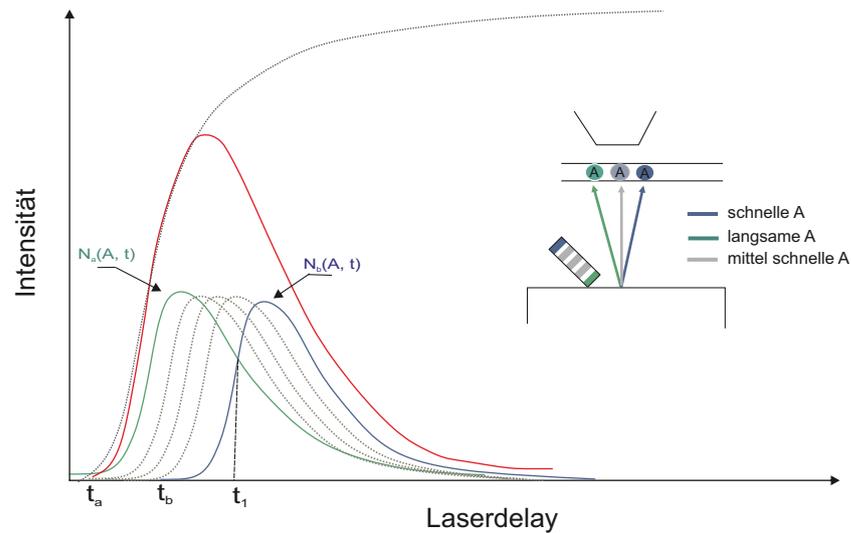


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Überlagerung einzelner Flugzeitverteilungen und der daraus resultierenden Verteilung bei Verlängerung der Primärionenpulse. Die ersten PI (grün) erzeugen Sekundärteilchen der Spezies A mit einer Geschwindigkeitsverteilung $N_a(A, t)$. Die mittleren PI erzeugen die in grau dargestellten Verteilungen. Die letzten PI (blau) erzeugen eine Verteilung $N_b(A, t)$, dessen Maximum um $\Delta t = t_a - t_b$ verschoben ist. Die Überlagerung der Kurven ist in rot dargestellt. Zum Zeitpunkt t_1 befinden sich schnelle Sekundärteilchen der Spezies A (blau), mittlere (grau) und langsame (grün) gleichzeitig im Ionisierungsvolumen.

Sättigung der Signalintensität. Dies bedeutet, dass eine maximale Füllung des Ionisierungsvolumens erreicht ist. Dabei treten genauso viel Teilchen in das Volumen ein wie aus dem Volumen heraus.

Bei der gleichzeitigen Untersuchung unterschiedlicher Teilchenspezies müssen die verschiedenen Bindungsgeschwindigkeiten der Teilchen, die durch die Bindungsenergie und durch deren Masse gegeben sind, berücksichtigt werden. Die Bindungsgeschwindigkeit von Elementen kann dabei um eine Größenordnung zwischen dem Element Kohlenstoff mit der höchsten (10904 m/s) und Blei mit der niedrigsten (1365 m/s) Geschwindigkeit variieren [Anderson u. Bay, 1981]. Durch die Unterschiede der Bindungsgeschwindigkeiten ergeben sich bei kurzen Primärionimpulsen deutlich versetzte Flugzeitverteilungen. Abbildung 2.20 (oben) verdeutlicht dies anhand der theoretisch berechneten Flugzeitverteilungen der Elemente Silizium, Chrom und Silber. Ein gleichzeitiger optimaler Nachweis aller Spezies ist aufgrund der zeitlich verschobenen Verteilungen nicht möglich.

Durch Verlängerung der Primärionimpulslänge kann die Verteilung der jeweiligen Spezies verbreitert werden (s. Abb. 2.20 unten). Bei einer bestimmten Impulslänge existiert demnach ein Laserdelay, bei dem das Signal einer jeden Spezies gesättigt ist und somit zu einem optimalen Nachweis aller betrachteten Elemente führt. Ein Intensitätsunterschied ergibt sich nunmehr nur durch die unterschiedliche Bindungsgeschwindigkeit und der dadurch bedingten unterschiedlichen Verweildauer im Laserfeld, was nicht unterbunden werden kann.

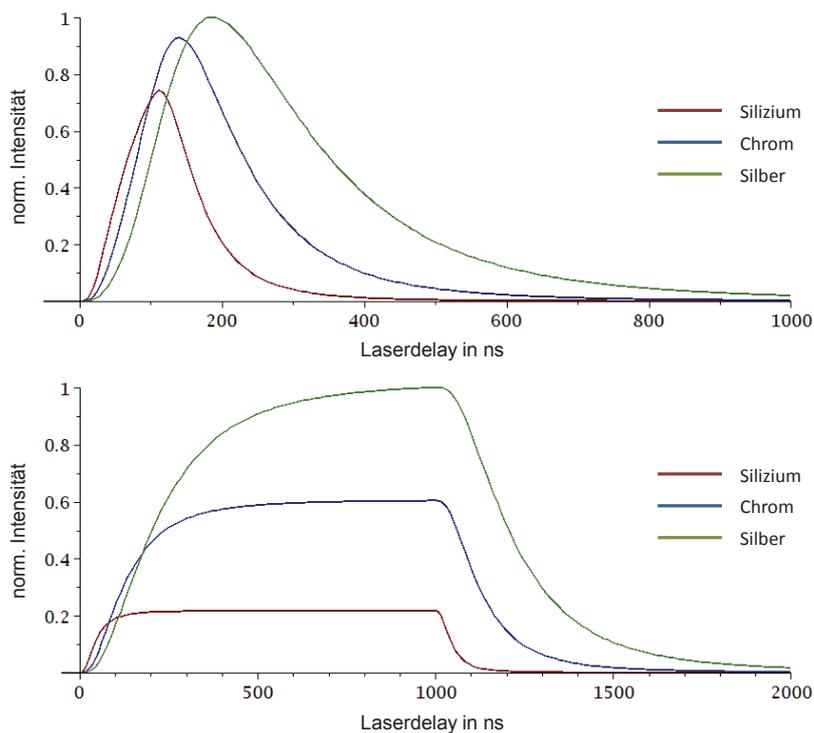


Abbildung 2.20: Theoretische Berechnung der relativen Füllung des Ionisierungsvolumens für unterschiedliche Bindungsgeschwindigkeiten anhand der Elemente Silizium, Chrom und Silber in Abhängigkeit des Laserdelays t_l bei einer Primärionenpulslänge von 100 ns (oben) und 1000 ns (unten). Laserfokushöhe: $400 \mu\text{m}$, Fokusgröße: $\Delta r = 500 \mu\text{m}$

2.5.2 Molekulare Teilchen

Die Beschreibung der Füllung des Ionisierungsvolumens bei molekularen Teilchen basiert gegenüber Atomen nicht auf einer Thompsonverteilung der Energie desorbierter Teilchen, sondern wird durch eine Maxwellverteilung beschrieben [Schnieiders, 1999]. Die theoretische Betrachtung führt, wie im Fall der Thompsonverteilung, auf eine radiale Teilchenverteilung $\frac{dN_\sigma}{dr}$ die durch

$$\frac{dN_\sigma}{dr} = \frac{4 \cdot \sqrt{\pi}}{v_M \cdot t} \cdot \frac{\exp(-X^{-2})}{X^{-2}} \quad \text{mit} \quad X = \frac{v_M \cdot t}{r} \quad \text{und} \quad v_M = \sqrt{\frac{2E_M}{m}} \quad (2.33)$$

beschrieben werden kann [Möllers, 1996]. Im Weiteren muss zur Berechnung der Teilchenzahl $N_d(X_i^q)$ auch hier, wie im Fall der Thompsonverteilung, der Sekundärteilchenfluss $S(t)$ durch eine Faltung mit $\frac{dN_\sigma}{dr}$ berücksichtigt werden. Über die Integration der daraus resultierenden Verteilung über die Raum- und Winkelkoordinaten folgt analog die Raum-Zeit Verteilung der Sekundärneutralteilchen. Die Beschreibung der

Füllung des Ionisierungsvolumens durch eine Maxwellverteilung führt dabei zu demselben qualitativen Verhalten der Teilchen bei Veränderung der oben genannten experimentellen Parameter und wird deshalb hier nicht weiter behandelt. Jedoch muss bei der Betrachtung von Molekülen beachtet werden, dass im Gegensatz zur Analyse von Atomen durch den Sputterprozess und durch die Lasernachionisierung zusätzlich Fragmentierungen auftreten können.

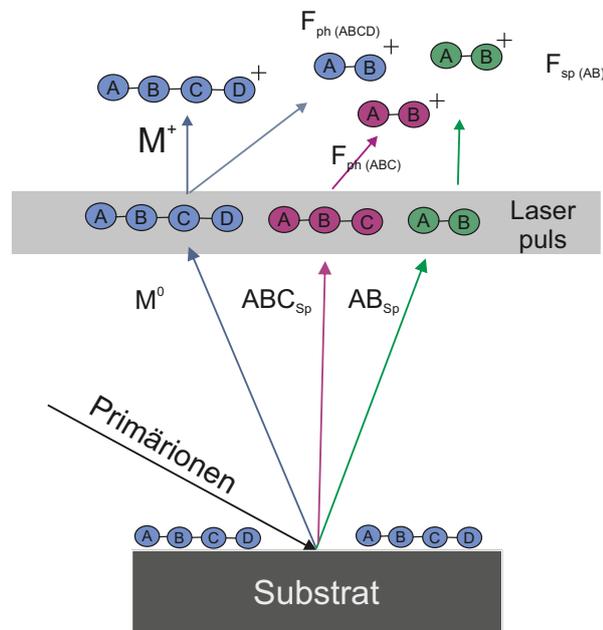


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der Bildung eines Molekülions M^+ ($A-B-C-D$) und eines Fragments F^+ ($A-B$) nach dem Beschuss einer mit dem Molekül M bedeckten Substratoberfläche. Das Molekülion kann nur durch eine intakte Desorption und Lasernachionisierung gebildet werden. Das Fragment F kann jedoch sowohl durch Sputter- als auch Photofragmentierung entstehen. Um die beiden Bildungsmechanismen zu unterscheiden, wird der Index ph für Photo- und sp für Sputterfragmentierung verwendet. Zusätzlich ist in Klammern das Molekül bzw. Molekülfragment angegeben, aus dem das Fragment $A-B$ gebildet wurde.

Abbildung 2.21 zeigt schematisch eine molekulare Probenoberfläche, aus der durch Ionenbeschuss Teilchen desorbiert werden. Die Betrachtung konzentriert sich dabei auf den Nachweis des intakten Moleküls ($A-B-C-D$) und die aus dem Desorptionsprozess bzw. durch Photofragmentierung entstehenden Fragmente ($A-B$). Durch den Beschuss der Oberfläche mit Primärteilchen können zunächst das Gesamtmolekül M ($A-B-C-D$) oder die Sputterfragmente $A-B-C$ bzw. $A-B$ entstehen. Daraus können in Folge des Nachionisierungsprozesses durch direkte Nachionisierung das Molekülion M^+ bzw. das Fragmention $(A-B)^+$ oder durch Photofragmentierung ebenfalls das Fragmention $(A-B)^+$ gebildet werden. Da sich die Betrachtung nur auf das Fragment $A-B$ bezieht, soll hier das Fragment als F bezeichnet werden.¹⁴

Die unterschiedlichen Massen des Moleküls und des Fragments $A-B$ und die daraus

¹⁴ Um die unterschiedlichen Bildungswege des Fragments F zu unterscheiden, wird für eine Sput-

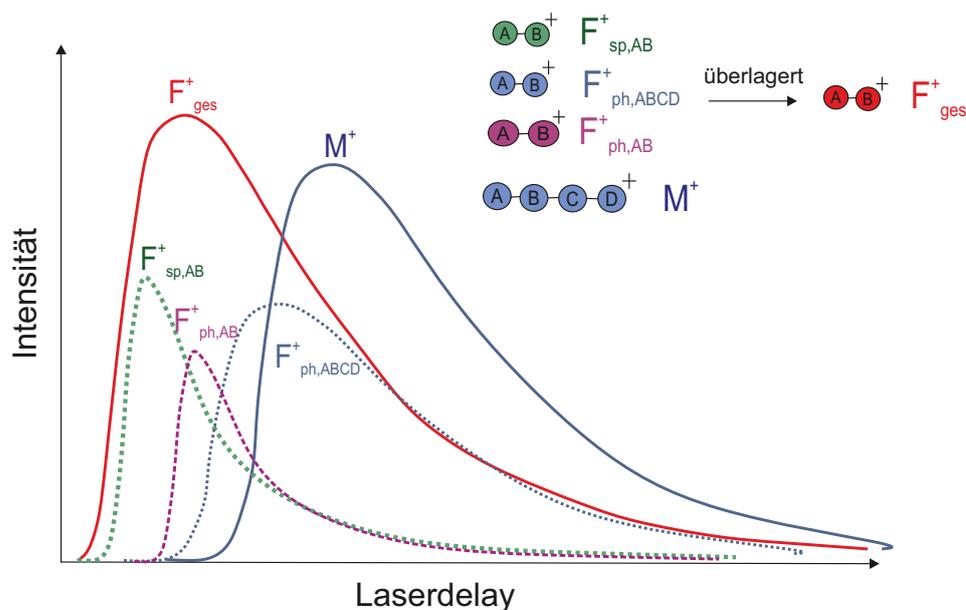


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung der Flugzeitverteilung des Moleküls M und des Fragments $A - B$, wobei bei der Betrachtung des Fragments zwischen dem Photofragment F_{ph} und dem Sputterfragment F_{sp} unterschieden wird. Aufgrund unterschiedlicher Massen des Moleküls M und des Fragments F treten die Flugzeitverteilungen zueinander versetzt auf. Zusätzlich dazu kann aufgrund unterschiedlicher Bildungswege zwischen den Verteilungen von F_{ph} und F_{sp} unterschieden werden, sowie zwischen den Verteilungen der einzelnen Photofragmente $F_{ph,ABCD}$ bzw. $F_{ph,ABC}$, die aus unterschiedlichen Ausgangsmolekülen entstanden sind. Die Überlagerung aller Fragmentverteilungen ist in rot dargestellt.

resultierenden Flugzeitunterschiede führen zu Flugzeitverteilungen, die zueinander zeitlich versetzt auftreten. Zusätzlich führen die unterschiedlichen Bildungswege des Fragments $A - B$ zu Verteilungen, die ebenfalls zueinander zeitlich verschoben sind und zu einer Gesamtverteilung des Fragments überlagern (s. Abb. 2.22). Direkt gesputterte und nachionisierte Teilchen wie das Molekül M und das Fragment $F_{sp,(AB)}$ ergeben den größten Versatz in den Flugzeitverteilungen, der sich aus der Flugzeitdifferenz der beiden Teilchen bis in das Ionisierungsvolumen ergibt. Fragmente F , die aus der Photofragmentierung bspw. aus dem Molekül gebildet werden, haben eine zum Molekül ähnliche, ohne großen Versatz auftretende Verteilung, da hierbei das Fragment erst im Ionisierungsvolumen aus dem Molekül erzeugt wird.

Die Flugzeitverteilung eines kleinen Fragments $A - B$ (rot dargestellt in Abb. 2.22) resultiert demnach aus einer Überlagerung der Verteilungen der verschieden gebildeten Fragmente $A - B$ aus der Sputter- und Photofragmentierung. Bei ausreichendem Abstand des Laserfokus von der Oberfläche und einem hinreichend kurzen PI-Puls kann dabei zwischen den beiden Mechanismen der Fragmentierung unterschieden werden [Sohn, 2011].

terfragmentierung der Index sp und für eine Photofragmentierung der Index ph eingeführt. Um bei der Photofragmentierung zu verdeutlichen, aus welchem größeren Molekül das Fragment entstanden ist, ist dieses ebenfalls als zusätzlicher Index angegeben.

2.6 Anwendung der Laser-SNMS

Bei der Anwendung der Laser-SNMS ist es erforderlich, die quellen- sowie laserspezifischen Parameter auf das zu untersuchende Probensystem und auf die Anforderungen der Messungen einzustellen. Das Laser-SNMS-System lässt sich hinsichtlich der oben genannten Anforderung über unterschiedliche Parameter der Quelle (Pulslänge und PI-Spezies), das Timing des Laserpulses (Laser- bzw. Extraktionsdelay) und weitere Laserparameter (Wellenlänge, Bestrahlungsstärke) anpassen. Die Variation der Primärionenenergie wurde hier nicht mit aufgenommen, da diese im weiteren Verlauf der Arbeit nicht berücksichtigt wird. Zusätzlich spielt die Wellenlänge aufgrund der hier nicht durchstimmbaren Lasersysteme eine untergeordnete Rolle und beschränkt sich auf die Wellenlängen 193 nm und 157 nm.

Das Laser-SNMS-System kann durch die genannten Parameter auf eine bestimmte Art von Probensystem und Nachweisanforderung eingestellt und optimiert werden. Hierbei sind zum einen probenseitig die Probenzusammensetzung und Probenmenge zu nennen. Die Probe kann dabei aus Elementen, Molekülen oder einer Zusammensetzung aus beidem mit unterschiedlichen Konzentrationen bestehen. Als Nachweisanforderungen gelten die Nachweisziele der Messungen, ob beispielsweise eine Übersichtsmessung über alle in der Probe befindlichen Substanzen gefragt ist oder ob nur einzelne Substanzen nachgewiesen werden sollen. Anforderungen wie die Messzeit und damit verknüpfte Anforderung an die Stabilität gewisser Parameter (bspw. Bestrahlungsstärke) sind zusätzlich wichtig.

Um das Laser-SNMS-System auf das jeweilige Probensystem einzustellen, ist es wichtig, den Einfluss der einzelnen experimentellen Parameter zu beschreiben.

2.6.1 Primärionenpulslänge und Extraktionsdelay

Eine Verlängerung der PI-Pulse von kurzen (100 ns) zu langen Pulsen (1500 ns) hat, wie in Kapitel 2.5 gezeigt, einen großen Einfluss auf die Füllung eines vorgegeben Ionisierungsvolumens mit Sekundärteilchen und damit entsprechend auf das Laser-SNMS-Signal. Um bei einer bestimmten Pulslänge eine optimale Signalstärke zu erhalten, ist die Anpassung des Extraktionsdelays ebenfalls sehr wichtig und erfolgt über die Aufnahme von Flugzeitverteilungen.

Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, führen kurze PI-Pulse bei Substanzen mit stark unterschiedlichen Austrittsenergien zu getrennten Flugzeitverteilungen. Dies führt bei einem eingestellten Laserdelay zu einem unterschiedlich effektiven Nachweis der Teilchen. Über die Länge des PI-Pulses ist jedoch eine Anpassung des Systems möglich, so dass ab einer bestimmten Pulslänge die Signale aller betrachteten Spezies maximal werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass lange PI-Pulse den Useful Yield reduzieren und zur Zerstörung wichtiger molekularer Verbindungen auf der

Oberfläche führen können. Kurze Pulse ergeben demnach bei zusätzlicher Optimierung des Extraktionsdelays einen maximalen Useful- und Detected Yield. Demnach sind kurze Pulse zum Nachweis von Substanzen mit geringer Oberflächenkonzentration zu wählen, bei denen der Nachweis so effektiv wie möglich gestaltet werden muss. Jedoch ist es bei kurzen Pulsen oft nicht möglich, mehrere Spezies gleichzeitig optimal nachzuweisen, so dass kurze Pulse nur für den Nachweis weniger oder nur einer Spezies verwendet werden können.

Lange Pulse können insbesondere für Substanzen in hohen Konzentrationen verwendet werden, da hierbei die Effektivität eine untergeordnete Rolle spielt, die Messzeit zum Erreichen einer bestimmten Signalsärke aber erheblich verkürzt werden kann. Zusätzlich ist aufgrund der breiten Flugzeitverteilungen ein gleichzeitiger Nachweis mehrerer Substanzen möglich, was für Übersichtsmessungen sehr wichtig ist.

2.6.2 Bestrahlungsstärke und Wellenlänge

Die Signalstärke bei der Untersuchung von elementaren Substanzen zeigt ein mit ansteigender Bestrahlungsstärke sättigendes Verhalten, so dass bei dem Nachweis von Elementen üblicherweise sehr hohe Bestrahlungsstärken verwendet werden. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass beispielsweise Metalle, die bei der Desorption zu Clusterbildung neigen, durch hohe Bestrahlungsstärken fragmentieren können und somit das reine Metallsignal je nach Bestrahlungsstärke unterschiedlich ausfallen kann. Einen weitaus größeren Einfluss hat die Variation der Bestrahlungsstärke bei der Untersuchung molekularer Substanzen. Insbesondere steht hier die Fragmentierung des Moleküls in Konkurrenz zur Ionisierung. Terhorst [1994] betrachtet dazu die Ratengleichung einer resonanten Zweiphotonenionisierung unter Berücksichtigung einer möglichen Fragmentierung des Moleküls. Theoretische Berechnungen zeigen, dass hohe Bestrahlungsstärken zu einer erhöhten Ionisierungswahrscheinlichkeit aber auch verstärkt zu Fragmentierung des Moleküls führen und damit in Konkurrenz zur Ionisierung stehen. Eine geringe Bestrahlungsstärke dagegen reduziert verstärkt die Aufnahme von weiteren Photonen und somit die Fragmentierung des Moleküls, führt aber auch zu einer verminderten Ionisierungswahrscheinlichkeit. Über die Bestrahlungsstärke ist demnach das Molekül-zu-Fragmentverhältnis zu beeinflussen und muss auf jedes Molekül angepasst werden.

Hinsichtlich unterschiedlicher Wellenlängen ergibt sich bezüglich der Ionisierung von Elementen und Molekülen ein großer Effekt durch unterschiedliche Ionisierungsmechanismen (SPI bzw. MPI). Die SPI spielt insbesondere beim Molekülnachweis eine wichtige Rolle, da hierbei durch einen erhöhten Absorptionswirkungsquerschnitt eine zum MPI-Prozess vergleichbare Signalstärke bei geringerer Bestrahlungsstärke erreicht werden kann [Dambach, 2009]. Bei ausreichend starken Lasern kann bei einem SPI-Prozess im Vergleich zur MPI ein größerer Fokus verwendet und somit ein höherer Useful Yield erzielt werden.

2.6.3 Primärionenspezies

Bezüglich der Wahl der PI-Spezies konnte insbesondere durch die Verwendung polyatomarer Primärionen in der SIMS eine Ausbeutesteigerung erreicht werden (s. Kapitel 2.1.3) [Benguerba u. a., 1991] [Nagy u. a., 2005] [Kersting u. a., 2004]. Hinsichtlich des Nachweises von Molekülen ergibt sich zusätzlich eine Reduzierung der Fragmentbildung [Kersting u. a., 2004]. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei der Verwendung einer Bismutquelle die einzelnen Spezies unterschiedliche Stromanteile am Gesamtstrom besitzen [Brunelle u. a., 2005] [Kollmer, 2004]. Beispielsweise besitzt Bi_5^+ einen geringeren Stromanteil am Gesamtstrom als Bi_1^+ . Um eine zu Bi_1^+ vergleichbare Signalstärke zu erreichen muss daher eine längere Messzeit in Kauf genommen werden und eine ausreichende Stabilität der PI-Quelle und des Lasers gewährleistet sein, damit über einen längeren Zeitraum der PI-Strom sowie die Bestrahlungsstärke des Lasers ausreichend konstant sind.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Aufbau der Analyseapparatur

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau zur Implementierung einer Bismutquelle für die Laser-SNMS an eine kombinierte ToF-SIMS\ Laser-SNMS Apparatur beschrieben.

Die zunächst von Möller [2001] entwickelte ToF-SIMS Apparatur wurde durch Dambach [2009] mittels zweier Excimer-Lasersysteme zu einer kombinierten ToF-SIMS\ Laser-SNMS Anlage weiter entwickelt. Dabei stehen für SIMS Untersuchungen zwei Analysequellen zur Verfügung. Zum einen eine Gallium- und zum anderen eine Bismut-Flüssigmetallionenquelle. Für die Laser-SNMS Untersuchungen ist bis zu diesem Zeitpunkt nur die Galliumquelle implementiert worden. Um die Bismutquelle, die im Gegensatz zur Galliumquelle über die Verwendung polyatomarer Cluster die Vorteile einer erhöhten Zerstäubungsausbeute intakter molekularer Sekundärteilchen bietet, auch für die Laser-SNMS zugänglich zu machen, wurde im Rahmen dieser Arbeit diese in das bestehende System integriert. Die verwendete Apparatur ist in Abbildung 3.1 dargestellt und wird im Weiteren näher beschrieben.

Bei der kombinierten ToF-SIMS\ Laser-SNMS Apparatur handelt es sich um eine Ultrahochvakuumanlage, die durch ein spezielles von Möller [2001] entwickeltes Pumpensystem mittels mehrerer Druckstufen auf einen Druck von 10^{-9} bis 10^{-10} mbar gepumpt werden kann. Derartige Drücke werden benötigt, um zum einen die freie Weglänge der Teilchen im Vakuum soweit zu erhöhen, dass Stöße der Primärionen bzw. Sekundärteilchen mit dem im Restgas befindlichen Teilchen vernachlässigt werden können. Zum anderen muss eine Wiederbedeckung der in der Apparatur befindlichen Probe durch Substanzen aus dem Restgas verhindert werden, was bei der Analyse der Oberfläche zu unspezifischen störenden Signalen führen würde. Darüber hinaus sind auch für die Laser-Nachionisierung derartige Drücke von besonderer Bedeutung, da durch die Laserstrahlung sowohl die von der Oberfläche desorbieren zerstäubten Sekundärteilchen als auch sich bereits im Ionisierungsvolumen befindliche Restgasteilchen ionisiert werden und diese beiden Teilchenarten nicht unterschieden werden können. Zusätzlich führen höhere Drücke zu einem erheblichen Anstieg an nachionisierten unspezifischen Restgasteilchen und damit zu einem störenden Untergrundsignal. Das Pumpensystem besteht aus einer ölfrei betriebenen Membranpumpe zur Erzeugung eines Vorvakuums mit einem zusätzlichen Buffer-

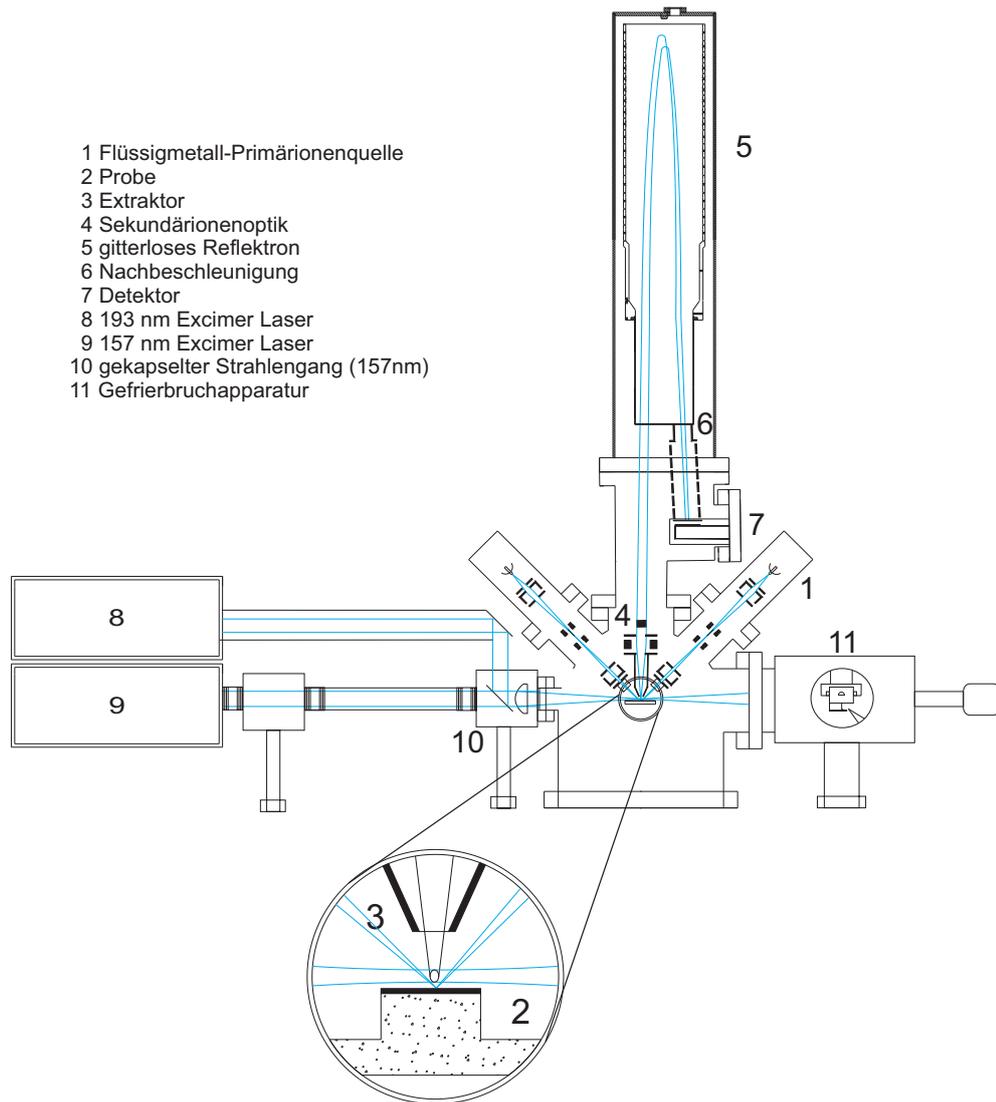


Abbildung 3.1: Darstellung der kombinierten ToF-SIMS/Laser-SNMS Apparatur.

volumen, welches in bestimmten zeitlichen Abständen abgepumpt wird. Dadurch kann ein ausreichendes Vorvakuum über einen längeren Zeitraum aufrecht erhalten werden, ohne die Membranpumpe durchgängig zu betreiben, was störende, durch die Pumpe erzeugte Vibrationen unterbindet. Die Erzeugung des Ultrahochvakuums wird durch diverse Turbomolekularpumpen, eine Titan-Sublimationspumpe sowie eine im Hauptrezipienten integrierte Kaltfalle erreicht.

Um eine hohe Ortsauflösung bei hochaufgelösten Lateralverteilungsbildern zu gewährleisten, müssen die durch das Pumpensystem und den Boden auf die Anlage übertragenen Schwingungen unterbunden werden. Dies erfolgt durch schwingungsdämpfende Kopplungsstücke zwischen den verwendeten Pumpen und der Analyse- kammer sowie einem doppelt gedämpften luftdruckgeregelten System zur Minimie-

rung der Schwingungsübertragung über den Boden auf die Anlage. Das Einbringen einer ungekühlten Probe in die Analysekammer erfolgt über ein mehrstufiges Schleusensystem bestehend aus mehreren Vorkammern mit unterschiedlichen Druckstufen, wobei die Übergabe der Proben in die unterschiedlichen Kammern mittels mehrerer magnetgelagerter Transferstangen erfolgt. Zur Analyse gekühlter Proben dient eine von Möller [2008] integrierte Hochvakuumschnittapparatur. Diese ermöglicht es, gefrorene Proben innerhalb des Vakuums mittels eines Messers zu schneiden oder unbehandelt im gekühlten Zustand in die Hauptkammer zu transferieren und zu analysieren. Dabei wird durch einen konstant gekühlten Transfer der Probe ein Abdampfen von flüchtigen Stoffen verhindert. Gleichwohl ermöglicht eine integrierte einstellbare Temperaturregelung ein gezieltes Abdampfen unerwünschter Substanzen, wie z.B. bei der Präparation adsorbiertes Wasser. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich ein spezieller Probenhalter konzipiert, der es ermöglicht, mit Hilfe der Schnittapparatur die Technik des Hochvakuumgefrierbruchs durchzuführen, was zuvor nur außerhalb des Vakuums möglich war. Im Hauptrezipienten ist die Probe mittels eines computergesteuerten Manipulators durch Verschiebung in X,Y,Z-Richtung sowie durch Rotation und Tilten des Manipulators mikrometergenau frei positionierbar. Oberhalb des Manipulators in einem Winkel von 45° zur Oberflächennormalen befinden sich die für die Desorption der Sekundärteilchen benötigten Primärionenquellen. Ein aus zwei Excimer-Lasern bestehendes Lasersystem ist so angeordnet, dass die Laserstrahlung mittels optischer Spiegel und Linsen parallel zur Probenoberfläche in den Rezipienten eingespiegelt werden kann. Dabei ist der Probenhalter so konzipiert, dass sich die Probe auf einem etwa 10 mm breiten Steg befindet, so dass sich die Laserstrahlung durch eine Linse fokussieren lässt, ohne zusätzliches Probenmaterial durch die Randstrahlen zu desorbieren. Senkrecht zur Oberfläche ist der Flugzeitanalysator am Hauptrezipienten angebracht. Der Flugzeitanalysator besteht dabei aus einem Extraktor mit sich anschließender Sekundärionenoptik, durch die die Sekundärionen in ein gitterloses Reflektron geleitet werden, einer Nachbeschleunigungsstrecke und einem sich anschließenden Ionendetektor.

Weitere an der Hauptkammer angebrachte Elemente, die aufgrund der Übersicht nicht in Abbildung 3.1 dargestellt sind, sind eine Elektronenquelle, ein Elektronendetektor und eine Gasquelle, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht zum Einsatz kamen.

3.2 Primärionenquellen

Bei der im Rahmen dieser Arbeit zur Desorption von Sekundärteilchen verwendeten Analysequellen handelt es sich um Flüssigmetallionenquellen (*Liquid Metal Ion Sources*, LMIS), die basierend auf dem Prinzip der Feldemission geladene Primärionen erzeugen [Swanson, 1983].

Die Feldemission erfolgt dabei über einen mit einem flüssigen Metall benetzten Emitter. Durch Anlegen eines starken elektrischen Feldes bildet sich aus dem flüssigen Metall an der Spitze des Emitters ein so genannter Taylor Conus [Taylor, 1964] aus, wodurch Ionen in einem sehr kleinen Volumen von etwa 50 nm [Swanson, 1994] Durchmesser erzeugt werden. Mittels geeigneter ionenoptischer Elemente und elektrostatischer Ablenker kann der Ionenstrahl zum einen fokussiert auf die Probenoberfläche gelenkt werden und zum anderen definiert über die Oberfläche bei einer maximalen Fläche von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ gerastert werden. Durch das geringe Erzeugungsvolumen der Primärionen ist es möglich, den Strahl auf 100 nm zu fokussieren [Brunelle u. a., 2005] [Kollmer, 2004] [Vickerman u. Briggs, 2013].

In der SIMS und der Laser-SNMS wird die Quelle in einem gepulsten Modus betrieben. Dabei wird der Primärionenstrahl über ein elektrostatisches Feld für eine definiert einstellbare Zeit in eine strahldurchführende Position auf eine Lochblende gelenkt und anschließend wieder aus der Quellenachse herausgelenkt [Schröder, 2006]. Dabei sind Pulslängen von 10 ns bis einigen 1000 ns möglich. Flüssigmetallionenquellen zeichnen sich dadurch aus, dass sie in unterschiedlichen Modi betrieben werden können. Nach der Firma [IonTof-GmbH] ergeben sich für den Ionenstrahl je nach eingestelltem Modus unterschiedliche Spezifikationen, wobei in der SIMS und Laser-SNMS zum einen die laterale Ortsauflösung und zum anderen die zu erreichende Pulslänge von besonderer Bedeutung sind. Häufig verwendete Modi sind der *High-Current-Bunched-Mode* (HC-BU) und der *Burst-Alignment-Mode* (BA). Im ersteren Modus kann eine moderate Ortsauflösung von 2-10 μm bei Pulslängen < 800 ps erreicht werden. Dieser Modus eignet sich für die Aufnahme von Spektren und Lateralverteilungsbilder mit sehr hoher Massenauflösung bei moderater Ortsauflösung. Der BA-Modus dagegen zeichnet sich durch eine vergleichsweise hohe Ortsauflösung von etwa 300 nm und eine Pulslänge von 20-100 ns aus. Dieser Modus eignet sich für hochaufgelöste Lateralverteilungsbilder bei Nominalmassenauflösung¹. Für ultrahochaufgelöste laterale Verteilungsanalysen kann durch Verringerung des Stroms im *Collimated-Mode* (CM) eine Ortsauflösung von 100 nm erreicht werden.

3.2.1 Gallium-Flüssigmetallionenquelle

Bei der verwendeten Gallium-Flüssigmetallionenquelle handelt es sich um eine bei 25 kV betriebene 2-linsige Galliumquelle [Bendel, 1994]. Dabei wird für die Primärionenerzeugung hoch Isotopen-angereichertes ^{69}Ga verwendet, welches bei der Primärionenerzeugung wenig bis keine Cluster bildet, so dass eine Massenseparierung einzelner Ga-Spezies nicht notwendig ist [Hill, 2001]. Andererseits ist man aber bei einer mit Gallium betriebenen Quelle bei der Art der Primärionen auf reine monoatomare Ga^+ -Ionen beschränkt. Dies bietet allerdings die Möglichkeit, einen beliebig langen homogenen Primärionenpuls aus reinem atomarem Gallium zu generie-

¹ in der SIMS ohne *Delayed-Extraction*, bei der auch höhere Massenaufösungen erreichbar sind

ren. Eine Verlängerung der Primärionenpulse führt in der Laser-SNMS auf elementaren Proben zu einer Sättigung des Ionensignals einzelner Elemente, so dass ab einer bestimmten Länge des Pulses keine Intensitätssteigerung mehr erreicht werden kann (s. Kapitel 2.5). Diese Art von Primärionenquelle wurde standardmäßig für die SIMS und Laser-SNMS verwendet und zeigt bei SIMS-Untersuchungen an molekularen Oberflächen gegenüber Clusterquellen, wie z.B. Gold- oder Bismutclusterquellen, durch eine erhöhte Fragmentierung großer Moleküle erhebliche Nachteile [Kersting u. a., 2004].

3.2.2 Bismut-Flüssigmetallionenquelle

Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bismutquelle der Firma [IonTof-GmbH] handelt es sich um eine 3-linsige Flüssigmetallionenquelle, die wie die Gallium-Quelle bei 25 kV betrieben wird. Ein wesentlicher Unterschied bei der Verwendung von Bismut als Metall gegenüber Gallium liegt in der Erzeugung von unterschiedlichen Bismutspezies. Der DC-Strom der Quelle beinhaltet neben den reinen Bi_1^+ -Ionen zusätzliche unterschiedliche Arten von Bi -Clustern wie z.B. Bi_2^+ , Bi_3^+ , Bi_5^+ , Bi_7^+ , Bi_3^{++} , Bi_5^{++} , Bi_7^{++} die sich in der Zahl der Bismut-Konstituenten und der Ladung unterscheiden [Brunelle u. a., 2005] [Touboul u. a., 2005] [Kollmer, 2004]. Um gezielt nur eine Spezies für die Analyse zu verwenden, können die unterschiedlichen Bi_n^+ -Ionen mittels eines Massenfilters separiert werden [Brunelle u. a., 2005]. Die Massenseparierung erfolgt dabei elektrodynamisch über zwei separat angesteuerte Ablenkeinheiten, den Prechopper und den Chopper. Über den Prechopper wird aus dem durch den Emitter erzeugten kontinuierlichen Strahl ein Ionenpuls einer vorgegebenen Länge herausgeschnitten. Dabei beinhaltet der herausgeschnittene Puls alle möglichen Bismutspezies, die sich aufgrund unterschiedlicher Flugzeiten in der Quelle zeitlich trennen. Mit Hilfe des zweiten Ablenkers, des Choppers, kann dann gezielt eine bestimmte Primärionenart für die Analyse separiert werden. Die einstellbaren Pulslängen für die Verwendung einer Spezies sind dabei aufgrund der Abmessungen der Quelle, die für den Einsatz in der SIMS konzipiert wurde, auf etwa 150 ns begrenzt. Eine genaue Betrachtung des Massenfilters und der einstellbaren Pulslängen erfolgt in Kapitel 5.1.

3.3 Lasersysteme

Bei den hier verwendeten Lasersystemen handelt es sich um zwei Excimer-Lasersysteme zur nichtresonanten Nachionisierung, die im UV-Bereich bei einer Wellenlänge von 193 nm und im VUV-Bereich bei 157 nm arbeiten. Die Lasersysteme und

deren Eingliederung an die Anlage sind schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt, wobei das UV-Lasersystem und der dazugehörige Strahlenverlauf oben und das VUV-System mit der gekapselten Strahlführung unten im Bild dargestellt sind. Das Massenspektrometer und der dazugehörige Anlagentisch sind in der Mitte positioniert, wobei zu Übersichtszwecken nur der Hauptrezipient im Querschnitt ohne zusätzliche Quellen dargestellt ist.

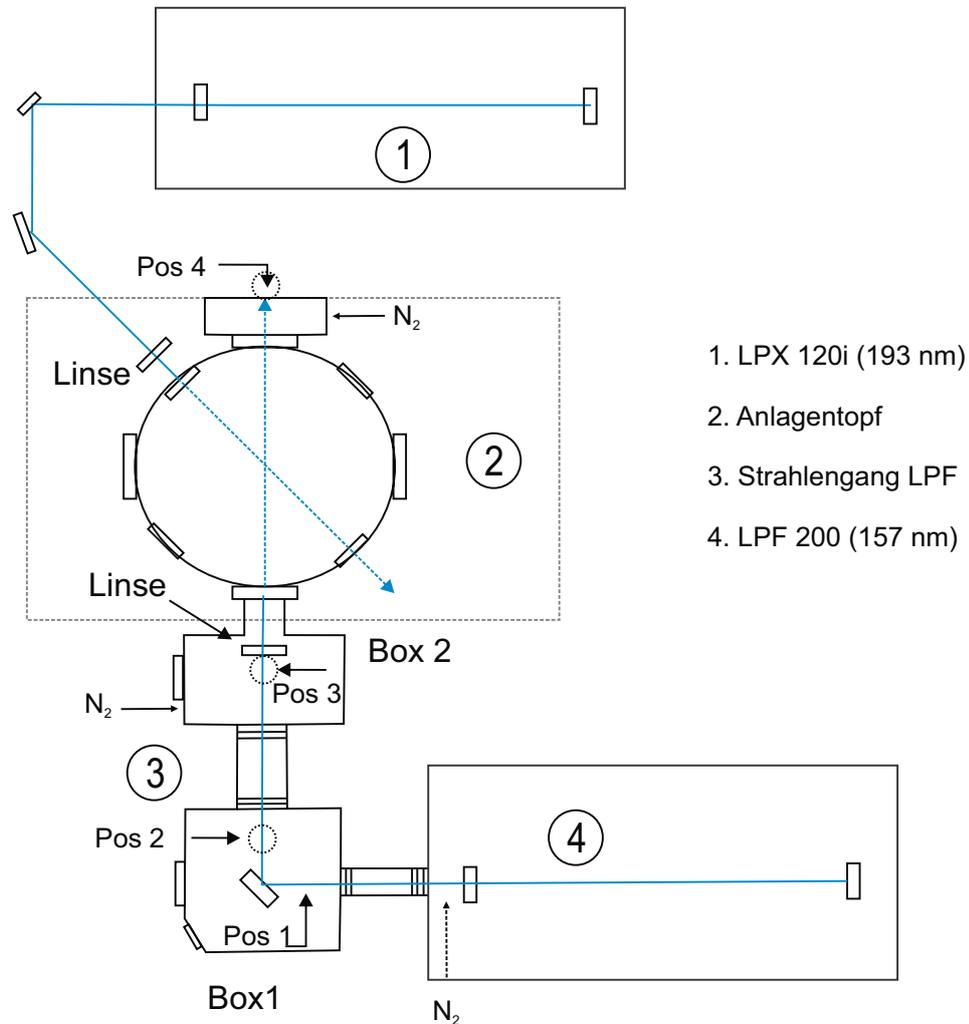


Abbildung 3.2: Darstellung des UV- bzw. VUV-Lasersystems bestehend aus dem Laser LPX 120i (193nm) (1) mit einem an Raumatmosphäre geführten Strahlengang und dem Laser LPF 200 (157nm) (2) mit einer gekapselten, von der Raumluft getrennten Strahlführung (3) und dessen Integration an den Hauptrezipienten (2) der ToF-SIMS\ Laser-SNMS Apparatur.

3.3.1 UV-Excimer Lasersystem

Bei dem UV-Lasersystem handelt es sich um einen mit ArF -Gas betriebenen Excimer-Laser des Typs LPX 120i der Firma Lambda Physik, der bei einer Wellenlänge von

193nm und einer entsprechenden Photonenenergie von 6,4eV arbeitet. Das Profil des Lasers besitzt eine rechteckige Geometrie mit einer Ausdehnung von etwa $10 \times 23 \text{ mm}^2$, wobei eine homogene Verteilung der Energie nur im Bereich von $5 \times 16 \text{ mm}^2$ besteht, die zum Rand des Profils abnimmt. Nach dem Austritt der Strahlung aus dem Resonator des Lasers wird diese unter normaler Atmosphäre des Raumes mittels zweier Umlenkspiegel (45° und $67,5^\circ$) in Richtung eines Eintrittsfensters am Hauptrezipienten der Anlage gespiegelt. Es handelt sich bei den verwendeten Umlenkspiegeln um speziell auf die Wellenlänge und die Ablenkwinkel abgestimmte hochreflektierende Spiegel mit einer Reflexion von etwa 90 Prozent. Durch ein Blenden-system bestehend aus einer Blende mit festem rechteckigen Profil und einer zweiten größenverstellbaren Blende besteht die Möglichkeit, diffuse Randstrahlen auszublen- den und ein homogenes Profil einer bestimmten Größe aus dem Strahl heraus zu schneiden. Bei der Verwendung einer Wellenlänge von 193nm müssen für eine gesättigte Ionisierung von Elementen Bestrahlungsstärken von 10^{10} W/cm^2 erreicht werden. Dieses kann bei dem verwendeten Laser nur über eine Fokussierung der Strahlung erfolgen. Dazu wird eine strahlfokussierende plankonvexe Linse mit einer Fokuslänge von 254mm verwendet, die das Strahlprofil bei der Verwendung eines instabilen Resonators mit einer Divergenz von $0,2 \times 0,2 \text{ mrad}$ auf etwa $440 \times 140 \mu\text{m}^2$ fokussiert. Dabei muss für die Verwendung in der Laser-SNMS der Fokus mikrome- tergenau in allen drei Raumrichtungen positionierbar sein. Hierzu ist die Linse auf einem durch drei Mikrometerschrauben in X,Y,Z-Richtung verstellbaren Verschiebe- tisch befestigt. Der Transmissionsverlust des beschriebenen Systems durch die Um- lenkspiegel, die Linse, die Eintrittsfenster und die Strahlführung von etwa 2m beträgt über 50 Prozent der Ausgangsleistung des Lasers, wobei ein Großteil der Energie durch die Absorption der Strahlung durch den Sauerstoff der Umgebungsluft ent- steht. Eine Strahldurchführung mit einer weniger energieabsorbierenden Umgebung kann dabei die erreichbaren Bestrahlungsstärken erhöhen, ist aber mit einem erheb- lichen Mehraufwand (s. Kapitel 3.3.2) verbunden. Da im Allgemeinen die Bestrah- lungsstärken trotz der Absorption in der Laborluftumgebung für einen effizienten Ionisierungsprozess ausreichend sind, wurde auf eine Installation eines speziellen Strahlengangs verzichtet. Die Spezifikation des Lasersystems und der im Strahlen- gang verwendeten Komponenten ist in Tabelle 3.1 noch einmal aufgeführt.

Für die Nachionisierung von Molekülen ist es aufgrund von Photofragmentierung wichtig, die Leistungsdichte in einem bestimmten Bereich variieren zu können. Mit- tels dielektrischer Abschwächer kann dabei in Abhängigkeit des Winkels der auf- treffenden Strahlung kontinuierlich die Leistungsdichte in einem Bereich zwischen 80 und 2 Prozent der Ausgangsleistungsdichte eingestellt werden. Die transmittierte Energie kann dabei mittels eines Energiemesskopfes hinter den Abschwächern und vor der fokussierenden Linse für jede Abschwächereinstellungen problemlos gemes- sen und somit die Bestrahlungsstärke im Fokus berechnet werden.

UV-Lasersystem	
Wellenlänge	193 nm
Photonenenergie	6,4 eV
max. Pulsenergie	100 mJ
Pulslänge	10 ns
max. Repetitionsrate	200 Hz
Strahlabmessung	10 × 23 mm ²
Divergenz	0,2 × 0,2 mrad
Linse	MgF ₂ , plankonvex, f = 254 mm
Fokusgröße	440 × 140 μm
1. Umlenkspiegel	CaF ₂ 45 HR 193 nm T = 90
2. Umlenkspiegel	CaF ₂ 67,5 HR 193 nm T = 90

Tabelle 3.1: Kenndaten des Lasersystems LPX 120i mit zusätzlich eingebauten optischen Komponenten.

3.3.2 VUV-Excimer Lasersystem

Bei dem Lasersystem handelt es sich um einen im VUV-Bereich arbeitenden Excimer-Laser der Firma Coherent, der nach [Dambach, 2009] für die Laser-SNMS an die Anlage integriert worden ist. Die emittierte Strahlung besitzt über eine F₂-Gasfüllung eine Wellenlänge von 157 nm, was einer Photonenenergie von 7,9 eV entspricht. Aufgrund der hohen Absorption der Strahlung in Anwesenheit von Sauerstoff wird diese durch einen von der Raumluft getrennten, abgekapselten Strahlengang geführt.

Die emittierte Laserstrahlung wird nach dem Austritt aus dem Resonator über einen im Winkel von 45° hochreflektierenden Spiegel in Richtung des Einkoppelfensters der Anlage gespiegelt. Das Strahlprofil ist wie bei der 193 nm Strahlung rechteckig und besitzt vergleichbare Abmessungen von 10 × 23 mm² bei ähnlich zum Rand des Profils abfallender Energie. Mittels einer Blende werden auch hier störende Randstrahlen ausgeblendet und ein homogenes Profil aus dem Strahl herausgeschnitten. Über eine auf 157 nm abgestimmte fokussierende CaF₂-Linse mit einer Brennweite von 320,39 mm wird die Laserstrahlung fokussiert über ein CaF₂-Fenster in die Anlage eingekoppelt. Durch die Verwendung eines stabilen Resonators und der dadurch bedingten hohen Divergenz von 2 × 6 mrad kann eine Fokusgröße von 690 × 370 μm² erreicht werden. Die Linse ist dabei über eine Positionierungseinheit, bestehend aus drei über Elektromotoren gesteuerten Mikrometerschrauben, in allen drei Raumrichtungen positionierbar und über eine elektrische Durchführung auch von außerhalb des gekapselten Strahlengangs ansteuerbar. Die Spezifikationen des Lasers sowie zusätzlich verwendete optische Elemente sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Der gekapselte Strahlengang besteht aus zwei aus Edelstahl angefertigten Boxen und zwei zusätzlichen Verbindungsstücken, über die zum einen die erste Box mit dem Gehäuse des Lasers und zum anderen die Boxen untereinander verbunden sind (s. Abb. 3.2). Die von dem Laser und über den Boden übertragenen Schwingungen werden dabei über

VUV-Lasersystem	
Wellenlänge	157 nm
Photonenenergie	7,9 eV
max. Pulsenergie	30 mJ
Pulslänge	17 ns
max. Repetitionsrate	200 Hz
Strahlabmessung	5-12 x 23 mm ²
Divergenz	2 x 6 mrad
Linse	CaF ₂ , plankonvex, f = 320,39 mm
Fokusgröße	690 x 370 μm ²
Umlenkspiegel	CaF ₂ 45 HR 157 nm T = 90

Tabelle 3.2: Kenndaten des Lasersystems LPF 200 mit zusätzlichen eingebauten optischen Komponenten.

Wellbalge, die sich an den Enden der Verbindungsstücke befinden, aufgefangen. Eine Kopplung des Strahlengangs an die Anlage erfolgt über eine gewöhnliche Flanschverbindung zwischen dem Hauptrezipienten und der zweiten Box. In den Boxen sind zudem Befestigungen zur Positionierung optischer Elemente wie z.B Linsen und Blenden angebracht.

Eine geeignete Umgebungsatmosphäre für die Transmission einer Laserstrahlung von 157 nm ist zum einen durch ein Vakuum oder durch eine reine Stickstoff-Atmosphäre möglich. Nach Govorkov u. a. [2001] ist eine Evakuierung des Strahlengangs auf einen Druck von 0,2 mbar nötig, um einen Transmissionsverlust von 6 Prozent pro Meter zu erreichen. Das erfordert gleichzeitig ein geeignetes Pumpensystem und einen speziell für diese Drücke ausgelegten Strahlengang, was nur durch einen erheblichen Mehraufwand und die Anschaffung weiterer Pumpen möglich wäre. Zudem erhöht sich bei niedrigerem Druck die freie Weglänge der noch im Strahlengang befindlichen Teilchen. Insbesondere durch die Laserstrahlung an Blenden freigesetztes Material führt bei einer erhöhten freien Weglänge dazu, dass dieses die optischen Elemente erreichen und belegen kann, wodurch die optischen Eigenschaften des Materials sich verändern können. Eine Folge davon ist ein erhöhter Transmissionsverlust der Strahlung durch die jeweiligen beschädigten Optiken. Eine die Strahlung ausreichend transmittierende Gasfüllung würde die freie Weglänge verringern und somit das Verschmutzen der Optiken vermindern.

Die durch Dambach [2009] implementierte Methode eines technisch einfacheren mit Stickstoffüberdruck betriebenen Strahlengangs führt zu Transmissionsverlusten von etwa 22 Prozent pro Meter bei gleichzeitig hohem Stickstoffverbrauch von etwa 200 Liter pro Stunde. Eine weitere Methode zur Erzeugung einer geeigneten Atmosphäre bei vergleichbarer Transmission ist das Abpumpen des Strahlengangs mit zusätzlicher Verwendung eines Flushinggases, wobei eine erhebliche Reduzierung des Flushinggasverbrauches stattfindet.

Der in dieser Arbeit verwendete Strahlengang wird mittels Stickstoff-Flushing bei

einem Unterdruck von etwa 2mbar betrieben. Mittels einer an Box 1 angebrachten Drehschieberpumpe kann der Strahlengang zunächst auf einen Druck von 0,1mbar abgepumpt werden und anschließend über zwei Gaseinlässe mit Stickstoff geflusst werden. Kontrolliert werden die Stickstoffströme durch einen an Leitung 1 angebrachten Durchflussregler, der den Stickstofffluss pro Stunde angibt und durch den Stickstofffluss durch Leitung 2, der so kontrolliert wird, dass im Strahlengang ein Druck von etwa 2mbar herrscht.

Da aufgrund des gekapselten Strahlengangs eine Energiemessung vor der Linse nicht ohne Weiteres möglich ist, wird für die Berechnung der Bestrahlungsstärke im Fokus zuvor die Transmission des Strahlengangs bestimmt. Als Ausgangspunkt wird dabei die Position 1 (s. Abb. 3.2) gewählt, an der über eine von außen ansteuerbare, verschiebbare Halterung ein Energiemesskopf zur Energiemessung fest in Box 1 integriert ist und in den Strahl geführt werden kann. Über eine Energiemessung an Position 2 können die Transmissionsverluste aufgrund des Ablenkspiegels bestimmt werden, die etwa 10 Prozent der Ausgangsenergie ausmachen und den Angaben des Herstellers entsprechen. Vor der fokussierenden Linse an Position 3 werden durch diese Art von Strahlengang noch 63 Prozent der Ausgangsleistung erreicht. Eine zusätzliche Kontrolle der Energie des Lasers kann über einen externen Messkopf an Position 4 durch die Messung der austretenden Strahlung aus dem Topf erreicht werden. Eine Variation der Bestrahlungsstärke kann wie im UV-Lasersystem durch die Verwendung von dielektrischen Spiegeln erreicht werden, die auf eine Wellenlänge von 157nm abgestimmt sind. Um einen Strahlversatz durch die Verwendung eines Spiegels auszugleichen, wurde ein Abschwächerpaar verwendet, das in einem Winkel von 2α zu einander steht.

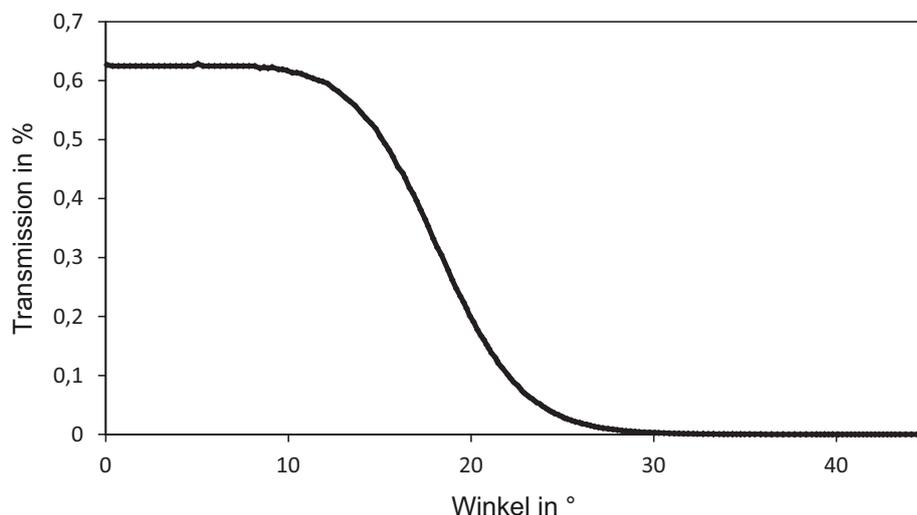


Abbildung 3.3: Transmission der dielektrischen Abschwächer für 157nm Strahlung in Abhängigkeit des Winkel nach LASEROPTIK-GmbH. Der Winkel α stellt den halben Winkel zwischen beiden Abschwächern dar.

Da eine Energiemessung nach den Abschwächern aufgrund des Strahlengangs im Messbetrieb nicht möglich ist, wird zur Berechnung der Transmission eine Eichkurve verwendet, die eine Beziehung zwischen transmittierter Energie und eingestelltem Winkel wiedergibt. Die Charakteristik der Abschwächer ist nach LASEROPTIK-GmbH in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Daten basieren auf theoretischen Berechnungen der Transmission in Abhängigkeit des Winkels der Herstellerfirma LASEROPTIK-GmbH für dielektrische Abschwächer unter optimalen Bedingungen für eine Wellenlänge von 157 nm. Aufgetragen ist der einfache Winkel α gegen die transmittierte Energie des Abschwächerpaares.

3.4 Flugzeitanalysator und Registrierung

Die massenspektrometrische Analyse desorbiert Teilchen erfolgt nach dem Flugzeitprinzip in einem Flugzeitanalysator, der aus unterschiedlichen Einheiten zusammengesetzt ist. Die zu untersuchenden Ionen werden beim Durchlaufen des Analysators aufgrund ihrer unterschiedlichen Flugzeiten nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis separiert, wobei überwiegend durch den Aufbau des Analysators Einfluss auf die Massenauflösung R und die Transmission T genommen werden kann. Um die intrinsisch oder durch Laserstrahlung ionisierten Teilchen aus dem Erzeugungsraum oberhalb der Probe in den Analysator zu leiten, wird eine Extraktionseinheit bestehend aus einem Extraktor und einer Sekundärionenoptik verwendet. Über eine an den Extraktor angelegte Spannung von 1,6 kV in der Laser-SNMS und 2 kV in der SIMS, werden die Ionen zunächst in Richtung des Analysators beschleunigt. Nach Verlassen der Extraktionseinheit durchfliegen die Sekundärteilchen eine feldfreie Driftstrecke und gelangen in eine spezielle Reflektoreinheit nach Bergmann u. a. [1990], die eine hohe Transmission ermöglicht und Energiefehler, die durch den Zerstäubungsprozess bzw. bei der Laser-SNMS durch die Nachionisierung hervorgerufen werden, in höheren Ordnungen kompensiert. Dadurch zeichnet es sich für die Verwendung in der Laser-SNMS gegenüber einem normalen Reflektron durch eine höhere Massenauflösung aus [Kollmer, 2001] [Kollmer, 1997]. Anschließend durchlaufen die Ionen eine Beschleunigungstrecke, um mittels einer Spannung von 10 kV auf einen Detektor nachbeschleunigt zu werden.

Der Detektor zur Registrierung der erzeugten Ionen ist so ausgelegt, dass auch die bei der SIMS entstehenden geringen Ströme im Bereich von 10^{-15} A durch eine mehrfache Verstärkung registriert und verarbeitet werden können. Dies geschieht üblicherweise über drei aufeinander folgende Konversionen, einer Ionen-Elektronen-Konversion durch eine Multi-Channelplate (MCP), und nach Daly [1960] einer Elektronen-Photonen-Konversion in einem Szintillator und einer Photonen-Elektronen-Konversion durch einen Photomultiplier. Dabei ist die Ionen-Elektronen-Konversion stark von der Geschwindigkeit der auftreffenden Ionen abhängig [Nie-

huis, 1988]. Durch die Nachbeschleunigung wird gewährleistet, dass auch Ionen mit hoher Masse eine ausreichende Anzahl an Elektronen generieren. Durch eine Registrierungseinheit, die sich im SIMS-Betrieb von der in der Laser-SNMS verwendeten unterscheidet, kann durch einen definiert vorgegebenen Startzeitpunkt und durch das ausgegebene Detektorsignal die Flugzeit der Ionen ermittelt werden. Im SIMS Modus generiert ein Time-to-Digital-Converter mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 50 ps und einer Wiederholrate von 10 kHz den Startzeitpunkt und registriert gleichzeitig das Detektorsignal als Stoppsignal. Aufgrund der geringen Ströme und einer geringen Wahrscheinlichkeit, dass pro Zyklus mehrere Ionen in einen Zeitkanal fallen, wird eine Einzelionenzähltechnik verwendet. Dies bedeutet, dass nur einzelne Ereignisse und keine Intensitäten pro Kanal registriert und für jeden Analysezyklus aufaddiert werden. In der Laser-SNMS erfolgt der Startzeitpunkt ebenfalls über das vom PC-TDC ausgegebene Signal. Jedoch erfolgt die Registrierung des Detektorsignals über einen Analog-Digital-Wandler mit einer 8-bit Wandlerdynamik und einer Abtastrate von 500 MHz und einer Kanalbreite von 2 ns. Aufgrund der in der Laser-SNMS erzeugten hohen Ströme wird mit Hilfe des Analog-Digital-Wandlers das gesamte Signal in einem Zyklus abgerastert und somit die Intensität pro Kanal erfasst.

3.5 Analysezyklus in der Laser-SNMS

Der zeitliche Ablauf eines Analysezyklusses in der Laser-SNMS besteht aus der Erzeugung des Primärionenpulses, eines Gegenfelds zur Sekundärionenunterdrückung, dem Laserpuls und der Extraktion (s. Abb. 3.4). In der Primärionenquelle erzeugte Primärteilchen werden zunächst auf die Oberfläche gelenkt, so dass durch den darauf folgenden Sputterprozess Sekundärteilchen die Oberfläche verlassen. Intrinsic gebildete Sekundärionen werden über ein zwischen Extraktor und Oberfläche angelegtes Gegenfeld auf die Oberfläche zurück gedrückt, so dass im weiteren Prozess nur neutrale Teilchen nachionisiert und detektiert werden. Der zeitliche Ablauf eines Analysezyklusses in der Laser-SNMS ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Zunächst wird ein Primärionenpuls der Länge t_p (blau) und ein Gegenfeld (grün) zwischen Extraktor und Probenoberfläche generiert. Über ein zeitliches Delay t_d kann dabei Einfluss auf die Dauer des Gegenfeldes genommen werden, so dass nach Auftreffen der letzten Primärionen auf der Oberfläche die Sekundärionen ausreichend unterdrückt werden. Nach Beendigung der Sekundärionenunterdrückung folgt eine Zeitdauer von 100 ns, in der zwischen Extraktor und Oberfläche kein elektrisches Feld anliegt und in der der Laserpuls erfolgt. Der Laserpuls ist separat über das Laserdelay t_l mit einer Genauigkeit von 0,1 ns regulierbar. Anschließend folgt über einen Zeitraum von einigen μ s die Extraktion der nachionisierten Teilchen und zusätzlich die Datenaquirierung. Dabei ist die Zeit der Datenregistrierung durch die Analog-Digital-Wandlerkarte gegeben, die unter anderem auch die Wiederholrate ei-

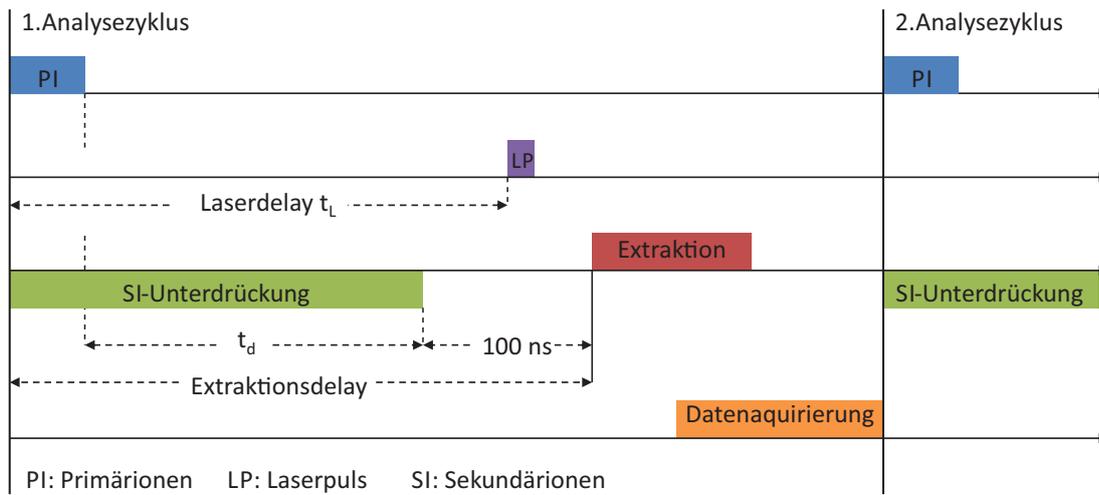


Abbildung 3.4: Zeitlicher Ablauf eines Analysezyklusses in der Laser-SNMS.

nes Zyklusses bestimmt. Trotz einer möglichen Wiederholrate des Lasersystem von 200Hz ist softwarebedingt nur eine Frequenz von 20Hz möglich. Durch eine Auswahl bestimmter Massenbereiche des Spektrums kann aber die Wiederholrate auf 100Hz gesteigert werden.²

Der zeitliche Ablauf im SIMS-Modus beschränkt sich dagegen auf die Primärionenpulserzeugung bei gleichzeitiger un gepulster Extraktion und die Datenregistrierung. Wird jedoch zusätzlich eine Ladungskompensation zur Reduzierung von Aufladungseffekten auf der Oberfläche verwendet oder eine Sputterquelle zum Abtrag von Probenmaterial bei der Aufnahme von Tiefenprofilen, muss auch hier die Extraktion gepulst angesteuert werden.

² Eine genaue Beschreibung zur Implementierung eines Lasersystems für die Laser-SNMS, welches mittels einer speziellen Wandlerkarte im kHz-Bereich arbeitet, ist bei Sohn [2011] zu finden.

4 Probensystem und Präparation

Für vergleichende massenspektrometrische Analysen, ergeben sich spezielle Anforderungen an das Probensystem. Zum einen muss eine UHV-Tauglichkeit gewährleistet sein, was bedeutet, dass das Probensystem einen ausreichend niedrigen Dampfdruck besitzt und es zu keinen Sublimationen in der Anlage bei einem Druck in Bereichen von 10^{-6} bis 10^{-10} mbar vorkommen dürfen. Zusätzlich muss eine Stabilität der Probe über eine ausreichend lange Zeit von mehreren Stunden im UHV-System gewährleistet sein, ohne dass sich die Oberflächenzusammensetzung ändert. Dies ist Voraussetzung für Langzeitmessungen an einem Probensystem. Weiterhin ist aufgrund der hohen Sensitivität der SIMS bzw. Laser-SNMS Technik, die Reinheit der Proben von besonderer Wichtigkeit. Verunreinigungen können zum einen schwierig zuzuordnende Signale im Massenspektrum erzeugen und zum anderen zu Interferenzen mit probenspezifischen Signalen führen. Dadurch können ermittelte Intensitäten einzelner Signale fehlerbehaftet, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert. Zusätzlich müssen die Proben in bestimmten Grenzen in der Herstellung und Handhabung reproduzierbar sein, damit eine Wiederholbarkeit und Übertragung der Messergebnisse auf spätere Experimente möglich ist. Um die Eigenschaften der neu implementierten Bismutquelle für die Laser-SNMS zu untersuchen und darzustellen, wurde zunächst Silber als einfaches atomares Probensystem eingesetzt. Das unter Einwirkung von Photonen stabile aromatische Probensystem Pyren wurden eingesetzt, um Aussagen über die Verwendung der Bismutquelle in der Laser-SNMS an molekularen Proben zu machen. Eine Anwendung der Bismut-Laser-SNMS an komplexeren Systemen erfolgt über ein Molekülsystem aus unterschiedlichen Aminosäuren, Peptiden und anhand biologischer Zellsysteme.

4.1 Silber

Elementares Silber eignet sich aufgrund hoher Sputterausbeuten bei Primärionenbeschuss und guter Nachionisierungseigenschaften mittels Wellenlängen im UV- und VUV-Bereich gut für grundlegende Untersuchungen in der Laser-SNMS. Die Ionisierungsenergie von Silber liegt bei 7,58 eV [Lide, 1992], so dass die Ionisierung für 157 nm über einen Einphotonenprozess und für 193 nm über einen Zweiphotonenprozess stattfindet. Bestrahlungsstärken im Bereich von 10^8 W/cm² reichen dabei für

ein ausreichend gesättigtes Signal aus [Pelster, 2011]. Silber ist aufgrund seiner spezifischen Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag eindeutig zu identifizieren und bildet zusätzlich desorptionsbedingt Silbercluster, so dass neben dem reinen atomaren Silbersignal der Masse 107u und 109u weitere Signale auch im höheren Massenbereich bis Masse 700u untersucht werden können.

Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Eigenschaften der Bismutquelle für die Verwendung in der Laser-SNMS zunächst grundlegend zu untersuchen und die Messbedingungen zu optimieren.

Bei der hier verwendeten elementaren Silberprobe handelt es sich um eine Silberfolie der Firma Alfa Aesar mit einer Dicke von 0,25mm und einer Reinheit von 99,998Prozent. Elementares Silber besitzt unter UHV-Bedingungen einen ausreichend niedrigen Dampfdruck und ist somit auch im ungekühlten Zustand UHV-tauglich. Um eine ausreichende Reinheit zu erlangen, wird die Silberfolie mittels n-Hexan und Ethanol in einem Ultraschallbad vorgereinigt und zusätzlich in der Laser-SNMS Anlage mittels eines etwa 50-minütigen Beschusses im DC-Mode mit Bismut-Primärionen bei einem Strom von 16nA gesputtert. Durch den Vorbeschuss können zuvor nicht entfernte Substanzen abgetragen werden, so dass sich eine reine homogene Silberschicht ergibt.

4.2 Pyren

Um die Wirkung unterschiedlicher Bismutspezies bei der Laser-SNMS auf molekulare Probensysteme zu untersuchen, wurde zunächst ein einfaches System aus polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) gewählt. Aromatische Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch eine planare ringförmige Anordnung bei zusätzlicher Ausbildung eines delokalisierten π -Elektronensystems aus. Pyren gehört zu der Klasse der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe und besitzt die chemische Strukturformel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ mit einer Masse von 202,25u [NIST, National Institute of Standards and Technology]. Pyren setzt sich dabei aus einem System von vier Kohlenstoffringen zusammen, wobei je nach Konfiguration ein oder zwei autonome vollständige π -Elektronensechstetts existieren (s. Abb. 4.1). Aufgrund des ausgedehnten Elektronensystems besitzt Pyren dicht beieinander liegende überlappende elektronische Zustände mit zusätzlicher vibronischer und rotatorischer Verbreiterung. Dadurch ergeben sich in einem Absorptionsspektrum keine diskreten Absorptionslinien, sondern ein ausgedehntes kontinuierliches Absorptionsspektrum.

Die Ionisierungsenergie von Pyren liegt bei 7,4eV [Hager u. Wallace, 1988], so dass die Ionisierung mittels 193nm über einen Zweiphotonenprozess und mit 157nm über einen Einphotonenprozess darstellt. Unterschiedliche Ionisierungsprozesse können dabei einen Einfluss auf die Fragmentierung des Moleküls haben, wobei aufgrund der stabilen Elektronenstruktur eine Ionisierung des gesamten Moleküls mit gerin-

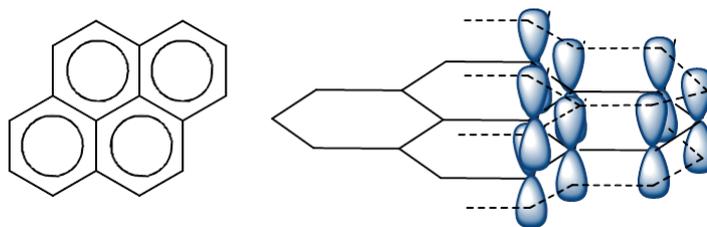


Abbildung 4.1: Struktur des Pyrens mit Orbital- und Elektronensystem.

ger Fragmentierung zu erwarten ist.

Eine Multiphotonenionisierung in zwei Schritten mittels 193nm kann aufgrund der hohen Energie der Photonen von 6,4eV und der breiten, aufgefächerten Energieniveaus in diesem Bereich als resonanter MPI-Prozess bezeichnet werden. Polyaromatische Kohlenwasserstoffe eignen sich gut für eine Nachionisierung mittels Laserstrahlung, da zum einen photophysikalische Prozesse wie z.B Internal-Conversion oder Intersystem-Crossing gering ausfallen und zum anderen durch das ausgeprägte π -Elektronensystem auch im ionisierten Zustand eine Mesomeriestabilisierung besteht (s. Abb. 4.2). Dadurch bleibt der aromatische Zustand bestehen und es kommt daher zu einer geringen Fragmentierung im Vergleich zu nicht rein aromatischen Systemen.

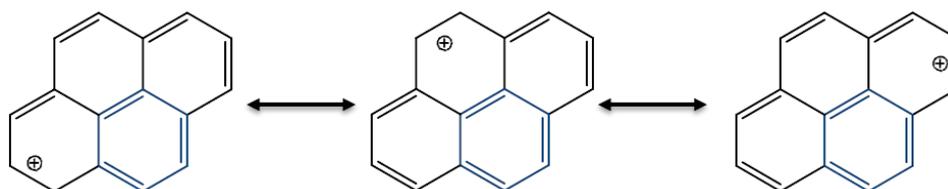


Abbildung 4.2: Mesomeriestabilisierung des Pyren-Kations.

Pyren ist unter UHV-Bedingungen bei einem Druck von 10^{-10} mbar in der Hauptkammer und 10^{-7} mbar in der Vorkammer ein sehr flüchtiger Stoff. Durch eine gekühlte Probenaufnahme bei einer Temperatur von -120°C kann eine Sublimation der Substanz im Vakuum unterbunden werden. Dazu wird zunächst eine 10mM Lösung des Moleküls in Ethanol in einem Reagenzglas angesetzt und mittels der unter Kapitel 4.9 beschriebenen Spraymethode als dicke homogene Schicht auf einem zuvor gereinigten Siliziumwafer präpariert. Um Sublimationen schon beim Einbringen in das Vorvakuum zu vermeiden, wird die Probe ausserhalb des Vakuums unter flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von -196°C gekühlt, um dann mittels eines an der Schnittkammer befindlichen Shuttles innerhalb weniger Sekunden in das Vorvakuum gebracht zu werden. Bei dem Transfer auf der Oberfläche adsorbiertes Wasser kann durch eine Probenaufnahmetemperatur von -80°C durch Sublimation in wenigen Minuten entfernt werden. Über ein spezielles Transfersystem wird die Probe dann in den Hauptrezipienten überführt und dort bei etwa -120°C vermessen.

4.3 Aminosäuren und Peptide

Proteine, die für den Aufbau von Zellen und deren biochemische Prozesse verantwortlich sind, bestehen als Grundstruktur aus Aminosäuren. Dabei unterscheidet man 20 natürlich vorkommende essentielle und nicht essentielle L-konfigurierte Aminosäuren. Daneben existieren verschiedene, chemisch modifizierte Aminosäuren und auch bakteriell erzeugte D-Aminosäuren. Über eine Peptidbindung können die Aminosäuren lange Ketten bilden, die je nach Länge und Anzahl in Oligopeptide (2-9 Aminosäuren) oder Polypeptide (10-100 Aminosäuren) unterteilt werden. Bei einer Bindung von mehr als 100 Aminosäuren spricht man von einem Protein.

4.3.1 Aminosäuren

Alle Aminosäuren haben einen identischen Grundaufbau, bestehend aus einem C_{α} -Kohlenstoff, einer Carboxylgruppe, einer Aminogruppe und einem zusätzlichen Rest, durch den sich die einzelnen Aminosäuren voneinander unterscheiden. Abbildung 4.3 zeigt den Grundaufbau einer Aminosäure und die chemische Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Aminosäuren Tryptophan, Phenylalanin, Prolin und Valin. Die Massen der hier verwendeten Aminosäuren liegen im Bereich zwischen

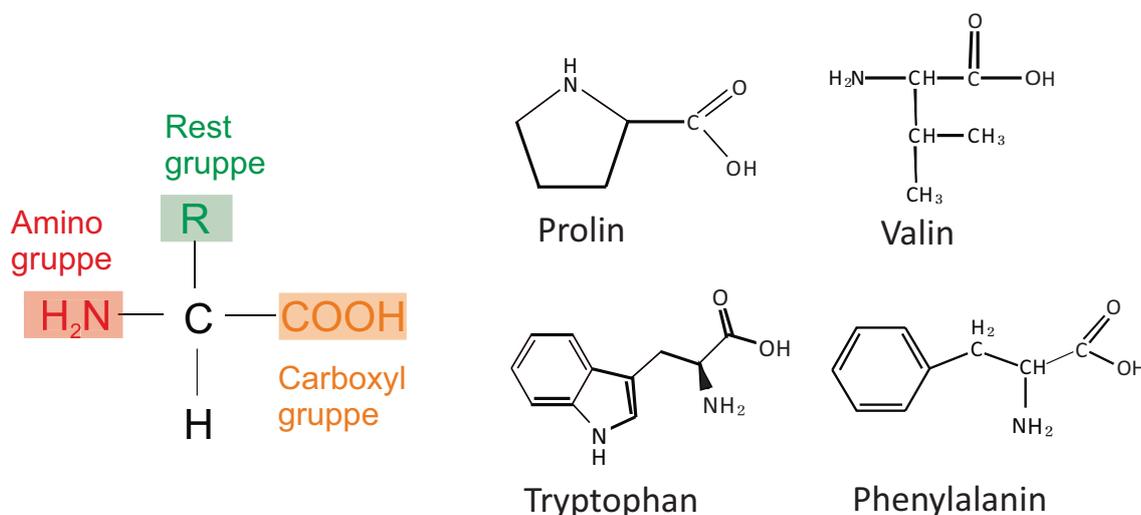


Abbildung 4.3: Grundstruktur von Aminosäuren (links) und Struktur der Aminosäuren Phenylalanin, Tryptophan, Valin und Prolin (rechts).

115 u (Prolin) und 205 u (Tryptophan) und besitzen Ionisierungsenergien zwischen 8,2 eV und 8,7 eV [Campbell u. a., 1992]. Jedoch muss bei Aminosäuren zwischen der geringsten adiabatischen Ionisierungsenergie und der Energie zum Entfernen eines Elektrons aus der Aminogruppe differenziert werden. Diese Energien sind für die meisten der dargestellten Aminosäuren identisch, unterscheiden sich jedoch beim Tryptophan um 1,5 eV. Dadurch ergibt sich für eine Ionisierung mittels der 157 nm

Aminosäure	Strukturformel	1. IP in eV	IP_N in eV	Masse in u
Tryptophan	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	7,2	8,7	204,225
Phenylalanin	$C_9H_{11}NO_2$	8,5	8,5	165,19
Prolin	$C_5H_9NO_2$	8,2	8,2	115,31
Valin	$C_5H_{11}NO_2$	8,7	8,7	117,43

Tabelle 4.1: Verwendete Aminosäuren mit Summenformel und für diese Arbeit wichtigen physikalischen Eigenschaften. Unterschieden wird hierbei zwischen der geringsten adiabatischen Ionisierungsenergie IP und der Energie zum Entfernen eines Elektrons aus der Aminogruppe IP_N .

Strahlung ein Einphotonen- und für die restlichen Aminosäuren ein Zweiphotonenprozess. Aufgrund der chemischen Strukturen, die sich aus den oben genannten unterschiedlichen Gruppen zusammensetzen, ist im Gegensatz zu einem rein aromatischen System die Bildung charakteristischer Fragmente unter Ionen- und Photonenwechselwirkung zu erwarten. Aufgrund der einfachen Struktur und der damit verbundenen überschaubaren Anzahl an Fragmentprodukten eignen sich Aminosäuren zunächst gut zur Untersuchung der Photofragmentierung und zur Charakterisierung auftretender Spaltprodukte. Eine Übersicht der verwendeten Aminosäuren und ihrer physikalischen Eigenschaften ist in Tabelle 4.1 nach Vorsa u. a. [1999] zusammengefasst. Die Fragmentierungsmechanismen unterschiedlicher Molekülklassen sind für die Nachionisierung mittels Elektronenstoßionisierung bereits ausführlich untersucht [McLafferty u. a., 2013]. Dabei wurden je nach elektronischer Struktur und Zusammensetzung der Moleküle unterschiedliche Fragmentierungsmechanismen gefunden, deren Ausgangspunkt eine lokale Energiedeposition mit zusätzlicher Freisetzung eines Elektrons ist. Es entsteht im Molekül lokal an einem Atom oder

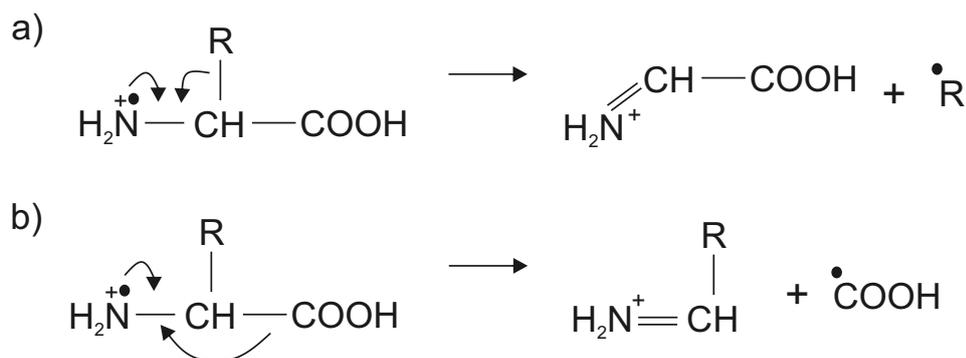


Abbildung 4.4: Prinzip der α -Spaltung: Durch Elektronen oder Photonen zugeführte Energie führt durch Herausschlagen eines Elektrons aus einer bestehenden Doppelbindung oder einem nichtbindenden Zustand eines Atoms zu einer Radikalbildung. Besitzt das Radikal nun eine erhöhte Tendenz Elektronen abzugeben und demnach eine hohe Donorkapazität, so bildet sich eine zusätzliche Bindung zum Nachbaratom unter einer Bindungsspaltung aus. a) Die Restgruppe R wird durch Ausbildung einer Doppelbindung zwischen dem Stickstoffatom der Aminogruppe und dem C_{α} -Kohlenstoff vom Molekül getrennt. b) Die Carboxylgruppe wird durch Spaltung der Bindung zwischen dem C_{α} -Kohlenstoff und der Carboxylgruppe separiert.

einer Bindung eine positive Ladung, wodurch unterschiedliche Fragmentierungsmechanismen eingeleitet werden. Bei der Nachionisierung mittels Photonen wird ebenfalls Energie im Molekül deponiert, so dass die aus der Elektronenstoßionisierung bekannten Mechanismen auch in der Laser-SNMS Hinweise auf einen möglichen Fragmentierungsweg geben können. Ein für Aminosäuren häufig auftretender Fragmentierungsmechanismus ist die α -Spaltung (s. Abb. 4.4) [Vorsa u. a., 1999].

An der Aminogruppe bildet sich durch Entfernen eines Elektrons ein Radikal. Durch Ausbilden einer Doppelbindung zwischen der Aminogruppe und dem benachbarten Kohlenstoff entstehen Spaltprodukte. Zum einen kann eine Verlagerung eines Elektrons aus der Bindung zwischen dem Rest R und dem Kohlenstoff stattfinden oder aus der zwischen Kohlenstoff und benachbarter Carboxylgruppe.

4.3.2 Peptide

Eine Peptidbindung bildet sich durch eine Verbindung der Carboxylgruppe einer Aminosäure und der Aminogruppe einer anderen bei gleichzeitiger Abspaltung von H_2O aus. Abbildung 4.5 zeigt die chemische Struktur des in der Arbeit vermessenen Dipeptids Phe-Pro, bestehend aus den Aminosäuren Phenylalanin und Prolin. Es besitzt die chemische Zusammensetzung $C_{14}H_{18}N_2O_3$ mit einer Masse von 262,3 u [Sigma Aldrich]. Ein bevorzugter Spaltungsmechanismus ist auch hier die oben besprochene α -Spaltung. Zusätzlich besitzt die Peptid-Bindung ein Absorptionsmaximum bei 193 nm, so dass eine Photonenabsorption für den UV-Laser bevorzugt in der Peptidbindung stattfindet.

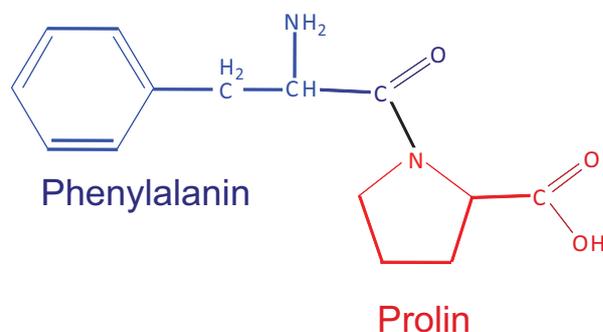


Abbildung 4.5: Chemische Struktur des Dipeptides (Phe-Pro) bestehend aus den Aminosäuren Phenylalanin (Phe) und Prolin (Pro).

4.3.3 Gramicidin

Gramicidin D ist ein lineares Polypeptid bestehend aus 15 Aminosäuren und setzt sich aus einer Mischung von Gramicidin A, B und C zusammen. Die generelle Struktur des Gramicidin D ist in Abbildung 4.6 im oberen Teil dargestellt. Die Grundform,

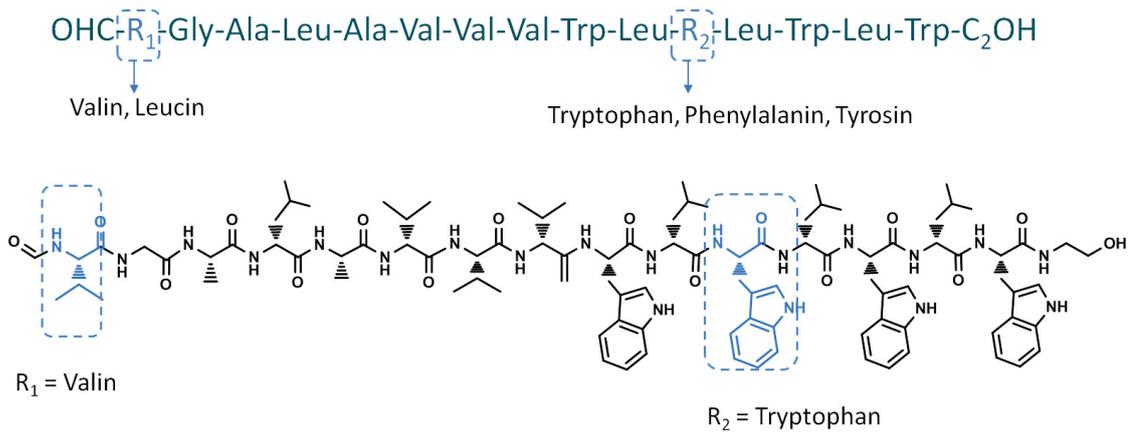


Abbildung 4.6: Oben: Zusammensetzung des Gramicidins D. Unten: Chemische Struktur des Gramicidins A mit R_1 (Valin) und R_2 (Tryptophan).

welche für alle Gramicidinarten gleich ist, besteht dabei aus einer Anordnung von 13 Aminosäuren aus Glycin, Alanin, Leucin, Valin und Tryptophan. Es bestehen dabei zwei Grundformen, die sich durch die Aminosäure an Position 1, hier mit R_1 bezeichnet, unterscheiden, wobei R_1 Valin oder Leucin sein kann. Die Unterscheidung in Gramicidin A, B und C erfolgt über die Position 11, die mit R_2 gekennzeichnet ist. Das Gramicidin A ergibt sich durch den Einbau von Tryptophan, das Gramicidin B durch Phenylalanin und das Gramicidin C durch Tyrosin. Dadurch hat das Molekül Gramicidin D keine einheitliche Strukturformel und keine einheitliche Masse. Hinsichtlich der biologischen Wirkung stellt Gramicidin einen sogenannten Ionophor dar, welcher den Transport von Kationen wie z.B. Na^+ oder K^+ durch die Lipiddoppelschicht der Zellmembran ermöglicht. Da Gramicidin für Bakterien essentielle Ionengradienten und damit deren Membranpotential abbaut, wird es in der Pharmakologie als Antibiotikum eingesetzt. Bei massenspektrometrischen Untersuchungen mit der SIMS bzw. der Laser-SNMS sind aufgrund der Peptidbindungen, wie im Falle des oben beschriebenen Dipeptids, Fragmentierungen zu erwarten, die auf eine α -Spaltung an der Peptidbindung zurückzuführen sind. Die Präparation des Gramicidins erfolgte mittels der Spraymethode auf einem Siliziumwafer. Aufgrund der Größe des Moleküls erfolgt im Ultrahochvakuum keine Sublimation, so dass dieses Molekül auch ungekühlt vermessen werden kann.

4.4 Nanopartikel und Zellsysteme

Als Nanopartikel werden Partikel mit einer Größe von bis zu 1000 nm [Ge u. a., 2014] bezeichnet, die sich aus unterschiedlichsten Materialien zusammensetzen können. Beispielsweise existieren Nanopartikel in metallischer bzw. metallischer oxidierter Form aus Silber (Ag), Gold (Au), Eisen (Fe), Aluminium (Al_2O_3), Titan (TiO_2), Silizium (SiO_2), oder in nicht-metallischer Form aus Kohlenstoff und organischen Mate-

rialien wie z.B. Proteinen und Lipiden. Medizintechnische Nanopartikel zeichnen sich aufgrund ihrer Größe gegenüber dem makroskopischen Metall durch unterschiedliche chemische, physikalische und auch biologische Eigenschaften aus [Cramer u. a., 2012]. Insbesondere metallische Nanopartikel und Metalloxide gewinnen immer mehr an Bedeutung und werden in unterschiedlichsten Bereichen des alltäglichen Lebens eingesetzt. Am weitesten verbreitet ist die Verwendung von Silbernanopartikeln. Aufgrund der antibakteriellen Wirkung [Lok u. a., 2006] [Gogoi u. a., 2006] werden diese in der Medizintechnik zur Beschichtung von Geräten oder zur Desinfizierung verwendet [Chen u. a., 2006] [Ge u. a., 2014]. In Textilien bewirken sie einen Abbau von geruchsbildenden Bakterien und bei Verpackungsmaterialien und Haushaltsgeräten (Kühlschrank, Tastaturen) kann eine frühzeitige Schimmelbildung und Bakterienbefall verhindert werden [Bartłomiejczyk u. a., 2013].

Die starke antimikrobielle Wirkung, die auch als oligodynamischer Effekt bezeichnet wird, ist dabei auf die Abgabe von Ag^+ -Ionen an die Umgebung zurückzuführen [Lok u. a., 2007] [Nel u. a., 2006]. Abgegebene Silberionen reagieren gut mit schwefelhaltigen organischen Molekülen (schwefelhaltige Aminosäuren und Proteinverbindungen) und blockieren somit wichtige zelluläre Mechanismen, die die Zellmembran von Bakterien destabilisieren und zum Zelltod führen kann. Anders als bei üblicherweise gegen Bakterien eingesetzten Antibiotika, die überwiegend an nur wenigen Stellen der Keime über bestimmte biochemische Wirkmechanismen deren Vermehrung verhindern, erfolgt die Wirkung der Silberionen auf unterschiedlichen Wegen an mehreren Angriffspunkten (s. Abb. 4.7) [Kaur u. Tikoo, 2013] [Suliman Y u. a., 2013] [Kim u. Choi, 2012]. Die Wirkung von Silber generell hängt von der abgegebenen Menge an Silberionen ab. Aufgrund des gegenüber metallischem Silber vergrößerten Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen ist die Menge an abgegebenen Ionen aus Nanopartikeln bei gleicher Stoffmenge an Silber stark erhöht. Dadurch ist nanoskaliges Silber gegenüber makroskopisch metallischem viel reaktiver und mobiler.

Über die Form und die Größe der Silbernanopartikel kann zusätzlich auf die chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften Einfluss genommen werden. Diese lassen sich bei der Herstellung der Partikel über ein spezielles nasschemisches Verfahren festlegen, bei dem Silberionen aus einem Salz in Lösung reduziert und durch einen Stabilisator (Coating) angelagert werden [Graf u. a., 2009]. Die Größe und Form der Partikel ist abhängig von der Konzentration an Silberionen, dem pH-Wert, der Temperatur und dem verwendeten Coating. Daher sind unterschiedlich große Partikel mit unterschiedlichen Eigenschaften herstellbar und können an die jeweilige Anwendung angepasst werden.

Jedoch ergeben sich nach Studien des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) eventuell Risiken für den menschlichen Organismus bei der Verwendung von nanoskaligem Silber [Haase u. a., 2011]. Neben der zelltötenden Wirkung bei Bakterien besteht die Gefahr, dass Silber in Nanoform Zellbarrieren durchdringen könnte und somit in den Zellen angelagert würde. Das eingelagerte Silber würde weiterhin Silberionen erzeugen, die ebenfalls zelltoxisch wirken können. Da die Wirkungsweise von

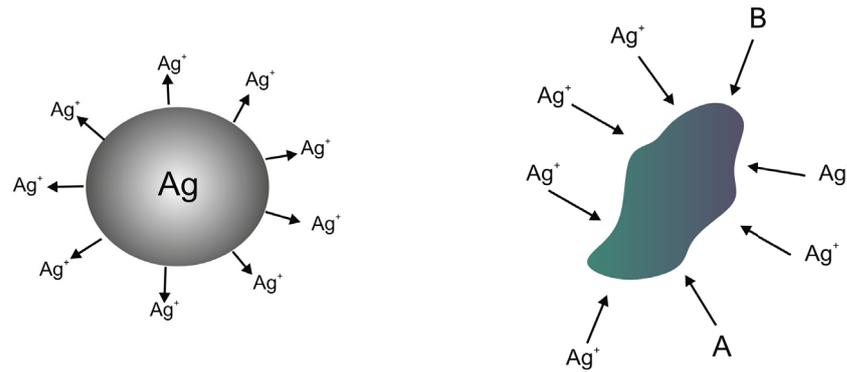


Abbildung 4.7: Silbernanopartikel (links) geben über die Oberfläche Ag^+ -Ionen ab, die keimtötend wirken können. Die rechte Abbildung zeigt schematisch ein Bakterium, an dessen Oberfläche normale Antibiotika nur an Punkt A und Punkt B angreifen können. Silbernanopartikel jedoch besitzen mehr Angriffspunkte und verstärken somit die antibakterielle Wirkung.

Nanosilber abhängig von der Form und Konzentration ist, kann es zu unterschiedlichen Wirkungsmechanismen von aufgenommenem Nanosilber in biologischen Systemen kommen. Ein Überwinden von Zellmembranen bzw. Barrieren kann dazu führen, dass sich Silber in unterschiedlichen Organen anlagert, bis hin zur Anlagerung im Gehirn nach Überwindung der Bluthirnschranke. Die Aufnahme von Nanopartikeln über die Lunge wird als vornehmlicher Weg zum Eintritt in den Körper angesehen. Dies kann durch das Einatmen von in der Luft befindlichen Partikeln, durch Parfums, Deos usw erfolgen. Größere Partikel von mehr als $500\ \mu\text{m}$ werden durch die in der Lunge befindlichen Makrophagen und den Prozess der Phagozytose aufgenommen. Dabei wird das Partikel durch ein Umschließen der Zellmembran unter Bildung einer Vakuole in die Zelle transportiert.

Partikel, die kleiner sind, können nur über die Membran in das Zellinnere gelangen. Hierbei besteht die Gefahr, dass die Nanopartikel aufgrund ihrer Größe auch in andere Zelltypen eindringen können und unter Umständen dort eine toxische Wirkung haben.

In Zusammenarbeit mit dem BfR sollte ein Verfahren zur Untersuchung und Lokalisierung von Nanopartikeln in Zellsystemen etabliert werden. Dazu wurden Untersuchungen an Makrophagen, die während ihrer Kultivierung einer bestimmten Konzentration von Silbernanopartikeln ausgesetzt waren, durchgeführt. Bei den hier verwendeten Zellen handelt es sich um vom BfR bereitgestellte Makrophagen, die in einer geeigneten Nährlösung in einer Zellsuspension kultiviert und durch Austausch des Nährmediums mit einem nanopartikelhaltigen Medium mit einer Konzentration von $50\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 24 Stunden den Nanopartikeln ausgesetzt wurden. Es handelt sich dabei um peptidgecoatete Silbernanopartikel mit einer Größe von $20\ \text{nm}$, die mittels Silberpartikel und einer wässrigen Peptidlösung aus dem Hexapeptid $(Lys - Lys - Cys)_2$ hergestellt wurden (s. Abb. 4.8). Die Bindung des Peptids an die Silberoberfläche der Nanopartikel erfolgt über die Sulfidgruppe, wobei die Disulfidbrücke des Hexapep-

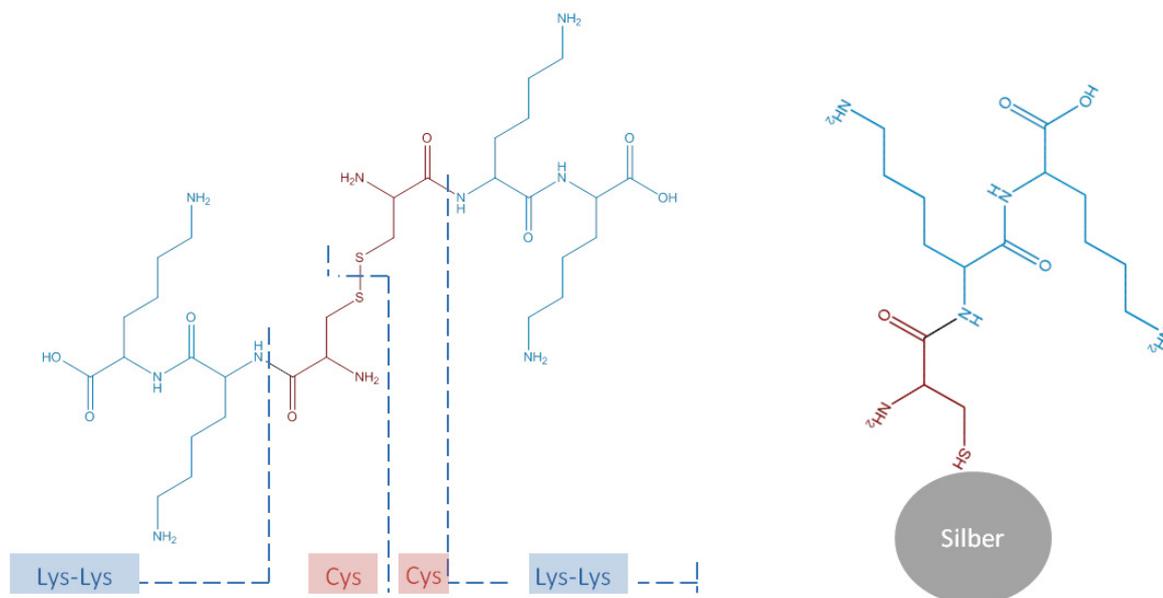


Abbildung 4.8: Übersicht des Peptides für die Nanopartikelbildung und dessen Anbindung an die Silberoberfläche.

tids aufgetrennt wird und sich das Tripeptid *Lys – Lys – Cys* durch Ausbildung einer stabilen Thiolbindung an das Silber bindet. Nach der Inkubationszeit der Makrophagen zur Aufnahme der Nanopartikel werden die Zellen in einem weiteren Schritt gewaschen, um nicht aufgenommene Nanopartikel zu entfernen. Danach werden die Zellen in der in Kapitel 4.5.4 dargestellten Sandwichkonfiguration in Propan eingefroren und in flüssigem Stickstoff gelagert.

4.5 Präparationsmethoden

An die Präparationsmethoden werden je nach Probensystem und Ziel der Messungen unterschiedliche Anforderungen gestellt. Für alle Probensysteme gleichbedeutend wichtig ist die Reinheit des Siliziumsubstrates, auf dem die Moleküle oder die biologischen Zellen präpariert werden. Ein ausführliches mehrstufiges Waschprogramm mit zusätzlicher Ozonisierung der Wafer garantiert dabei einen hohen Reinheitsgrad des Substrats (s. Kapitel 4.5.1).

Für grundlegende Untersuchungen an molekularen Probensystemen, die unter anderem auch Intensitätsvergleiche bei der Verwendung unterschiedlicher PI-Quellen und Laserparameter beinhalten, ist eine homogene Präparation einer Molekülschicht von besonderer Wichtigkeit. Dabei stehen für eine Präparation der Moleküle auf einem Siliziumwafer unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Zum einen können Moleküle über eine mehrstündige Adsorption (bis zu 254h) mittels eines in einer Moleküllösung gelagerten Siliziumwafers an der Oberfläche physisorbieren oder che-

miesorbieren. Eine weitere Methode ist das Spincoaten, wobei mittels Auftropfen einer Moleküllösung auf einen rotierenden Siliziumwafer eine hohe Homogenität der Bedeckung des Wafers erreicht wird. Nachteil dieser beiden Methoden ist, dass zum einen nur dünne Schichten von wenigen Moleküllagen erzeugt werden und zum anderen auskristallisierende Substanzen zu starken Inhomogenitäten in der Schichtdicke führen.

Mit der Tropfenmethode dagegen können auch dicke Schichten durch Auftropfen und Eintrocknen einer Moleküllösung erreicht werden, wobei auch hier auskristallisierende Moleküle eine Inhomogenität hervorrufen. Die Tropfenmethode ist dabei eine sehr schnelle Methode und ist demnach gut geeignet, um Voruntersuchungen zur Identifizierung von Substanzen vorzunehmen. Ein geeignetes Verfahren, um eine homogene Schicht einer auskristallisierenden Substanz zu präparieren, ist eine von Sohn [2011] verwendete Spraymethode, bei der mittels eines Stickstoffflusses die Moleküle homogen auf das Substrat aufgesprüht werden.

Im Folgenden soll auf die Reinigung der Siliziumwafer sowie auf die Präparation der Moleküle mittels der Spray- bzw. der Tropfenmethode und auch auf die Präparation von biologischen Zellen eingegangen werden.

4.5.1 Präparation Siliziumwafer

Bei dem für die Präparation der Molekülschichten verwendeten Substrat handelt es sich um mit Bor-dotiertes, einkristallines und glatt poliertes Silizium der Firma Si-Mat (Silicon-Materials), welches als Wafer mit einem Durchmesser von 100mm und einer Dicke von $252 \pm 25 \mu\text{m}$ hergestellt wird. Die spezielle Bor-Dotierung der Wafer führt gegenüber undotierten Wafern zu einem geringeren spezifischen Widerstand und einer erhöhten Leitfähigkeit der Wafer, so dass durch den Ionenbeschuss induzierte Aufladungen verhindert werden können. Aufgrund der experimentellen Bedingungen in der Laser-SNMS ist eine Probengröße von maximal 10mm^2 zulässig, so dass die Wafer zunächst auf diese Größe zugeschnitten werden müssen. Durch den Schneidprozess entstandene ölhaltige Verunreinigungen müssen mittels eines ausführlichen Reinigungsprozesses in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad, einer zusätzlicher Ozonisierung und einem erneuten Reinigungsschritt im Ultraschallbad entfernt werden.

Die Reinigung im Ultraschallbad erfolgt zunächst in einer Lösung aus dreifach destilliertem Wasser und einem Neutralreiner (Tickopur Typ R30) in einem 10-minütigen Reinigungsschritt. Um mögliche Rückstände durch den Neutralreiner zu vermeiden, erfolgt eine Spülung unter destilliertem Wasser, ein weiterer Reinigungsschritt im Ultraschallbad mit dreifach destilliertem Wasser und eine nachfolgende weitere Spülung mit destilliertem Wasser.

Um organische Reste sowie schwer zu entfernende Silikonöle zu lösen, werden mittels eines Ozonisators (UV Ozone dry stripper simco international) in einem

20–minütigen Prozess bei 200 °C die Plättchen mit Ozon behandelt. Nach einer Abkühlphase an Luft werden die ozonisierten Wafer erneut, wie oben beschrieben, in mehreren Schritten im Ultraschallbad mit Neutralreiniger und destilliertem Wasser und mehreren Spülvorgängen gereinigt, wodurch die beim Ozonisierungsprozess gebildeten Oxide entfernt werden können. Die gereinigten Wafer werden anschließend unter Stickstoff getrocknet und trocken gelagert.

4.5.2 Sprayverfahren

Das Sprayverfahren eignet sich sehr gut, um dicke Schichten einer normal auskristallisierenden Substanz, wie z.B. Pyren, homogen auf einem Siliziumwafer zu präparieren. Abbildung 4.9 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktionsweise der Spraymethode. Um die Molekülsubstanzen auf das Substrat zu sprayen, wird ein aus

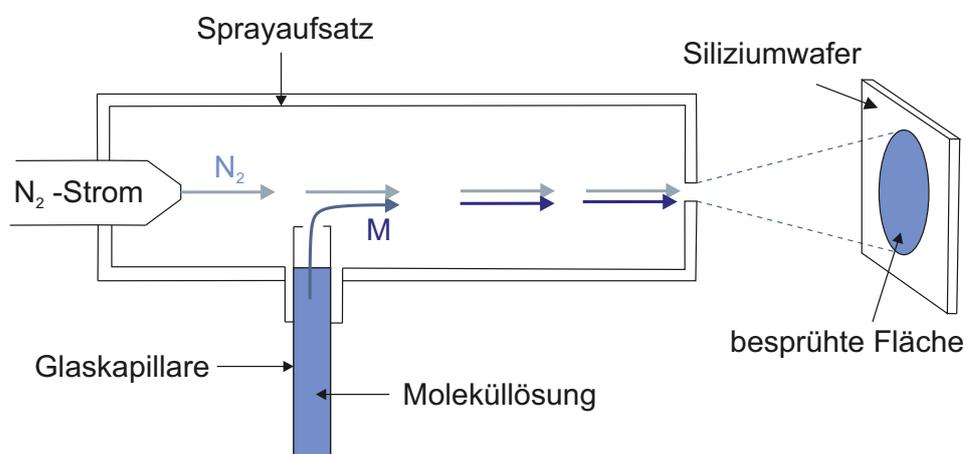


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Sprayverfahrens. Über einen N_2 -Fluss am hinteren Teil eines Sprayaufsatzes erfolgt die Spraywirkung auf die Moleküllösung.

Teflon gefertigter Sprayaufsatz verwendet, über dessen hintere Öffnung Stickstoffgas bei einem Überdruck von 5 bar eingelassen wird. Über einen speziellen Aufsatz und mittels einer gewöhnlichen Stickstoffpistole kann der Stickstoffstrom kontrolliert und unterbrochen werden. Über eine weitere Öffnung des Sprayaufsatzes am unteren Ende kann eine Glaskapillare mit einem Fassungsvermögen von $40 \mu l$ so eingespannt werden, dass das obere Ende am Stickstoffstrahl mündet. Durch einen hohen Stickstoffstrom wird lokal ein Unterdruck erzeugt, so dass die dadurch erzeugte Saugwirkung die Moleküllösung in den Sprayaufsatz befördert. Diese kann durch eine weitere Öffnung austreten und somit den dahinter befindlichen Siliziumwafer bedecken. Ziel ist es dabei, sehr kleine Tropfen der Moleküllösung zu erzeugen, die auf der Oberfläche dann durch Verdampfen des Lösungsmittels kleinste Kristalle bildet. Um die Waferfläche homogen zu bedecken, werden die Sprayvorgänge durch wiederholtes Eintauchen der Kapillare in die Moleküllösung und ein kurzes Aufsprühen des In-

haltes bis zu 40mal wiederholt. Durch eine Überlagerung der kleinen Kristalle kann dabei eine nahezu homogene stabile Schicht erzeugt werden.

4.5.3 Tropfenmethode

Die Tropfenmethode ist gegenüber dem Sprayverfahren eine sehr einfache Methode, bei der eine bestimmte Menge einer Moleküllösung mittels einer Pipette auf ein Substrat getropft wird. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bleibt die Molekülsubstanz auf dem Wafer zurück und bildet je nach Konzentration der Lösung eine dicke Schicht bis in den Mikrometerbereich aus. Dabei können durch den Trocknungsprozess Inhomogenitäten der eingetrockneten Substanz in einer ringförmigen Struktur entstehen. Aufgrund der Einfachheit wird diese Methode in der Massenspektrometrie häufig für Voruntersuchungen zur Bestimmung und Charakterisierung von Substanzen verwendet.

4.5.4 Hochvakuumgefrierbruch

Herkömmliche Präparationsmethoden für massenspektrometrische Untersuchungen von Zellsystemen beruhen auf der Kultivierung von Zellen auf einem Substrat mit anschließender Gefriertrocknung und einer ungekühlten Analyse des Probensystems [Fartmann u. a., 2003]. Eine Gefriertrocknung der Zellen, die zu etwa 90 Prozent aus Wasser bestehen, ist dabei eher nachteilig. Die oberflächliche Struktur bleibt in vielen Fällen zwar erhalten, jedoch eignen sich auf diese Art präparierte Zellen nicht für eine 3d-Analyse unter erhöhtem Primärionenbeschuss. Ein Abtragen des Materials durch Sputtern führt bei gefriergetrockneten Zellsystemen zu einer Zerstörung der Struktur und ist demnach zur Untersuchung von Nanopartikeln in Zellen nicht geeignet. Eine Methode zum Erhalt der Struktur auch nach Abtragen von Material durch Sputtern ist die Analyse der Zellen im gefrorenen Zustand. Dabei werden die Zellen zuvor in ihrem nativen Zustand bei -196°C eingefroren und gekühlt in die Anlage transportiert. Hierbei kann es allerdings zur Kondensation von Wasser auf der Oberfläche kommen, welches anders als bei der Präparation der Moleküle nicht durch ein Aufheizen der Probe auf etwa -80°C entfernt werden kann ohne Gefriertrocknungsprozesse einzuleiten. Um dies zu umgehen, wird eine für Gewebeschnitte konzipierte Gefrierschnittmaschine verwendet, mit der üblicherweise gefrorene Gewebestücke im gekühlten Zustand geschnitten werden können. Dadurch besteht die Möglichkeit eine von Verunreinigungen und adsorbiertem Wasser freie Oberfläche zu schaffen. Auf einem Substrat gezüchtete Zellkulturen können aufgrund der geringen Höhenausdehnung mit der Gefrierschnittmaschine allerdings nicht geschnitten werden. Sie können aber über die Methode des Gefrierbruches im Hochvakuum präpariert werden.

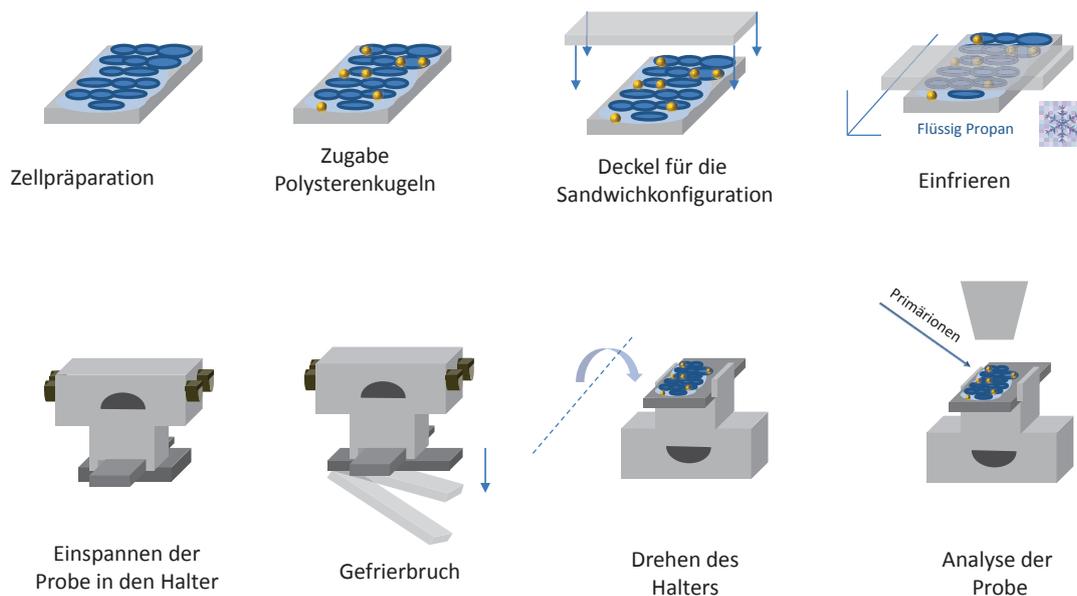


Abbildung 4.10: Prozess des UHV-Gefrierbruches.

Mittels des Gefrierbruchs der Zellen wird die obere Lipidschicht der Zellen abgerissen, so dass in den meisten Fällen geöffnete Zellen auf dem Wafer zurückbleiben, die dann analysiert werden können [Chandra u. a., 1986] [Chandra u. a., 2000]. Durch die Anwendung im Ultrahochvakuum unterliegt die Oberfläche keiner Verunreinigung und es kommt zu keiner Adsorption von Wasser bei einer Analysetemperatur von ca. -115°C [Möller, 2008] [Kriegeskotte, 2010].

Die Umsetzung des Hochvakuumgefrierbruchs mittels der Gefrierschnittmaschine ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Dazu müssen die Zellen in eine Art Sandwichkonfiguration, bestehend aus einem Boden und einem Deckel, gebracht und zunächst eingefroren zu werden. Die Zellen werden auf einem Siliziumwafer, der als Boden des Sandwiches fungiert, kultiviert oder in einer Lösung auf den Wafer getropft. Zusätzlich werden einzelne Polystyrenkugeln auf dem Wafer verteilt, die als Abstandhalter dienen, so dass die Zellen nicht zerdrückt werden. Ein weiterer Siliziumwafer wird als Deckel verwendet [Chandra u. a., 2000]. Daraufhin werden die Wafer mit den Zellen unter flüssigem Propan eingefroren und können unter flüssigem Stickstoff bei -196°C gelagert werden. Flüssiges Propan wird dabei aufgrund seiner hohen Kühlrate von $1,0 - 1,2 \cdot 10^{14} \text{ K/s}$ [Echlin, 1992] verwendet, so dass ein schnelles Einfrieren der Zellen und somit der Erhalt des ursprünglichen Zustands der Zellen gewährleis-

tet ist. Die gekühlte Zellprobe wird daraufhin mittels eines speziell für die Gefrierschnittmaschine konzipierten Halters eingespannt und im gekühlten Zustand in die Anlage gebracht. Über das Messer der Schnittmaschine kann dann der Deckel des Sandwiches abgerissen werden, so dass durch den Gefrierbruch zum einen die Zellen geöffnet werden und zum anderen eine kontaminationsfreie Oberfläche entsteht. Die Probe wird dann im gekühlten Zustand in den Hauptrezipienten gebracht und kann dort analysiert werden. Eine genaue Beschreibung des Gefrierbruchprozesses im Vakuum ist bei Pelster [2011] zu finden.

5 Ansteuerung und Anwendung der Bismutquelle bei der Laser-SNMS

Für die Laser-SNMS ist eine genaue zeitliche Abstimmung der Erzeugung der Primärionenpulse, des Auftreffens der Primärionen auf der Probe, des Laserpulses und der Extraktion von besonderer Wichtigkeit. Gegenüber der Laser-SNMS mit isotopenreinem Gallium als Primärionen muss bei der Verwendung von Bismut aufgrund der Vielfalt an Bismutspezies ein zusätzlicher Massenfilter zur Separierung einer Spezies verwendet werden.

In der Laser-SNMS besteht zudem gegenüber der SIMS, bei der nur kurze Primärionenpulse bis zu 100ns verwendet werden, die Möglichkeit, ohne Verringerung der Massenauflösung die Pulslänge zu erhöhen, um damit den Teilchenfluss im Ionisierungsvolumen zu sättigen. Demnach ist hinsichtlich der Ansteuerung der PI-Quelle zusätzlich gefordert, dass eine PI-Pulsung von mehreren Mikrosekunden möglich ist. Dabei muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der Geometrie der Quelle je nach betrachteter PI-Spezies eine maximale Pulslänge existiert, bei der alle Primärionenspezies überlagerungsfrei separiert werden können. Bei einer Verlängerung der Pulse über diese maximale Pulslänge hinaus kommt es zu einer Mischung unterschiedlicher PI-Spezies. Weiterhin ist die genaue Bestimmung des zeitlichen Auftreffens der Primärionen auf der Oberfläche wichtig. Unterschiedliche Auftreffzeiten der Primärionen können zu einer erheblichen Minderung der im Ionisierungsvolumen befindlichen Teilchen führen, wenn das Laserdelay nicht angepasst wird. Für Vergleichsmessungen unter gleichen Ionisierungsbedingungen muss demnach der Auftreffzeitpunkt bekannt sein, um das Laserdelay daran anzupassen. Daher müssen für die Implementierung einer Bismutquelle für die Laser-SNMS folgende Punkte betrachtet werden:

- Ansteuerung der Quelle
- Massenseparierung einzelner Spezies
- Bestimmung der Flugzeit der Bismutspezies bis zur Probenoberfläche
- Anpassung des Laserdelays an die Primärionenspezies

5.1 Aufbau und Funktion der Bismutquelle

Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Aufbau einer herkömmlichen, für die SIMS verwendeten Bismutquelle. Diese besteht aus einer Extraktionseinheit und mehreren zur Strahldurchführung verwendeten Ablenkern und strahlfokussierenden Linsen. Die Massenseparierung erfolgt über die dargestellten Ablenkerpaare, dem Prechopper und dem Chopper [IonTof-GmbH].

Die Ionen werden durch eine Extraktionseinheit mittels einer zwischen Emitter und Extraktor angelegten Potentialdifferenz von 9kV generiert, um dann weiter durch verschiedene Ablenkereinheiten und elektrostatische Linsen auf das Target gelenkt und fokussiert zu werden. Insgesamt werden die unterschiedlichen Einheiten gepulst oder aber statisch betrieben. Die gepulsten Komponenten sind in Abbildung 5.1 farbig dargestellt, ungepulste Komponenten sind grau eingefärbt. Die unterschiedlichen Modes der Quelle werden über die angesteuerten Linsen und die dadurch erzeugte Anzahl so genannter *Crossover* erhalten [IonTof-GmbH]. Im HC-Mode werden die emittierten Teilchen im Verlauf über zwei Crossover auf die Probe gelenkt, um dann mittels der *Lense-Target* auf die Oberfläche fokussiert zu werden. Dadurch kann ein hoher Strom mit vergleichbar geringer Ortsauflösung erzeugt werden. Im BA-Mode dagegen wird die *Lense-Magnification* ausgeblendet und mit nur einem Crossover werden die Primärionen achsennäher ausgerichtet. Dadurch ergibt sich bei geringem Strom eine höhere Ortsauflösung. In den unterschiedlichen Modes besitzen die Primärionen aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Crossover unterschiedliche Flugbahnen, so dass es hier zu geringfügig unterschiedlichen Flugzeiten bis zur Oberfläche kommen kann, die ebenfalls bei der Separierung der einzelnen Spezies berücksichtigt werden müssen.

Eine für die Laser-SNMS wichtige gepulst betriebene Komponente ist der Massenfiter. Dieser besteht aus zwei im Abstand von 0,189m platzierten Ablenkereinheiten, dem Prechopper und dem Chopper. Diese werden in der SIMS üblicherweise über zwei von einem TDC generierte TTL-Pulse und eine zusätzliche Spannungsversorgung angesteuert. Zusätzlich erfolgt eine zeitliche Steuerung der Pulse, die es erlaubt den Abstand zwischen dem Prechopper- und dem Chopperpuls mit einer Genauigkeit von 0,1 ns festzulegen. Üblicherweise werden PI-Pulse dadurch erzeugt, dass der kontinuierliche Strahl der emittierten Teilchen zunächst durch Anlegen einer Spannung am ersten Pulser aus der Strahlachse heraus gelenkt wird und bei der Erzeugung der Puls durch Wegnahme der Spannung für eine bestimmte Zeit in die optische Achse der Quelle hinein gelenkt wird.

Die Massenseparierung einzelner Spezies erfolgt durch eine zeitlich versetzte Ansteuerung des Prechoppers und des Choppers, wobei über das so genannte Prechopperlead die zeitliche Verzögerung festgelegt wird. Aufgrund der unterschiedlichen Flugzeiten der einzelnen Bismut-Spezies zwischen den Ablenkereinheiten, kann eine Spezies gezielt auf die Oberfläche durchgeschleust und die restlichen aus dem Strahl

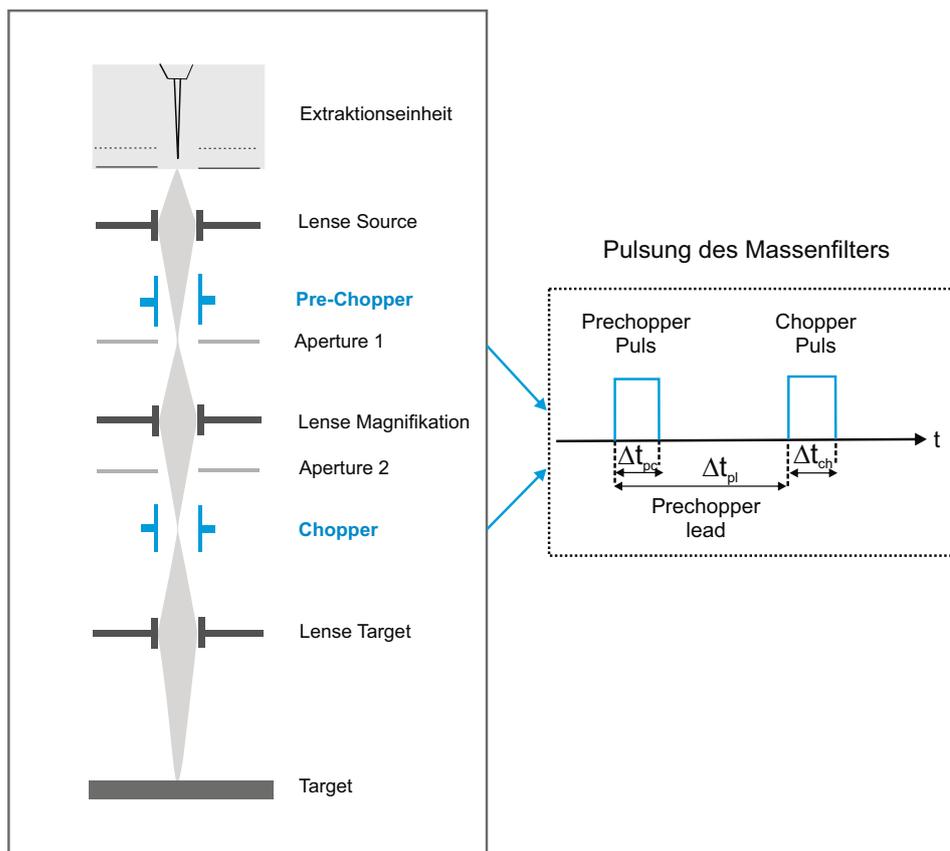


Abbildung 5.1: Links: Aufbau einer herkömmlichen, für die SIMS verwendeten Bismutquelle nach [IonToF-GmbH]. Ungepulste Komponenten der Quelle sind in grau dargestellt, gepulste Komponenten des Massenfilters in blau. Der graue Bereich um die optische Achse beschreibt die mögliche Flugbahn der Primärionen im HC-Mode mit zwei Crossover. Rechts: Timingschema des Massenfilters. Prechopper und Chopper werden durch den Prechopperlead Δt_{pl} zeitlich versetzt gepulst angesteuert. Die Pulslänge der Ablenkereinheiten ist durch die Länge Δt_{pc} für den Prechopper und Δt_{ch} für den Chopper regelbar.

heraus gelenkt werden. In Abbildung 5.2 wird dieser Prozess verdeutlicht. Der durch die Extraktion erzeugte PI-Strom setzt sich aus unterschiedlichen PI-Spezies zusammen, die zunächst nicht voneinander separiert sind. Zusätzlich werden diese mit einer unterschiedlichen Häufigkeit gebildet, so dass die jeweiligen Spezies bestimmte Anteile am Gesamtstrom des Pulses besitzen.

Durch einen Prechopperpuls der Länge Δt_{pc} wird zunächst aus dem kontinuierlichen Strahl ein Puls erzeugt, der wiederum alle unterschiedlichen Bismutspezies beinhaltet. Der erzeugte Primärionenpuls wird weiterhin in Richtung des Choppers gelenkt, wobei die einzelnen Spezies sich aufgrund der unterschiedlichen Massen und der daraus resultierenden unterschiedlichen Flugzeiten bis zum Chopper zeitlich separieren. Demnach erreicht zu einem bestimmten Zeitpunkt jeweils nur eine Bismutspezies den Chopper. Über den Prechopperlead wird der Chopper zeitlich versetzt für eine Zeit Δt_{ch} gepulst angesteuert, so dass die Ionen in dieser Zeit durchgelassen und auf die Probenoberfläche fokussiert werden.

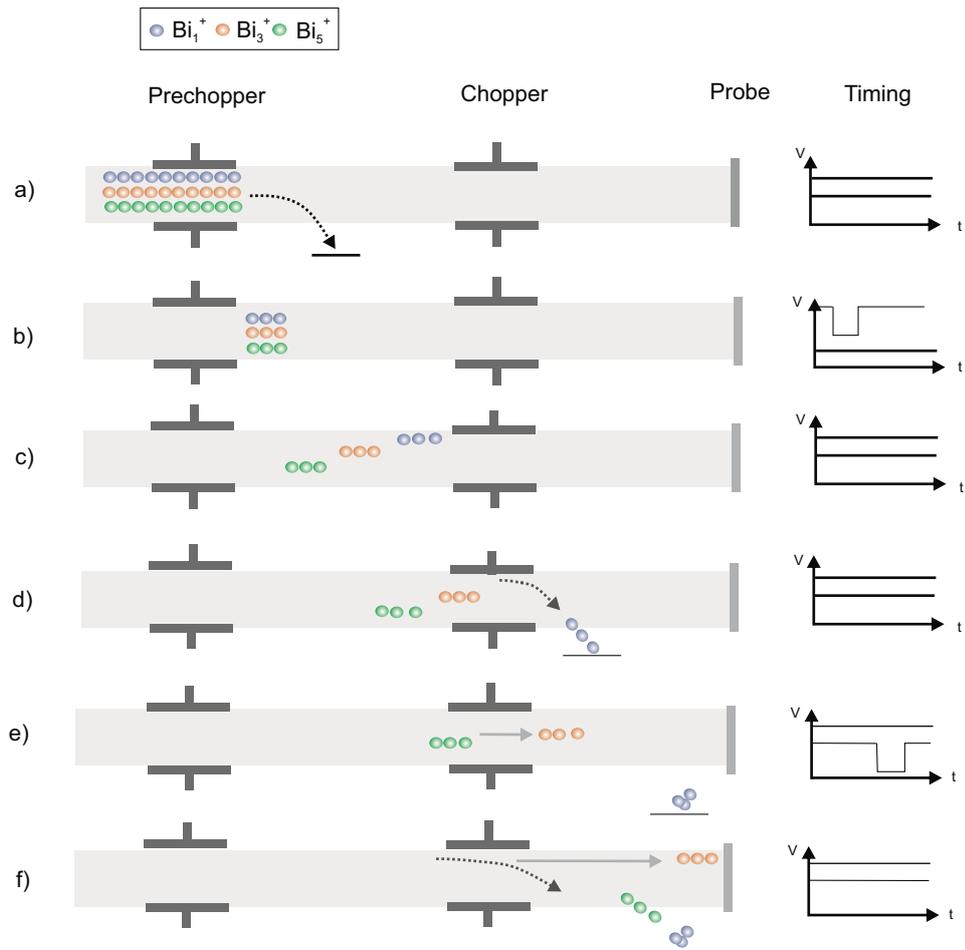


Abbildung 5.2: Links: Separierung von Bi_3^+ (orange) im Massfilter einer Bismutquelle. Der Massfilter besteht aus den zwei Ablenkerpaaren Prechopper und Chopper und einer dazwischen liegenden Flugstrecke. Rechts: Das Timing beschreibt, wann an den jeweiligen Ablenkerpaaren eine gepulste Spannung anliegt.

Bei einer Verlängerung des Pulses können die einzelnen Spezies aufgrund des festgelegten Abstandes zwischen Prechopper und Chopper nicht mehr vollständig separiert werden. Es kommt zu einer Überlagerung unterschiedlicher Spezies, so dass sich in einem durch den Chopper bestimmten herausgeschnittenen Puls unterschiedliche Spezies befinden. Abbildung 5.3 verdeutlicht diesen Sachverhalt anhand der Primärionenarten Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ . Durch den zu geringen Abstand zwischen den Ablenkern existiert keine komplette Separierung der einzelnen Spezies. Wird der Prechopperlead so eingestellt, dass mit Erreichen der ersten Bi_3^+ -Primärionen (orange) der Chopper für die Dauer des PI-Pulslänge durchgeschaltet wird, so dass bevorzugt Bi_3^+ -Primärionen durchgelassen werden, wird zusätzlich ein kleiner Anteil Bi_1^+ (blau) mit einer effektiven Pulslänge t_{eff} den Chopper verlassen. Aufgrund der Flugstrecke zwischen Chopper und Probenoberfläche, die von Bi_1^+ und Bi_3^+ unterschiedlich schnell durchlaufen wird, können sich die beiden Anteile ebenfalls trennen, so dass zwei getrennte PI-Pulse die Oberfläche erreichen. Bei der Verwendung einer unge-

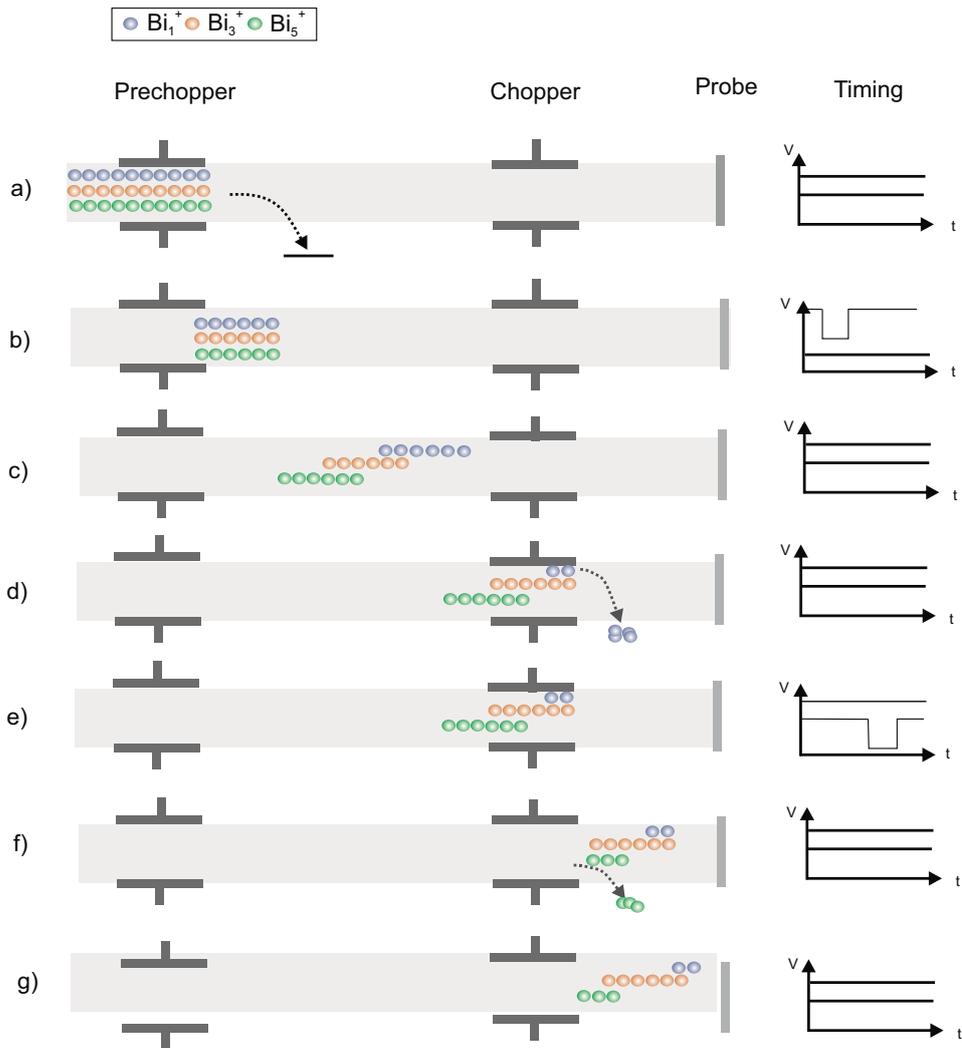


Abbildung 5.3: Links: Separierung von Bismutspezies durch den Massenfilter bei langen Primärionenpulsen. Eine Trennung von nur einer Spezies ist hier aufgrund der langen PI-Pulse und der zu kurzen Flugstrecke zwischen den Ablenkerpaaren nicht möglich. Es kommt zu einer Überlagerung von mehreren Bismutspezies im Puls. Rechts: Timing der Spannungspulse an den Ablenkerpaaren.

pulsten Extraktion führt dies in der SIMS zu einer Überlagerung mehrerer Spektren, die durch die jeweiligen Spezies erzeugt werden. Es kommt zur Bildung von Mehrfachpeaks, die aber nur einer Masse zuzuordnen sind. Da dies für eine Analyse in der SIMS nicht praktikabel ist, werden kurze Pulslängen verwendet, die eine Separierung einer Spezies garantieren.

Bei der Laser-SNMS dagegen ergibt sich aufgrund der Tatsache, dass die Extraktion erst nach der Ionisierung erfolgt, eine vom Desorptionsprozess entkoppelte Ionisierung. Demnach hat eine Mischung der PI-Spezies hinsichtlich der Bildung von Mehrfachpeaks oder verbreiterten Signalen keinen Einfluss. Jedoch spielen lange PI-Pulse in der Laser-SNMS hinsichtlich der Sättigung des Ionisierungsvolumens eine wichtige Rolle (s. Kapitel 2.5), was einen weiteren wichtigen Parameter bei der Optimierung

des Laser-SNMS Signals darstellt.

Die maximale Pulslänge für eine überlagerungsfreie Separierung einer Spezies hängt von deren Flugzeit zwischen Prechopper und Chopper und der Flugzeitdifferenz dieser Spezies zu der nächst schnelleren bzw. langsameren Spezies ab. In der SIMS werden üblicherweise kurze PI-Pulse von maximal 100 ns im BA-Modus und etwa 10 ns im HC-Modus verwendet. Über die Strecke zwischen Prechopper und Chopper und die Annahme einer Beschleunigungsspannung von 25 kV lassen sich anhand der unterschiedlichen Massen einer jeden Spezies die Flugzeiten bestimmen. Abbildung 5.4 zeigt die zeitlichen Zusammenhänge der einzelnen Bismutspezies bei einer Pulslänge von 100 ns. Bei einer PI-Pulslänge von 100 ns sind demnach die hier dargestellten Spezies eindeutig zeitlich voneinander separierbar.

Um eine maximale Pulslänge festzulegen, bei der die Spezies noch überlagerungsfrei

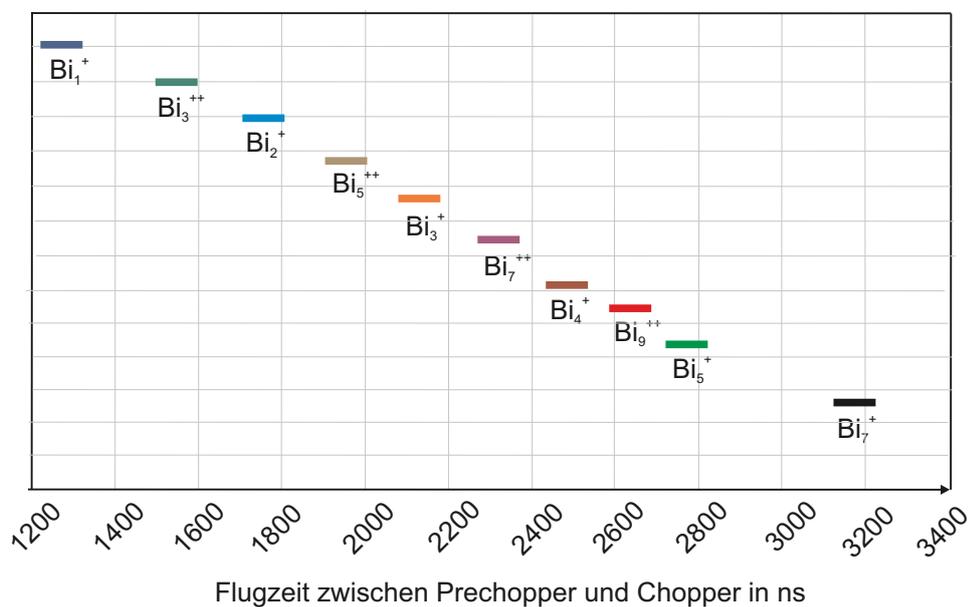


Abbildung 5.4: Darstellung der Flugzeit einzelner Bismutspezies zwischen Prechopper und Chopper bei einer Primärionenpulslänge von 100 ns.

zu trennen sind, ist eine genaue Betrachtung der Flugzeiten wichtig. Über die Flugzeitdifferenzen zwischen einer bestimmten Spezies und der vorherigen bzw. darauf folgenden kann die maximale Pulslänge berechnet werden. Tabelle 5.1 fasst einen Großteil der wichtigsten Bismutspezies und deren Flugzeiten bzw. Flugzeitunterschiede zwischen Prechopper und Chopper bei einer Energie von 25 kV zusammen. Es ergibt sich dabei ein Abstand von etwa 140 ns zwischen Bi_5^+ und Bi_9^{++} .

Da jedoch einzelne Bismutspezies unterschiedlich häufig gebildet werden, können wie bereits angedeutet Spezies mit einem geringen Anteil unter bestimmten Umständen vernachlässigt werden. Beispielsweise sind doppelt geladene Spezies wie Bi_5^{++} und Bi_7^{++} mit einem eher geringen Stromanteil am Gesamtstrom vertreten. Werden diese vernachlässigt, ergibt sich eine maximale Pulslänge von etwa 230 ns anhand der Flugzeitdifferenz zwischen Bi_2^+ und Bi_3^{++} .

Flugzeiten der Primärionen zwischen Prechopper und Chopper in ns					
Bi-Spezies	Bi_1^+	Bi_3^{++}	Bi_2^+	Bi_5^{++}	Bi_3^+
Flugzeit	1221,9	1496,6	1728,0	1932,0	2116,5
Bi-Spezies	Bi_7^{++}	Bi_4^+	Bi_9^{++}	Bi_5^+	Bi_7^+
Flugzeit	2286,0	2443,9	2592,1	2732,3	3233,0

Flugzeitunterschiede der Primärionen zwischen Prechopper und Chopper in ns					
Bi-Spezies	$Bi_1^+ - Bi_3^{++}$	$Bi_3^{++} - Bi_2^+$	$Bi_2^+ - Bi_5^{++}$	$Bi_5^{++} - Bi_3^+$	$Bi_3^+ - Bi_7^{++}$
Flugzeitdifferenz	274,7	231,4	204	184,5	169,5
Bi-Spezies	$Bi_7^{++} - Bi_4^+$	$Bi_4^+ - Bi_9^{++}$	$Bi_9^{++} - Bi_5^+$	$Bi_5^+ - Bi_7^+$	
Flugzeitdifferenz	157,9	148,2	140,1	500,8	

Tabelle 5.1: Oben: Theoretisch berechnete Flugzeiten einzelner Bismutspezies zwischen Prechopper und Chopper bei einer Teilchenenergie von 25kV. Der Abstand zwischen den Ablenkern beträgt 0,189m. Unten: Flugzeitunterschiede zwischen einzelnen Bismutspezies.

5.2 Implementierung und Ansteuerung der Bismutquelle

Die Implementierung der Bismutquelle für die Laser-SNMS erfolgte an der kombinierten ToF-SIMS/SNMS Anlage, die zuvor bei Laser-SNMS Anwendungen mit einer Galliumquelle betrieben worden war. Durch die Verwendung einer Galliumquelle und die Ansteuerung über eine für die Laser-SNMS veränderte Software *IonSpec* der Firma Ion-Tof war eine Ansteuerung des Lasers und der gepulsten Extraktion für die Laser-SNMS möglich. Dabei setzt sich das Zeitschema bei der Laser-SNMS, wie in Kapitel 3.5 gezeigt, aus der Erzeugung des PI-Pulses, dem Gegenfeld zur Unterdrückung der Sekundärionen, dem Laserpuls und der Extraktion zusammen. Um die Bismutquelle in das bestehende Laser-SNMS System zu integrieren, muss eine einwandfreie Ansteuerung der gepulsten und ungepulsten Einheiten der Quelle gewährleistet sein. Weiterhin muss zusätzlich der Laserpuls über ein geeignetes Laserdelay in einem bestimmten Bereich ansteuerbar bleiben und die gepulste Extraktion auf die zeitlichen Gegebenheiten in der Quelle abgestimmt werden. Abbildung 5.5¹ zeigt schematisch die Ansteuerung der einzelnen Komponenten der Laser-SNMS und soll im Weiteren genauer erklärt werden. Da bei der Verwendung der Galliumquelle, die mit hochreinem, Isotopen-angereichertem Gallium arbeitet, keine zusätzliche Massenseparierung erforderlich ist, ist das bestehende System zunächst auf einen vom PC-TDC generierten TTL-Puls zur Ansteuerung eines Pulsers der Quelle be-

¹ Aufgrund der Übersichtlichkeit handelt es bei dieser Abbildung um eine vereinfachte Darstellung. Zusätzlich zu den gepulsten Komponenten existieren weitere, die ebenfalls angesteuert werden müssen. Dies erfolgt normalerweise über zwei unterschiedliche Rechner, die hier zu einer Einheit zusammengefasst worden sind.

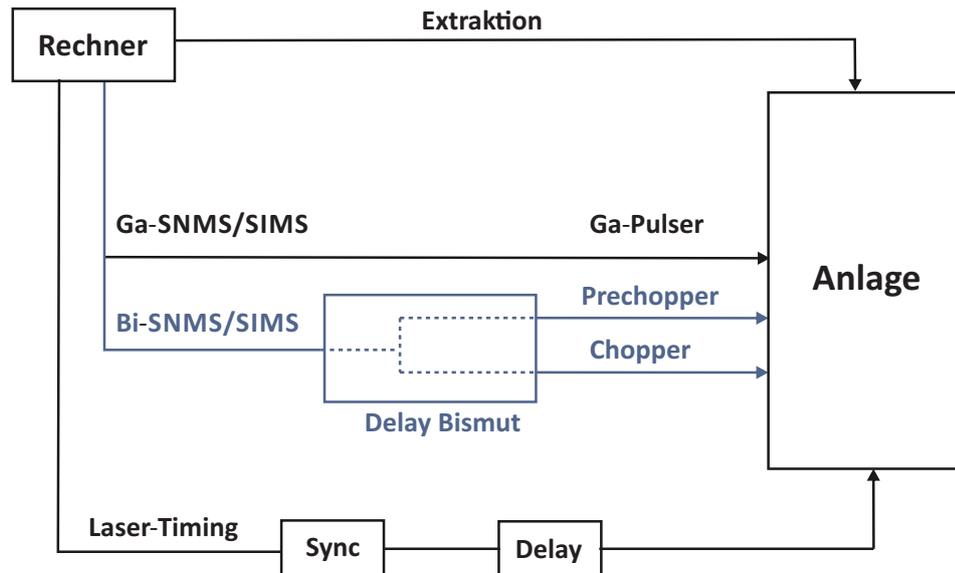


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Ansteuerung gepulster Komponenten der Ga- bzw. Bi-Quelle, der Extraktion und des Lasers für die Laser-SNMS.

schränkt. Die Ansteuerung bzw. die Software ist dabei ausschließlich für die Verwendung von nur einer LMIG ausgelegt. Um dennoch zusätzlich eine Bismut-Quelle über die Laser-SNMS Software der Ga-Quelle zu betreiben, wird das für die Ga-SNMS generierte Timing beibehalten und an das nötige Timing der Bi-Quelle angepasst. Wie zuvor gezeigt, muss für die Verwendung einer Bismutquelle neben dem Prechopperpuls ein weiterer verzögerter Chopperpuls generiert werden. Dazu wird der vom Rechner für die Galliumquelle generierte Puls durch eine weitere Timingbox geleitet. Diese schleust den Eingangspuls unverändert durch und wird zur Ansteuerung des Prechoppers verwendet. Um den Chopper zusätzlich anzusprechen, wird aus dem Eingangspuls ein weiterer verzögerter Puls einer bestimmten Länge generiert, wobei die Verzögerung mit einer Genauigkeit von 10ns und die Pulslänge mit 5ns extern durch die Timingbox eingestellt werden kann. Die Pulslängen der Ablenker können dabei separat und voneinander unabhängig festgelegt werden. Im Fall des Prechoppers erfolgt dies durch die eingestellte Pulslänge am PC-TDC und im Fall des Choppers durch Einstellungen an der Timingbox. Um das Auslösen des Laserpulses zeitlich zu steuern, wird ein Triggersignal generiert, welches sich durch ein am Rechner integriertes Laserdelay um 200ns mit einer Genauigkeit von 1ns verzögern lässt. Um mögliche Jittereffekte des Lasers, welche durch ein zeitlich ungenaues Auslösen des Laserpulses entstehen, zu unterdrücken, wird eine Synchronisationsbox eingesetzt. Diese ermöglicht ein zeitlich exaktes Auslösen des Laserpulses bei einer bestimmten, bis zu 1000ns einstellbaren Verzögerung. Durch diese Synchronisationsbox und das Laserdelay ergibt sich die Möglichkeit, den Startpunkt des Laserpulses zeitlich zu steuern und an die Flugzeiten der Primärionen anzupassen. Da die vom PC-TDC und der Synchronisationsbox des Lasers gegebene Verzögerung des Triggersignals auf die Flugzeit von Gallium-Primärionen abgestimmt ist und für große Bismutclus-

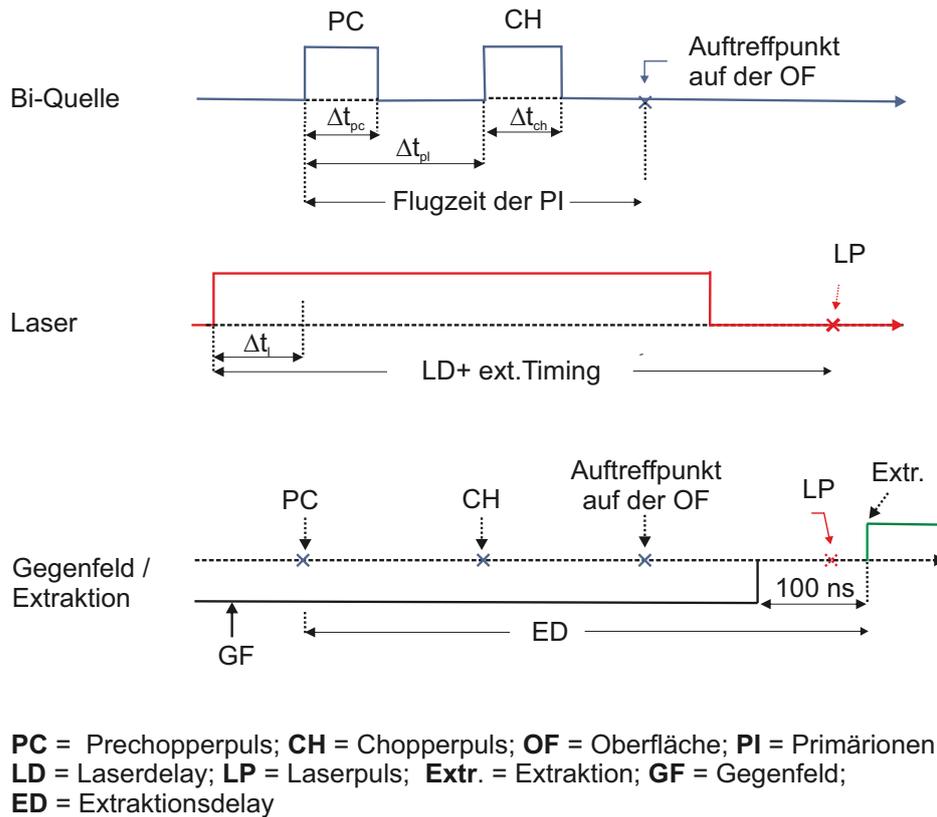


Abbildung 5.6: Timingschema der Bismut-Laser-SNMS, aufgeteilt in die zeitliche Abfolge der gepulsten Komponenten für die Bismutquelle (oben), das Timing des Triggersignals zur zeitgenauen Ansteuerung des Laserpulses (Mitte) und das Timing des Gegenfeldes bzw. der Extraktion (unten).

ter und deren längere Flugzeit nicht ausreichend ist, muss das Triggersignal durch eine weitere Timingbox verzögert werden. Diese besitzt dabei eine Genauigkeit von 10ns und dient der groben Einstellung. Die Feinabstimmung erfolgt weiterhin über das Laserdelay am PC-TDC.

Die gepulste Extraktion ist ebenfalls über den PC-TDC steuerbar und kann über die Größe des Extraktionsdelay beliebig verzögert werden. Abbildung 5.6 gibt eine Übersicht über die für die Bismut-Laser-SNMS wichtigen Größen und deren zeitliche Zusammenhänge. Dargestellt ist ein so genanntes Timingschema, welches den zeitlichen Ablauf der einzelnen Komponenten der Quelle, des Lasers und der Extraktion einzeln aufzeigt. Dabei müssen die einzelnen Komponenten Prechopper- und Chopperpuls sowie das Laser- und Extraktionsdelay genau aufeinander abgestimmt sein. Die erste Auftragsung zeigt den zeitlichen Verlauf der für die Ansteuerung der Bismutquelle nötigen Pulse. Dabei ist die Breite des Prechopperpulses durch Δt_{pc} und die des Chopperpulses durch Δt_{ch} gegeben. Der zeitliche Abstand der ansteigenden Flanken der beiden Pulse ist für die Separierung der einzelnen Bismutspezies wichtig und wird über den Prechopperlead Δt_{pl} beschrieben. Bei der Generierung der Pulse und deren Länge muss die oben erwähnte Ansprechzeit der Pulser berücksichtigt werden, so dass im Allgemeinen, um einen PI-Puls der Länge t_p zu erzeugen, das zum Pulser

führende TTL-Signal zunächst größer als t_p gewählt werden muss. Eine Anpassung dieser Größen erfolgt in den Einstellungen des Massenfilters und muss experimentell bestimmt werden.

Die zweite Auftragung in Abbildung 5.6 zeigt das Triggersignal zur Ansteuerung des Lasers, wobei eine Auslösezeit des Lasers berücksichtigt werden muss, die sich nach Erhalten des Triggersignals aus der Generierung der Laserstrahlung ergibt. Das Triggersignal wird zeitlich um Δt_l vor der Generierung des Pulses für den Prechopper erzeugt. Diese Einstellung basiert auf der Abstimmung für die Timings bei der Verwendung von Gallium und wurde so gewählt, um zusätzliche Verzögerungen durch die Synchronisationsbox und die Auslösezeit, bis der Laserpuls erfolgt, auszugleichen. Für die Laser-SNMS bei der Verwendung von Bismutionen muss das Triggersignal aufgrund der langen Flugzeiten der Primärionen im Vergleich zu Galliumionen durch eine zusätzliche Box weiter verzögert werden. Insgesamt muss bis zur Generierung der Laserstrahlung das eingestellte Laserdelay, die Synchronisationsbox, die Timing Box und die Auslösezeit des Lasers berücksichtigt werden.

Das dritte Schema zeigt zur Ergänzung das schon in Abbildung 3.4 dargestellte Gegenfeld, welches bis kurz nach dem Auftreffen der Primärionen auf der Oberfläche existiert. Durch ein auf 100ns fest eingestelltes zeitliches Delay erfolgt die Extraktion. Demnach können mittels des Extraktionsdelays das Gegenfeld und die Extraktion zeitlich verschoben, aber voneinander unabhängig angesteuert werden.

5.3 Bestimmung des Auftreffzeitpunktes der Primärionen auf der Oberfläche

Die Bestimmung des Auftreffzeitpunktes der Primärionen auf der Oberfläche ist für Vergleichsmessungen bei der Verwendung unterschiedlicher Bismutspezies dahingehend wichtig, dass unterschiedliche Zeiten zwischen Auftreffpunkt der Primärionen auf der Oberfläche und Auslösen des Laserpulses zu unterschiedlich stark gefüllten Ionisationsvolumen und somit zu unterschiedlichen Signalintensitäten führen können. Dementsprechend ist eine genaue Bestimmung der Auftreffzeit der Ionen auf der Oberfläche wichtig. Allerdings ist es nicht notwendig, die absoluten Auftreffzeitpunkte zu bestimmen. Vielmehr genügt eine Betrachtung der Flugzeitunterschiede der verschiedenen Bismutspezies relativ zu Bi_1^+ . Dabei werden ein Spektrum mit Bi_1^+ und ein Spektrum mit Bi_n^q in einem nicht kalibrierten SIMS-Spektrum verglichen. Da für beide Primärionenspezies (Bi_1^+ , Bi_n^q) der Startzeitpunkt für die Pulsung des Prechoppers identisch ist, ist ein Delay aufgrund der unterschiedlichen Flugzeiten in der Quelle bis zur Probenoberfläche der Teilchen direkt im Massenspektrum erkennbar.

Abbildung 5.7 zeigt eine Überlagerung der SIMS-Spektren einer Silberoberfläche, die mittels Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ aufgenommen worden sind. Damit die Zeitbezüge sich nicht

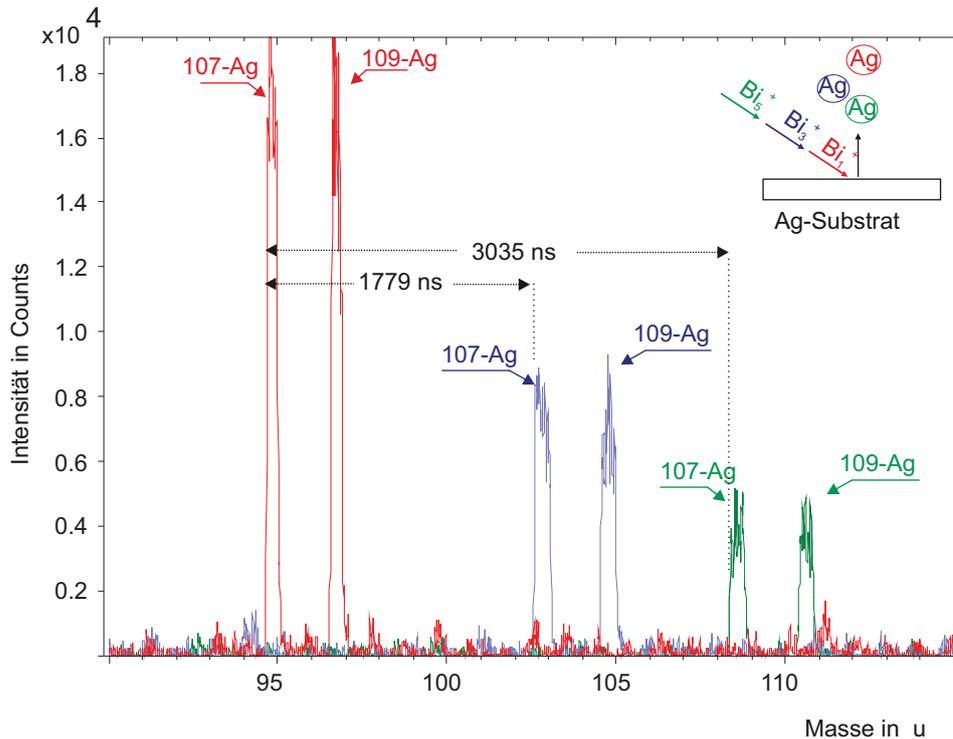


Abbildung 5.7: Bestimmung der relativen Auftreffzeitpunkte von Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ auf der Oberfläche einer Silberprobe. Durch die Überlagerung der Ag^+ -Signale nicht kalibrierter SIMS-Spektren können durch den Abstand der ansteigenden Flanken des jeweiligen Silbersignals die Flugzeitunterschiede der Primärionen in der Quelle und bis zur Probenoberfläche angegeben werden.

ändern, werden die Spektren unkalibriert überlagert und die relativen Zeitabstände über den PC-TDC mit einer Kanalbreite von 400 ps ausgemessen. Zu sehen sind die Silber Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag , die aufgrund der unterschiedlichen Flugzeiten der Primärionen für jede Spezies zeitlich versetzt auftreten.

5.4 Einstellung des Massenfilters

Für die Separierung einzelner Spezies aus der Gesamtheit der im Strahl befindlichen unterschiedlichen Bismutarten ist, wie oben beschrieben, eine genaue zeitliche Abstimmung des Prechopper- bzw. des Chopperpulses notwendig. Die in Tabelle 5.1 angegebenen Flugzeiten zwischen den beiden Ablenkern basieren auf der vereinfachten Annahme, dass sich die Teilchen geradlinig mit einer exakten Energie innerhalb der Quelle bewegen. Sie dienen daher zunächst nur als Anhaltspunkt für die Massenfiltreinstellung. Zusätzlich dazu beeinflusst die Ansprechzeit der Pulser die tatsächliche Länge des PI-Pulses. Um dies zu berücksichtigen, erfolgt die Massenfiltreinstellung experimentell über ein von der Firma Ion-Tof entwickeltes Verfahren. Dabei wird im SIMS-Modus anhand eines Siliziumwafers und der Betrachtung des

Wasserstoffpeaks im Spektrum, welcher aufgrund von Verunreinigung nahezu immer auftritt, der Massenfiter exakt auf die unterschiedlichen Primärionenspezies eingestellt. Eine Überprüfung der realen Pulslänge der auf der Probenoberfläche auftreffenden Primärionen ist damit ebenfalls möglich.

Im SIMS-Modus können Spektren mit einer Wiederholrate von 10 kHz generiert werden und somit kann auch in einer angemessenen Zeit eine ausreichende Intensität bei Spezies mit geringerem Strom erreicht werden. In der Laser-SNMS hingegen kann aufgrund des Lasers eine maximale Wiederholrate von 200 Hz verwendet werden, so dass im SNMS-Modus eine MassenfiterEinstellung bei geringen Intensitäten schwierig und nur mit einem sehr hohen Zeitaufwand zu bewerkstelligen ist. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass neben dem HC-Mode der BA-Mode einen um etwa eine Dekade geringeren DC-Strom aufweist, was für die MassenfiterEinstellung selbst im SIMS-Modus für einige Spezies längere Zeiten in Anspruch nimmt und sich als schwierig durchführbar darstellt.

Da im SNMS-Modus einige der Timingsignale über eine zusätzliche Box generiert werden, können die MassenfiterEinstellungen im SIMS-Modus nicht ohne weiteres auf den SNMS-Modus übertragen werden. Um die im SIMS-Modus erhaltenen MassenfiterEinstellungen für die Laser-SNMS zu übernehmen, werden die vom TDC erzeugten Pulse am Eingang der Pulser mit Hilfe eines Oszilloskops ausgemessen. Im SNMS-Modus werden die Einstellungen der verwendeten Komponenten so ausgerichtet, dass sich am Oszilloskop die gleichen Pulsbreiten und Abstände wie im SIMS-Modus ergeben. Da diese Timingsignale am Eingang in die einzelnen Pulser abgenommen werden, ist gewährleistet, dass keine weiteren elektronischen Komponenten das Signal beeinflussen und die Bismutquelle auf dieselbe Weise angesteuert wird.

Die MassenfiterEinstellung erfolgt üblicherweise durch drei unterschiedliche Prozesse:

- Einstellung des Prechopperoffsets zur Generierung eines PI-Pulses einer bestimmten Länge t_p
- Einstellung des Chopperoffsets zum Durchlassen eines PI-Pulses einer bestimmten Länge
- Einstellung des Prechopperleads zur Separierung einzelner Spezies

Bei den Einstellungen wird vorausgesetzt, dass die Flugzeit der Primärionen zwischen Prechopper und Chopper für eine Spezies zunächst in etwa bekannt ist. An dieser Flugzeit orientieren sich zunächst die Prechopperlead-Einstellungen. Im ersten Schritt wird durch eine eingestellte Pulsbreite von etwa 50 ns des Prechopperleads ein Primärionenpuls generiert. Der Chopperpuls wird auf etwa 1000 ns erweitert, so dass gewährleistet ist, dass der vom Prechopper generierte Puls gänzlich den

Chopper passieren kann. Anhand eines SIMS-Spektrums kann die erreichte Pulsbreite überprüft und die Pulsbreite des Prechoppers so weit verändert werden, bis die reale einzustellende Breite erreicht wird. Um zu gewährleisten, dass durch den Chopper ein vom Prechopper generierter Puls gänzlich durchgelassen wird, wird in einem zweiten Schritt aus einem längeren Puls von 200 ns ein kürzerer von etwa 30 ns durch den Chopper herausgeschnitten. Hierbei wird ebenfalls anhand eines erzeugten Spektrums die Pulsbreite kontrolliert. Im dritten Schritt erfolgt die Optimierung des zuvor grob eingestellten Prechopperleads, in dem eine Einstellung gewählt wird, bei der der gepulste Strom maximal wird. Wird eine Spezies korrekt durch die Massenfiltreinstellung separiert, erfolgt bei Verminderung bzw. Vergrößerung des Prechopperleads eine Abnahme des Stroms, bis die nächste Spezies durchgelassen wird.

Die Einstellungen des Massenfilters im HC-Modus können auf den BA-Modus übertragen werden, wobei hier der Prechopperlead aufgrund der fehlenden Linse und der dadurch leicht veränderten Flugzeit der Teilchen, angepasst werden muss. Die Übertragung der Werte auf den SNMS-Modus erfolgt wie oben beschrieben durch Ausmessen der Signale am Eingang der Pulser. Für Bismutspezies mit hohem Stromanteil kann auch im SNMS-Modus die Pulslänge überprüft werden, wobei hierzu ein Spektrum bei geblocktem Laserpuls aufgenommen werden muss.

Um weitere Bismutspezies zu separieren, muss die ungefähre Flugzeit der Primärionen zwischen den Pulsern bekannt sein, die sich einerseits durch Berechnung aus dem Abstand des Prechoppers und des Choppers ergibt, oder aber experimentell durch Durchfahren des Prechopperleads ausgemessen werden kann. Dabei wird der gepulste Strom oder bei der Aufnahme eines Spektrums die Countrate betrachtet, so dass sich in Abhängigkeit des Prechopperleads für die einzelnen Bismutspezies Maxima ergeben.

Mit Hilfe der in Tabelle 5.1 dargestellten berechneten Flugzeiten kann ebenfalls überprüft werden, ob der Massenfiter richtig eingestellt ist und um welche Bismutspezies es sich handelt. Abbildung 5.8 zeigt die Flugzeiten zwischen Prechopper und Chopper für die angegebenen Spezies. In blau sind die theoretisch berechneten Werte dargestellt, in rot und grün die Werte, die sich experimentell für die SNMS-Einstellungen im HC- und BA-Mode ergeben. Dabei sind nur die Spezies aufgetragen, die für weitere Messungen verwendet worden sind. Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten ergeben sich dadurch, dass die Teilchen eine Energieverteilung besitzen und sich in der Quelle nicht geradlinig bewegen, sondern durch die Linsen zusätzlich abgelenkt und wieder fokussiert werden, wodurch sie eine unterschiedliche Wegstrecke zurücklegen. Zwischen HC- und BA-Mode ergibt sich ebenfalls eine Diskrepanz der Flugzeiten zwischen den Ablenkern, die wie oben beschrieben ebenfalls auf unterschiedliche Flugbahnen zurückzuführen ist.

Abbildung 5.8 zeigt, dass die experimentell bestimmten Werte den theoretischen zuzuordnen sind und daher die Bismutspezies eindeutig zu identifizieren sind. Wichtig dabei ist, dass der Massenfiter jeweils mit einer so großen Genauigkeit eingestellt werden kann, dass es nicht zu einer Überlagerung mit einer anderen Spezies kommt.

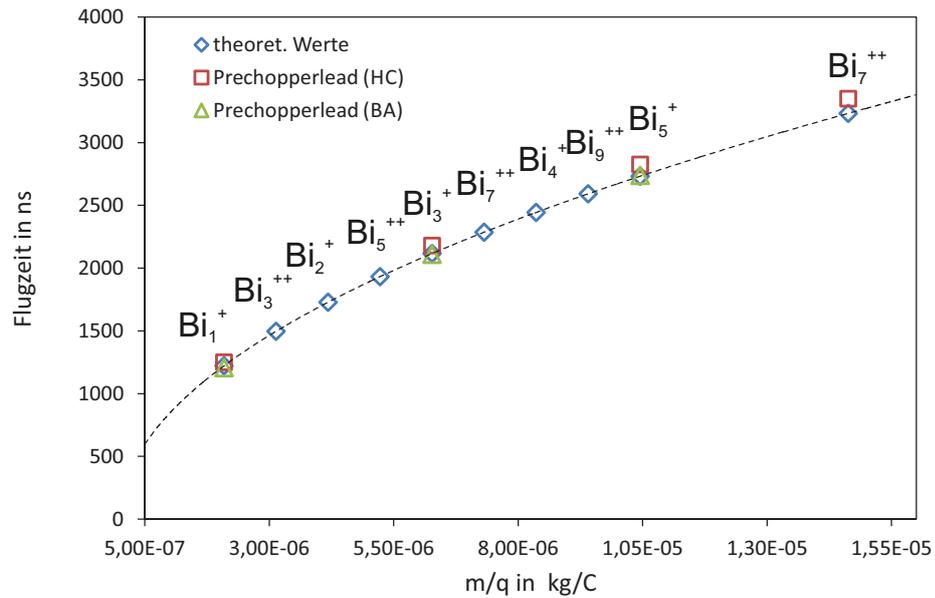


Abbildung 5.8: Theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Flugzeiten der Primärionen zwischen Prechopper und Chopper für unterschiedliche Primärionenarten. Experimentell gibt der Prechopperlead die Flugzeit der Ionen zwischen Prechopper und Chopper wieder. Theoretische Werte basieren auf der Berechnung der Energie und Masse der Teilchen.

5.5 Einstellungen bei Verlängerung der Primärionenpulse

Eine Verlängerung der PI-Pulse ist bei der Laser-SNMS eine wichtige Größe, um das Ionisierungsvolumen mit Sekundärteilchen zu sättigen. Wird dabei eine PI-Quelle mit nur einer PI-Spezies verwendet, führt eine Verlängerung der Pulse zu einem linearen Anstieg des Stromes und zu einem in Kapitel 2.5 dargestellten Verlauf der Füllung des Ionisierungsvolumens mit atomaren Sekundärteilchen. Betrachtet man jedoch eine Bismutquelle mit unterschiedlichen PI-Spezies, ist bei einer Verlängerung der PI-Pulsbreite die Zusammensetzung des Pulses aus mehreren Spezies zu berücksichtigen. Aufgrund unterschiedlicher Flugzeiten zwischen Prechopper und Chopper besitzen die jeweiligen Spezies eine Pulslänge t_{eff} , die kleiner als die eingestellte Pulsdauer ist. Je nach Prechopperlead-Einstellungen und der Pulslänge variiert t_{eff} für die jeweiligen Spezies.

Um auch bei langen Pulsen Prechopperlead-Einstellungen zu definieren, soll im Weiteren die Abkürzung $PL(Bi_n^q)$ verwendet werden. Dabei handelt es sich um Prechopperlead-Einstellungen, die auf den Nachweis der Bismutspezies Bi_n^q optimiert worden sind. Der Index n bezeichnet hierbei die Anzahl der Bismutkonstituenten eines Bismutprimärions mit $n = 1, 2, \dots$ für Bi_1, Bi_2 usw. und q die Ladung der Teilchen mit $q = +, ++, \dots$ für einfach bzw. mehrfach geladene Teilchen. Bei kurzen Pulsen wird dadurch nur die Bi_n^q Spezies separiert. Bei langen Pulsen ist der Prechopperlead eben-

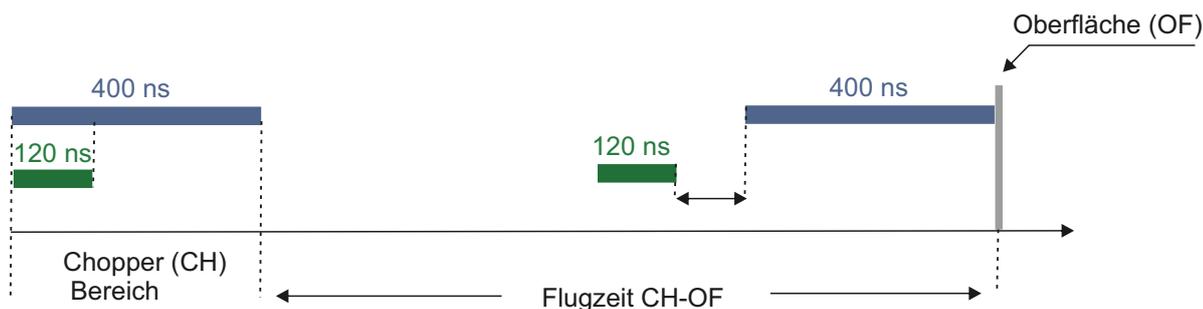


Abbildung 5.9: Darstellung der Zusammensetzung des PI-Pulses für $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen bei einer PI-Pulslänge von 400 ns nach Durchlaufen des Chopperbereichs. Im Bereich des Choppers werden Bi_1^+ - und Bi_3^{++} -Ionen heraus geschnitten, was durch die senkrecht gestrichelten Linien gekennzeichnet ist. Daraus resultiert für Bi_1^+ eine volle Pulslänge von 400 ns und für Bi_3^{++} eine verminderte Pulslänge von 120 ns.

falls auf den Nachweis von Bi_n^q optimiert, jedoch existieren noch weitere Spezies im Puls (s. Abb. 5.9²). Des Weiteren werden die einzelnen Spezies unterschiedlich häufig gebildet und besitzen demnach unterschiedliche Anteile am Gesamtstrom. Da unterschiedliche Bismutspezies je nach Probensystem zu unterschiedlichen Sputterausbeuten führen können, spielt die Zusammensetzung des Pulses aus unterschiedlichen Spezies eine wichtige Rolle und soll im Weiteren genauer betrachtet werden.

Da für Bi_1^+ -Primärionen eine reine Separierung nur bis zu einer maximalen Pulslänge von 280 ns möglich ist, erfolgt bei 400 ns eine Überlagerung mit der nächsten Spezies, also mit Bi_3^{++} . Da diese Ionen um 280 ns versetzt am Chopper eintreffen, ist deren Pulslänge vermindert und beträgt nur 120 ns. Weiterhin ist eine Flugstrecke zwischen dem Chopperbereich bis zum Auftreffen auf der Oberfläche zu berücksichtigen, in der die beiden Primärionenspezies aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen zusätzlich auseinander driften.

Da Bi_1^+ -Primärionen die schnellstmöglichen Teilchen der Bismutquelle sind, ergeben sich bei einer weiteren Verlängerung weitere Überlagerungen mit langsameren Teilchen. Werden aber beispielsweise $PL(Bi_3^+)$ -Einstellungen gewählt, muss zusätzlich in Betracht gezogen werden, dass es bei langen Pulsen nicht nur zu einer Überlagerung mit langsameren Teilchen kommt, sondern auch schnellere Teilchen ebenfalls im Puls enthalten sein können. Ausgehend von kurzen Pulsen bei $PL(Bi_3^+)$ -Einstellungen, bei denen alle Spezies voneinander getrennt sind, ergibt eine Verlängerung auf 400 ns die in Abbildung 5.10 dargestellte Situation. Dabei überlagern sich im Bereich des Choppers die aus dem vorderen Teil des Primärionenpulses von Bi_7^{++} stammenden Teilchen mit dem Bi_3^+ -Puls, bzw. die aus dem hinteren Teil des Pulses stammenden Bi_5^{++} . Demnach ergeben sich beim Herausschneiden eines 400 ns Bi_3^+ -Pulses zusätzliche Anteile von Bi_5^{++} bzw. Bi_7^{++} mit Pulslängen von 216 ns und 231 ns. Diese drei herausgeschnittenen Pulse driften wie im Fall von Bi_1^+ auf der Strecke zwischen Chopper und Oberfläche weiter auseinander und können sich je nach Pulslänge gegebenen-

² $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen bedeuten optimale Prechopperlead-Einstellungen zur Separierung von Bi_1^+ -Ionen.

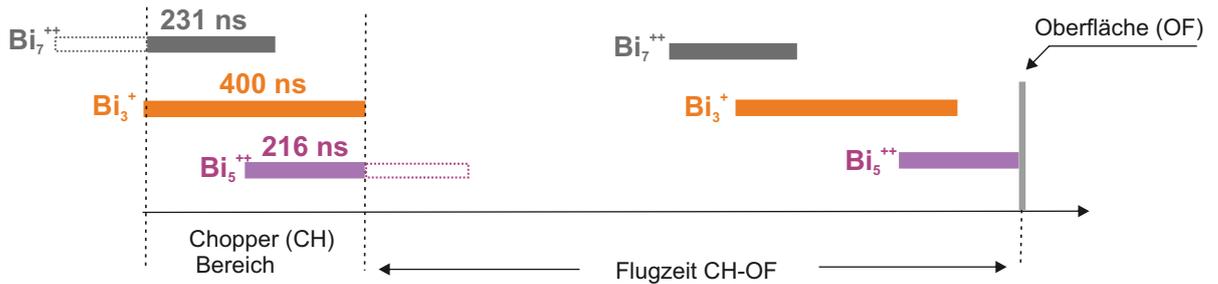


Abbildung 5.10: Darstellung der Zusammensetzung des PI-Pulses für $PL(Bi_3^+)$ -Einstellungen bei einer PI-Pulslänge von 400 ns nach Durchlaufen des Chopperbereichs. Hierbei existieren neben Bi_3^+ mit einer Pulslänge von 400 ns zusätzlich schnellere Bi_5^{++} -Teilchen und langsamere Bi_7^{++} mit einer verringerten Pulslänge von 216 ns bzw. 231 ns im Puls.

falls komplett voneinander separieren. Gegenüber der Darstellung bei Bi_1^+ überlagern sich nicht nur schwerere langsame Teilchen mit Bi_3^+ -Ionen, sondern auch zusätzlich schnellere Teilchen wie z.B. Bi_5^{++} . Werden die Pulse weiter verlängert, kommt es zu weiteren Überlagerungen mit noch leichteren und schnelleren, bzw. schwereren und langsameren Teilchen.

5.5.1 Bestimmung der Pulszusammensetzung

Wie zuvor dargestellt, setzt sich der PI-Puls bei langen Pulsen aus unterschiedlichen Spezies zusammen. Um eine präzise Aussage über die Pulszusammensetzung des PI-Pulses zu machen, müssen folgende Punkte berücksichtigt werden:

- Prechopperlead-Einstellungen
- effektive Pulslänge t_{eff} einer jeden Spezies im Gesamtpuls
- Stromanteil der jeweiligen Spezies am Gesamtstrom

Ziel ist es hierbei, eine Angabe zu machen, wie groß der Anteil einer jeden Spezies am PI-Puls ist. Über die Prechopperlead-Einstellung kann wie oben erwähnt bei einer bestimmten Pulslänge der Anteil von schwereren bzw. leichteren Spezies am Gesamtpuls beeinflusst werden. Jedoch kann nicht gezielt auf eine spezielle Spezies Einfluss genommen werden. Des Weiteren ist die effektive Pulslänge gemessen an der eingestellten Pulslänge wichtig, so wie der Anteil des Stromes einer jeden Spezies am Gesamtstrom. Die Betrachtung der Pulszusammensetzung fokussiert sich zunächst auf die im Puls befindlichen Spezies und deren effektive PI-Pulslänge t_{eff} . Wie bereits in Abbildung 5.2 gezeigt, geht man zunächst von einer durch den Prechopper und Chopper eingestellten PI-Pulslänge aus. Je nach dem auf welche Bismutspezies der Prechopperlead optimiert ist, besitzt diese Spezies die volle eingestellte Pulslänge. Alle weiteren Spezies haben eine verminderte Pulslänge oder sind nicht im Puls vertre-

ten. Um die Zusammensetzung des PI-Pulses zu bestimmen und die effektiven Pulslänge einer Spezies zu berechnen, müssen die zeitliche Abfolge des Chopperpulses sowie die Flugzeiten zwischen Prechopper und Chopper der einzelnen Bismutspezies berücksichtigt werden. Abbildung 5.11 verdeutlicht anhand eines Timingschemas zunächst den Chopperpuls der Länge Δt_{ch} zur Separierung von Primärionen, die dann auf die Oberfläche gelenkt werden. Zusätzlich dazu sind die pro Zeit in den Chopperbereich eintreffenden Primärteilchen einer Bismutspezies dargestellt. Aufgrund der Übersichtlichkeit beschränkt sich die Betrachtung auf die PI-Spezies Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ . Überlappen die am Chopper eintreffenden Teilchen zeitlich mit dem Chopperpuls, werden diese durchgelassen und sind im Primärionenpuls, der auf die Oberfläche auftrifft, enthalten. Überlappen diese nicht mit dem Chopperpuls, erfolgt keine Ablenkung in Richtung Oberfläche. Der Prechopperlead ist hier auf den Nachweis von Bi_3^+ -PI optimiert, so dass der Chopperpuls zeitlich mit den auftreffenden Bi_3^+ -Spezies übereinstimmt. Die effektive Pulslänge der Bi_3^+ -Ionen entspricht demnach der herausgeschnittenen Pulslänge Δt_{ch} . Zum Zeitpunkt des Chopperpulses existieren jedoch zusätzliche Anteile von Bi_1^+ - bzw. Bi_5^+ -Primärionen, deren Pulslänge t_{eff} kleiner als die ursprüngliche eingestellte ist. Um die effektive Pulslänge zu berechnen, wird als Bezugspunkt die Einstellung des Prechopperleads durch t_{pl} festgelegt, welches ausgehend vom Prechopper den Anfang des Chopperpulses definiert. Im Weiteren werden die Flugzeiten zwischen Prechopper und Chopper der ersten Primärionen einer Spezies betrachtet und mit $t_f(Bi_1^+)$ für Bi_1^+ , $t_f(Bi_3^+)$ für Bi_3^+ und $t_f(Bi_5^+)$ für Bi_5^+ bezeichnet. Der Zeitunterschied zwischen der Flugzeit einer jeden Spezies und dem Bezugspunkt t_{pl} wird als $\Delta t_{pl,nq}$ bezeichnet, wobei der Index n die jeweilige Bismutspezies und q die Ladung beschreibt. Die effektive Pulslänge einer jeden Spezies lässt sich dann durch die eingestellte PI-Pulslänge t_p und die Zeitdifferenz zwischen der Flugzeit der jeweiligen Spezies und dem Bezugspunkt berechnen:³

$$t_{eff}(Bi_1^+) = t_p - (t_f(Bi_1^+) - t_{pl}) = t_p - \Delta t_{pl,1+} \quad \text{mit} \quad t_p > \Delta t_{pl,1+} \quad (5.1)$$

$$t_{eff}(Bi_3^+) = t_p - (t_f(Bi_3^+) - t_{pl}) = t_p - \Delta t_{pl,3+} \quad \text{mit} \quad t_p > \Delta t_{pl,3+} \quad (5.2)$$

Neben der Berechnung der effektiven Pulslänge ist zusätzlich die Bedingung gestellt, dass sich zum Zeitpunkt des Chopperpulses auch die jeweilige Spezies im Chopper befinden. Das ist dann nicht mehr gegeben, wenn der Abstand $\Delta t_{pl,nq}$ größer als die durch den Chopper vorgegebene Pulslänge t_p ist. Eine allgemeine Beschreibung ergibt sich mit den Indizes n und q für die Anzahl der Konstituenten an Bismutatomen im Primärion und dessen Ladung.

$$t_{eff}(Bi_n^q) = t_p - (t_f(Bi_n^q) - t_{pl}) = t_p - \Delta t_{pl,nq} \quad \text{mit} \quad t_p > \Delta t_{pl,nq} \quad (5.3)$$

³ Hier beschreibt t_p die Länge des PI-Pulses nach Durchlaufen des Massenfilters. Diese entspricht unter idealen Bedingungen der Länge des Prechopper- bzw. Chopperpulses.

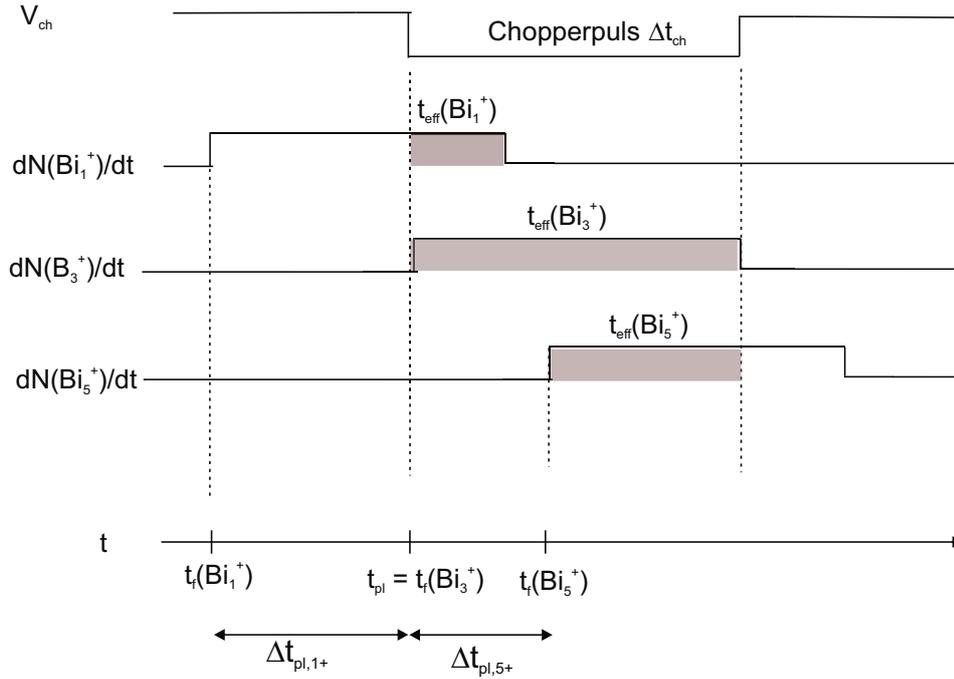


Abbildung 5.11: Darstellung der zeitlichen Abstände zur Berechnung der effektiven Pulslänge t_{eff} einer Bismutspezies Bi_n^q bei Chopperpulsen der Länge Δt_{ch} . Primärteilchen, die sich zum Zeitpunkt des Chopperpulses im Chopperbereich befinden, werden auf die Probenoberfläche gelenkt und bilden den Primärionenpuls. Dargestellt ist die Situation für PL(Bi_3^+)-Einstellungen, wodurch der Bi_3^+ -Primärionenpuls eine Länge von t_p besitzt. Alle weiteren Bismutspezies sind mit geringerer Pulslänge t_{eff} vertreten. V_{ch} beschreibt die am Chopper angelegte Spannung und $\frac{dN}{dt}(Bi_n^q)$ die pro Zeit in den Chopperbereich eintretenden Bismutionen Bi_n^q .

Berücksichtigt man zusätzlich die Ausgangssituation, dass die Primärionen durch dieselbe Potentialdifferenz U beschleunigt werden und die Strecke S zwischen Prechopper und Chopper ebenfalls konstant ist, ergibt sich aus der Beziehung $q \cdot U = \frac{1}{2} M(Bi_n^q) v^2$ folgende Darstellung für die Flugzeit der Primärionen zwischen Prechopper und Chopper unter Berücksichtigung der Ladung q der Primärteilchen :

$$t_f(Bi_n^q) = C \sqrt{\frac{M(Bi_n^q)}{q}} \quad \text{mit} \quad C = \frac{S}{\sqrt{2 \cdot U}} \quad (5.4)$$

Verwendet man diese Beziehung für die Berechnung der effektiven Pulslänge folgt:

$$t_{eff}(Bi_n^q) = t_p - \left(C \sqrt{\frac{M(Bi_n^q)}{q}} - t_{pl} \right) \quad \text{mit} \quad t_p > \Delta t_{pl,nq} \quad (5.5)$$

Als Beispiel ist in Abbildung 5.12 für PL(Bi_1^+)-Einstellungen die Zusammensetzung des PI-Pulses aus unterschiedlichen Bismutspezies grafisch dargestellt. Es handelt sich dabei um Pulslängen, die auch für Messungen in nachfolgenden Kapiteln verwendet werden. Dargestellt ist dabei die Situation, bei der sich die Primärionen

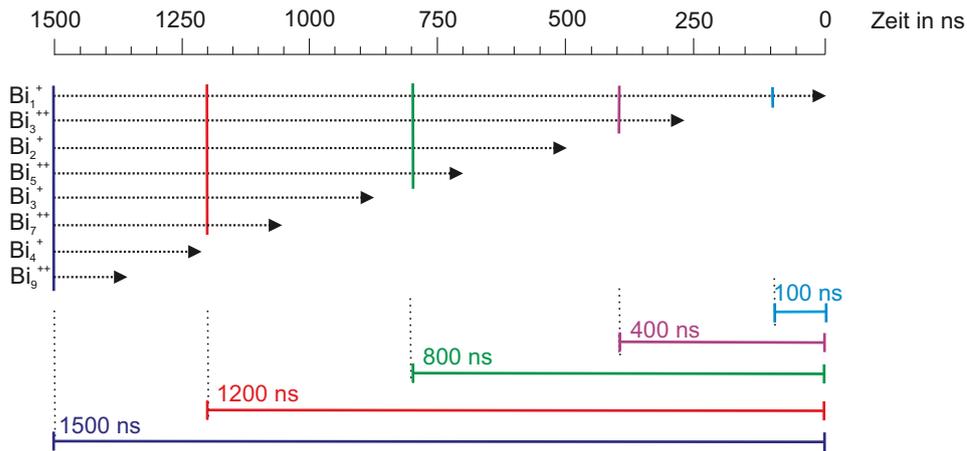


Abbildung 5.12: Darstellung der Zusammensetzung des Primärionenpulses aus unterschiedlichen Bismut-Spezies für unterschiedliche Pulslängen ausgehend von $PL(Bi_1^+)$ -Massenfiltereinstellungen. Farbige dargestellte Querbalken definieren jeweils die Grenze des herausgeschnittenen Pulses bei der jeweiligen Pulslänge. Für 100 ns ergibt sich beispielsweise nur Bi_1^+ als PI-Spezies, für 400 ns kommt zusätzlich Bi_3^{++} dazu usw.

im Bereich des Choppers befinden und ein Teil der Primärionen je nach Pulslänge herausgeschnitten wird. Die Pfeile symbolisieren dabei die Pulslängen der einzelnen Spezies im Primärionenpuls ausgehend von Prechopperlead-Einstellungen zum Herausschneiden von Bi_1^+ -Ionen. Die Abstände zwischen zwei Pfeilenden entsprechen den Flugzeitdifferenzen für die Strecke zwischen Prechopper und Chopper für die jeweiligen Spezies.

Geht man zunächst von 100 ns Pulsen (türkis) aus, erfolgt noch keine Überlagerung mit anderen Bismutspezies. Bei 400 ns (violett) erfolgt eine Überlappung von Bi_1^+ mit Bi_3^{++} , wobei der Bi_3^{++} -Puls eine geringere effektive Pulslänge von 120 ns aufweist und der Bi_1^+ -Puls die entsprechend eingestellte Pulslänge von 400 ns beibehält. Verlängert man die Pulslänge, ergeben sich zusätzliche Überlagerungen mit anderen Spezies, wobei die farbigen Querbalken jeweils den Anfang des herausgeschnittenen Pulses darstellen.

5.5.2 Stromanteile

Neben der Betrachtung der Pulszusammensetzung über die jeweiligen Pulslängen der einzelnen Bi-Spezies müssen zusätzlich die Stromanteile am Gesamtstrom berücksichtigt werden. Ein von Hellweg [2007] gemessener Stromanteil einzelner Spezies am Gesamtstrom an einer baugleichen Bismutquelle ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass Bi_1^+ -Ionen etwa 50 Prozent des Stromes ausmachen, die nächst größeren Cluster wie Bi_2^+ und Bi_3^+ in etwa 15 Prozent und alle weiteren Anteile unter 5 Prozent liegen. Demnach nimmt der Anteil am Gesamtstrom mit der

Anteil der Ströme einzelner Bi Spezies am Gesamtstrom					
Bi-Spezies	Bi_1^+	Bi_3^{++}	Bi_2^+	Bi_5^{++}	Bi_3^+
Anteil am Gesamtstrom	0,527	0,113	0,140	0,015	0,140
Bi-Spezies	Bi_7^+	Bi_4^+	Bi_9^{++}	Bi_5^+	Bi_7^+
Anteil am Gesamtstrom	0,003	0,047	—	0,015	—

Tabelle 5.2: Stromanteile einzelner Bismutspezies am Gesamtstrom nach Hellweg [2007]. Ströme von Bi_9^{++} und Bi_7^+ wurden nicht gemessen.

Clustergröße ab. Hinsichtlich der doppelt-geladenen Cluster zeigt sich nur für Bi_3^{++} ein nennenswerter Anteil von etwa 11 Prozent.

5.5.3 Beschreibung der Anteile am Gesamtpuls

Um die Anteile einer jeden Spezies am Gesamtpuls theoretisch zu beschreiben, muss zum einen der Anteil am Gesamtpuls bzw. der Anteil am Gesamtteilchenstrom beschrieben werden. Diese bilden sich dadurch, dass die jeweilige Pulslänge $t_{eff}(Bi_n^q)$ bzw. der Stromanteil $I_{eff}(Bi_n^q)$ zu der jeweiligen eingestellten Pulslänge bzw. zum Gesamtteilchenstrom betrachtet wird:

$$Q_P(Bi_n^q) = \frac{t_{eff}(Bi_n^q)}{t_{ges}} \quad \text{und} \quad Q_I(Bi_n^q) = \frac{I_{eff}(Bi_n^q)}{I_{ges}} \quad (5.6)$$

Aus der Multiplikation aus Strom und Pulslänge ergibt sich die Anzahl an Primärionen einer jeden Spezies zu:

$$N_{Bi_n^+} = I_{eff}(Bi_n^q) \cdot t_{eff}(Bi_n^q) = I_{ges} \cdot t_{ges} \cdot Q_I(Bi_n^q) \cdot Q_P(Bi_n^q) \quad (5.7)$$

Die Gesamtteilchenzahl N_{ges} lässt sich als Summe der Anteile einer jeden Spezies im Puls beschreiben mit:

$$N_{ges} = I_{ges} \cdot t_{ges} \sum_n Q_I(Bi_n^q) \cdot Q_P(Bi_n^q) \quad (5.8)$$

Der Faktor $Q_I(Bi_n^q)$, der den Anteil der Spezies am Gesamtstrom ausmacht, ist experimentell bestimmbar und in Tabelle 5.2 angegeben. Die Berechnung der effektiven Pulslänge t_{eff} und des daraus resultierenden Faktors $Q_P(Bi_n^q)$ erfolgt über die im vorherigen Kapitel dargestellte Berechnung. Abbildung 5.13 zeigt exemplarisch die Zusammensetzung des Pulses für drei unterschiedliche Prechopperlead-Einstellungen unter Berücksichtigung der Stromanteile und der effektiven Pulslänge jeder einzelnen Spezies. Diese Einstellungen des Prechopperlead basieren darauf, dass jeweils Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ vollständig mit 1000ns im Puls enthalten sind. Für die Zusammensetzung des Pulses siehe Abbildung 5.12.

Aufgrund des hohen Stroms und der vollen PI-Pulslänge bei $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen (Abb. 5.13 oben) zeigt sich eine Dominanz von Bi_1^+ -Spezies im Puls. Weiterhin sind die doppelt geladenen Bi_3^{++} -Spezies bzw. einfach geladenen Bi_2^+ und Bi_3^+ -Spezies ebenfalls stark im Puls vertreten.

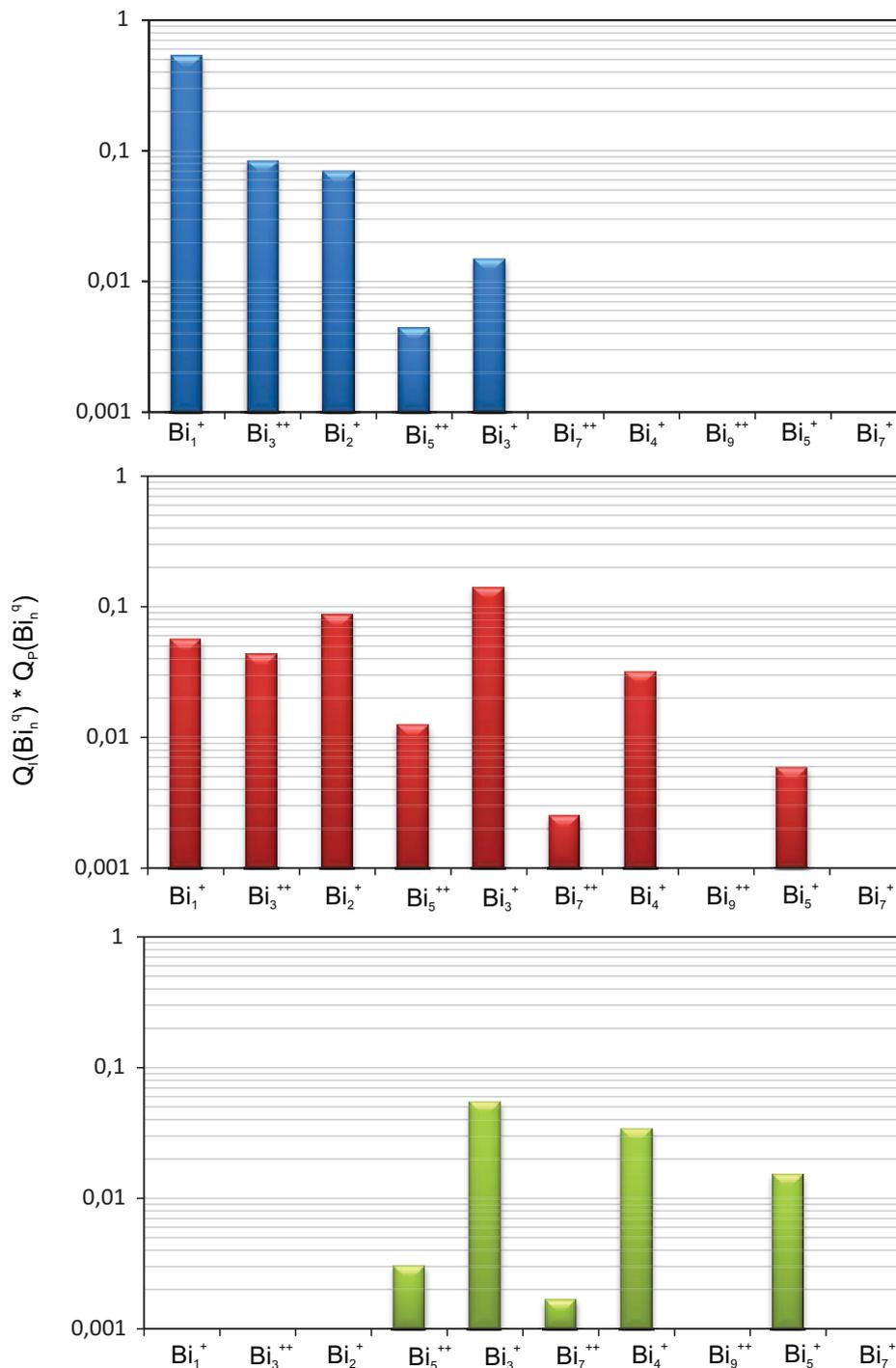


Abbildung 5.13: Anteile der Bismutspezies am Gesamtpuls von 1000ns bei unterschiedlichen Prechopperlead-Einstellungen für Bi_1^+ (oben), Bi_3^+ (Mitte) und Bi_5^+ (unten). In die Berechnung geht nach Formel 5.6 die effektive Pulslänge und der jeweilige effektive Stromanteil am Gesamtstrom mit ein.

Bei $PL(Bi_3^+)$ -Einstellungen (Abb. 5.13 Mitte) ergibt sich eine Dominanz polyatomarer Spezies im Puls, jedoch ist zusätzlich auch ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Bi_1^+ -Ionen vorhanden. Für $PL(Bi_5^+)$ -Einstellung (Abb. 5.13 unten) ist zu erkennen, dass obwohl der Bi_5^+ -Puls die volle Pulslänge von 1000ns besitzt, diese Spezies aufgrund des geringen Stromes aber nicht den größten Anteil am Puls ausmacht. Hierbei ist aufgrund des großen Stromes der Bi_3^+ -Spezies diese mit dem größten Anteil vertreten.

5.6 Abhängigkeit des Stromes von der Pulslänge

Eine für die Berechnung des Yields wichtige Größe ist neben der Intensität des Signals die Menge der aufgebrachten Primärionen. Bei der Verwendung einer mit hoch reinem, Isotopen angereichertem Gallium betriebenen Quelle, die keine Neigung zur Bildung von Galliumcluster besitzt, ist eine Verlängerung der Pulse ohne eine Vermischung mit anderen Spezies möglich. Da es sich bei den Primärionerpulsen um eine Rechteckverteilung des Stromes handelt, ergibt sich bei Verlängerung der Primärionerpulslänge ein linearer Anstieg. Bei der Verwendung der Bismutquelle kommt es, wie oben beschrieben, je nach Bismutspezies nach einer maximalen Pulslänge $t_{p,max}$ zur Überlappung mit anderen Spezies. Betrachtet man die Pulslängen $t_p < t_{p,max}$, bei der die einzelnen Spezies noch separiert vorliegen, ergibt sich wie bei Gallium ein lineares Verhalten des Stromes mit der Pulsbreite. Wird über $t_{p,max}$ hinaus die Pulsbreite verlängert, erfolgt eine Überlagerung mit einer anderen Spezies, so dass der Stromanteil dieser Spezies zu der vorherigen addiert wird. Abbildung 5.14 verdeutlicht dies anhand einer theoretischen Berechnung der PI-Anzahl pro Puls. Dargestellt sind alle einzelnen Spezies und ihre Teilchenzahl bei Verlängerung der Pulse sowie eine resultierende Gesamtteilchenzahl (blau), die sich aus der Summe der einzelnen linearen Anteile der jeweiligen Spezies ergibt. Dabei setzt sich die Gesamtkurve aus verschiedenen Bereichen zusammen, in denen die Teilchenzahl jeweils linear mit der Pulslänge ansteigt. Es zeigt sich, dass bei dem Übergang von einem linearen Bereich in den anderen weitere Bismutspezies mit Bi_3^+ -Ionen im PI-Puls überlagern.

Im ersten Bereich von 100ns bis 350ns wird nur Bi_3^+ separiert, so dass es in diesem Bereich noch zu keiner weiteren Überlagerung mit anderen Spezies kommt. Ab einer Pulslänge von $t_{p,max} = 350$ ns kommt es im Weiteren zu Überlagerungen mit anderen Spezies. Dementsprechend ergeben sich weitere lineare Bereiche von 350ns bis 550ns, 550ns bis 850ns und 850ns bis 1500ns, wobei die Steigung der Teilchenzahl je nach Bereich zu größeren Primärionerpulslängen hin zunimmt. Berücksichtigt werden muss dabei, dass es bei einer Verlängerung der Bi_3^+ -Pulse zum einen zu einer Überlagerung von Bi_3^+ -Spezies mit schnelleren Teilchen (z.B. Bi_1^+), aber auch zur Überlagerung mit langsameren Teilchen (z.B. Bi_5^+) kommt. Bei der Verlängerung des Pulses verlängern sich dementsprechend auch die Pulse der dazu gekommenen Spezies, so dass sich die Steigerung der Teilchenzahl in den einzelnen Bereichen weiter erhöht.

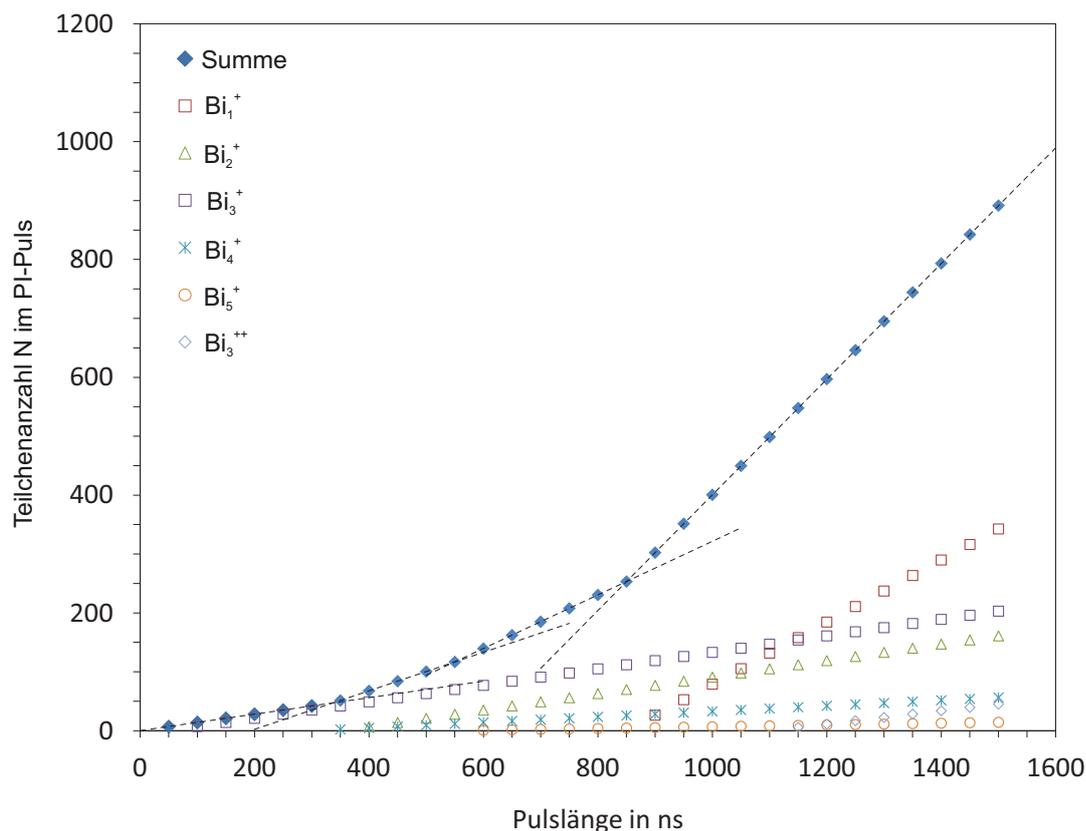


Abbildung 5.14: Theoretische Berechnung der Anzahl der Primärionen pro Puls für jede einzelne Bismutspezies und die Summe aller Spezies bei Verlängerung der Primärionepulse ausgehend von $PL(Bi_3^+)$ -Einstellungen.

5.7 Überprüfung und Einstellung der Bismutquelle anhand von Flugzeitverteilungen

Wie oben dargestellt ergeben sich für unterschiedliche Bismutspezies zeitlich verzögerte Auftreffzeitpunkte der Primärionen auf der Oberfläche, wodurch die Flugzeitverteilungen zerstäubter Sekundärteilchen um diese Zeitdifferenz zueinander versetzt auftreten. Abbildung 5.15 zeigt als ein Beispiel die Flugzeitverteilung von Silber (Ag^+) bei der Verwendung von Bi_1^+ -, Bi_3^+ - und Bi_5^+ -Primärionen bei einer PI-Pulslänge von 100 ns. Dabei wurde der Laserpuls und die Extraktion sukzessive für jeden Messpunkt verzögert und die Intensitäten der Silbersignale aus den aufgenommenen Spektren mittels der Ion-ToF Software Ionspec extrahiert. Die vordere Flanke der Flugzeitverteilung stammt dabei von Teilchen mit hoher Geschwindigkeit und die hintere Flanke von langsameren Teilchen. Zusätzlich zu den oben dargestellten Flugzeitverteilungen von Silber mittels Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ ergeben sich für weitere Spezies ebenfalls Flugzeitverteilungen mit einer relativen Verzögerung zueinander. Je nach Pulslänge können diese eindeutig voneinander zeitlich unterschieden werden. Eine

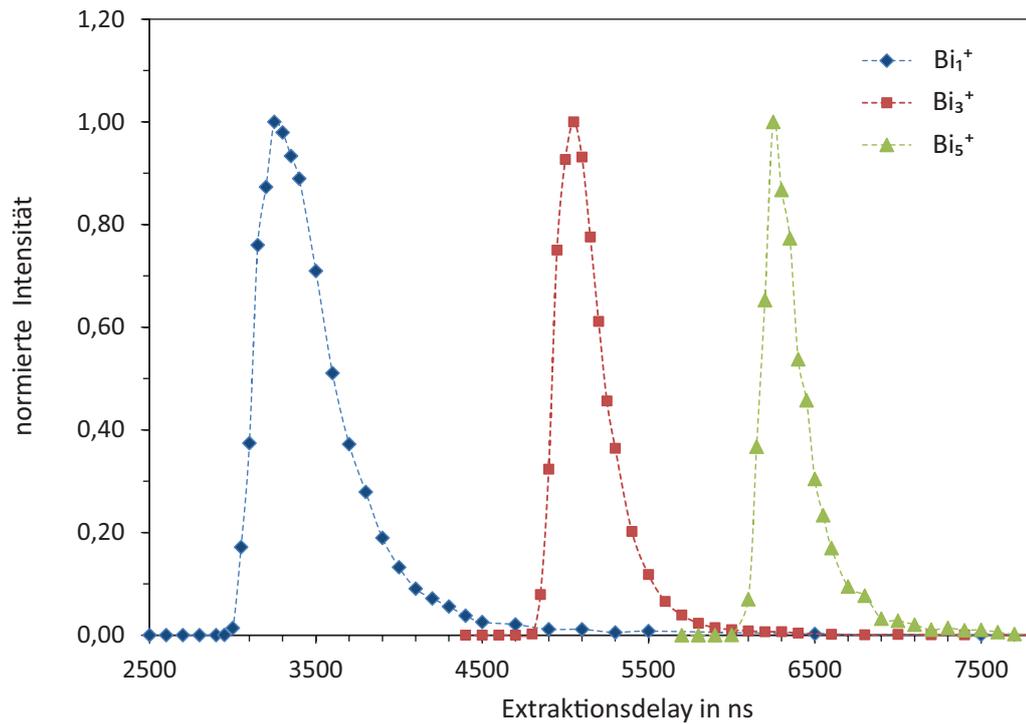


Abbildung 5.15: Flugzeitverteilungen von Silber unter Verwendung von Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ als Primärionen. $t_p = 100\text{ ns}$; $\lambda = 193\text{ nm}$

Gesamtheit aller Verteilungen zur Überprüfung des Massenfilters bzw. zur Darstellung der Überlagerung aufgrund verschiedener Bismutspezies bei längeren Pulsen lässt sich erreichen, indem der Chopperpuls gänzlich unterdrückt wird und mit dem Prechopper ein kurzer Puls von etwa 100 ns erzeugt wird. Dadurch werden kurze Pulse mit allen darin befindlichen Bismutspezies generiert und letztendlich aufgrund des fehlenden Chopperpuls durchgelassen. Die einzelnen Bismutspezies teilen sich dabei aufgrund ihrer Flugzeit in der Quelle bis zum Auftreffen auf der Oberfläche auf. Durch Veränderung des Laserdelays im SNMS-Modus kann dann die Gesamtheit aller Flugzeitverteilungen ermittelt werden.

Abbildung 5.16 zeigt die bei Unterdrückung des Chopperpulses entstandene Flugzeitverteilung bei einem Prechopperpuls von 100 ns. Zur Übersicht wurden die einzelnen Messpunkte miteinander verbunden und zusätzlich die in Abbildung 5.15 dargestellten, mit Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ aufgenommenen Ag-Flugzeitverteilungen in die Kurve integriert und jeweils auf die entsprechenden Maxima der Gesamtkurve normiert. Es zeigt sich eine Überlagerung der Flugzeitverteilungen aller im Primärionenpuls befindlichen Spezies. Dabei sind aufgrund ihrer teilweise geringen Anteile am PI-Strom nicht für alle Bismutspezies Flugzeitverteilungen erkennbar. Die Maxima der Gesamtkurve lassen sich einzelnen Bismutspezies zuordnen. Die zuvor gezeigten zu Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ gehörenden Flugzeitverteilungen stimmen in ihrer Lage und Form mit den entsprechenden Maxima der Gesamtkurve überein. Dabei können unterschiedlich

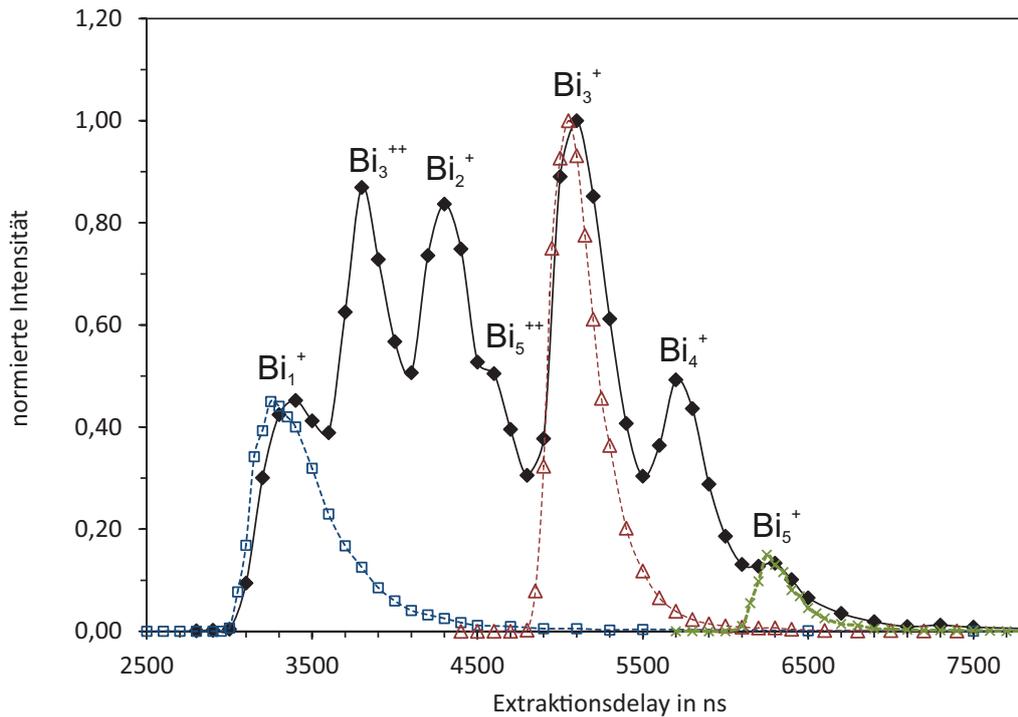


Abbildung 5.16: Flugzeitverteilung von Silber mit Unterdrückung des Chopperpulses. $t_p = 100$ ns; $\lambda = 193$ nm. Einzelne Maxima der Verteilung sind unterschiedlichen Bismutspezies zuzuordnen. Als Vergleich wurden zusätzlich die Verteilungen für Bi_1^+ (blau), Bi_3^+ (rot) und Bi_5^+ (grün) aus Abbildung 5.15 in das Diagramm integriert.

steile Flanken oder leichte Verschiebungen durch eventuelle Unsicherheiten in der Laser-Fokushöhe entstehen. Die Kurve eignet sich insgesamt zur Überprüfung der Massenfiltereinstellungen der oftmals verwendeten Bismutspezies Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ . Die Gesamtflugzeitverteilung zeigt für die verschiedenen PI-Spezies unterschiedliche Intensitäten in den Maxima. Da die PI-Pulslänge für jede PI-Spezies 100 ns beträgt, lassen sich die Unterschiede nur auf unterschiedliche Anteile am Gesamtprimärionenstrom und auf unterschiedliche Zerstäubungsausbeuten des Elements Silber zurückführen. Unter Berücksichtigung der Stromanteile aus Tabelle 5.2 ist somit die Bestimmung der Zerstäubungsausbeute von Silber für die einzelnen Bismutspezies mittels dieser Übersichtsmessung möglich. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass es zu Überlagerungen der durch unterschiedliche PI-Spezies entstandenen Flugzeitverteilungen kommt. Eine Verstärkung der eigentlich erreichbaren Intensität für eine Spezies ist dabei die Folge. Eine Möglichkeit, dies zu unterbinden, wäre die Verwendung von ausreichend kurzen Pulsen, so dass die einzelnen Maxima der Verteilung eindeutiger voneinander getrennt sind. Das Einberechnen der Stromanteile ergibt dann die Zerstäubungsausbeuten. Es ist demnach möglich mittels einer Gesamtflugzeitverteilung diejenige Primärionenspezies zu identifizieren, die die höchste Zerstäubungsausbeute für das Probensystem bereitstellt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Anwendung der Bismut-Laser-SNMS auf das monoelementare Probensystem Silber

Die Laser-SNMS zeichnet sich gegenüber der SIMS bei der Untersuchung von elementaren Proben durch eine erhöhte Sensitivität aus, so dass auch kleinste Mengen an Probenmaterial im ppb-Bereich in einer vergleichsweise kurzen Zeit nachgewiesen werden können. Um eine hohe Sensitivität des Verfahrens zu gewährleisten, ist eine Optimierung der Analysebedingungen für das jeweilige Probensystem erforderlich. Dies geschieht, wie im theoretischen Teil dieser Arbeit bereits beschrieben, über die Wahl der Primärionenart, der Primärionenpulsdauer, des Laserdelays, welches an die Raum-Zeitverteilung der gesputterten Sekundärionen angepasst werden muss, der verwendeten Laser-Wellenlänge und Laser-Bestrahlungsstärke. Die Auswirkungen und wechselseitigen Beziehungen der Anlagenparameter auf die Effizienz des Nachweises wurden zunächst an einem einfachen atomaren Probensystem aus Silber untersucht. Der Einfluss unterschiedlicher Primärionenspezies und speziell mono- und polyatomarer Primärionen wird anhand der Verwendung von Bi_1^+ , Bi_3^+ , Bi_5^+ und Ga^+ -Ionen durch die Aufnahme von Flugzeitverteilungen und eine Gegenüberstellung der erreichbaren Yields dargestellt. Im Anschluss daran erfolgt zur Optimierung des Probensignals die Untersuchung der Füllung des Ionisierungsvolumens, welche überwiegend über die Primärionenpulsdauer und das Laserdelay bestimmt wird. Die Füllung des Ionisierungsvolumens ergibt sich aus der Raum-Zeitverteilung der Sekundärteilchen und kann ebenfalls durch die Aufnahme von Flugzeitverteilungen bestimmt werden. Hinsichtlich der Optimierung des Yields über die verwendeten Wellenlängen ist die Betrachtung der Ionisierungsschemata wichtig. Eine starke Wellenlängenabhängigkeit zeigt sich überwiegend zwischen einem Einphotonen- und einem Multiphotonenprozess.

6.1.1 Einfluss polyatomarer Primärionen

In der SIMS führt eine Verwendung von polyatomaren Primärionen zu einer Yieldsteigerung der Sekundärionen, was im Allgemeinen auf eine oberflächennähere De-

ponierung der Energie der Primärionen zurückzuführen ist. Bei der Laser-SNMS werden jedoch neutral gesputterte, mit dem Laser nachionisierte Teilchen betrachtet, so dass die in der SIMS erbrachten Ergebnisse nicht ohne Weiteres auch auf die Laser-SNMS übertragbar sind. Die Verwendung einer PI-Pulslänge von 100 ns gewährleistet, dass die einzelnen Bismutspezies überlagerungsfrei betrachtet und somit der Einfluss unterschiedlicher Bismutspezies auf das Signal in der Laser-SNMS untersucht werden kann.

Um einen Vergleich bei der Laser-SNMS zwischen monoatomaren und polyatomaren Primärionen herauszuarbeiten, werden zunächst Flugzeitverteilungen der Signale einer Silberfolie bei einer PI-Pulslänge von 100 ns betrachtet, die in Zusammenarbeit mit A. Pelster im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgenommen wurden. Neben der Betrachtung von Ag^+ -Ionen werden zusätzliche Silbercluster wie z.B. Ag_2^+ und Ag_3^+ betrachtet. Als Primärionenart wurden Ga^+ , sowie Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ Ionen gewählt. Abbildung 6.1 zeigt die ermittelten Flugzeitverteilungen der genannten Verbindungen. Bei dem atomaren Silbersignal (Ag^+) ist zu berücksichtigen, dass dieses nicht nur

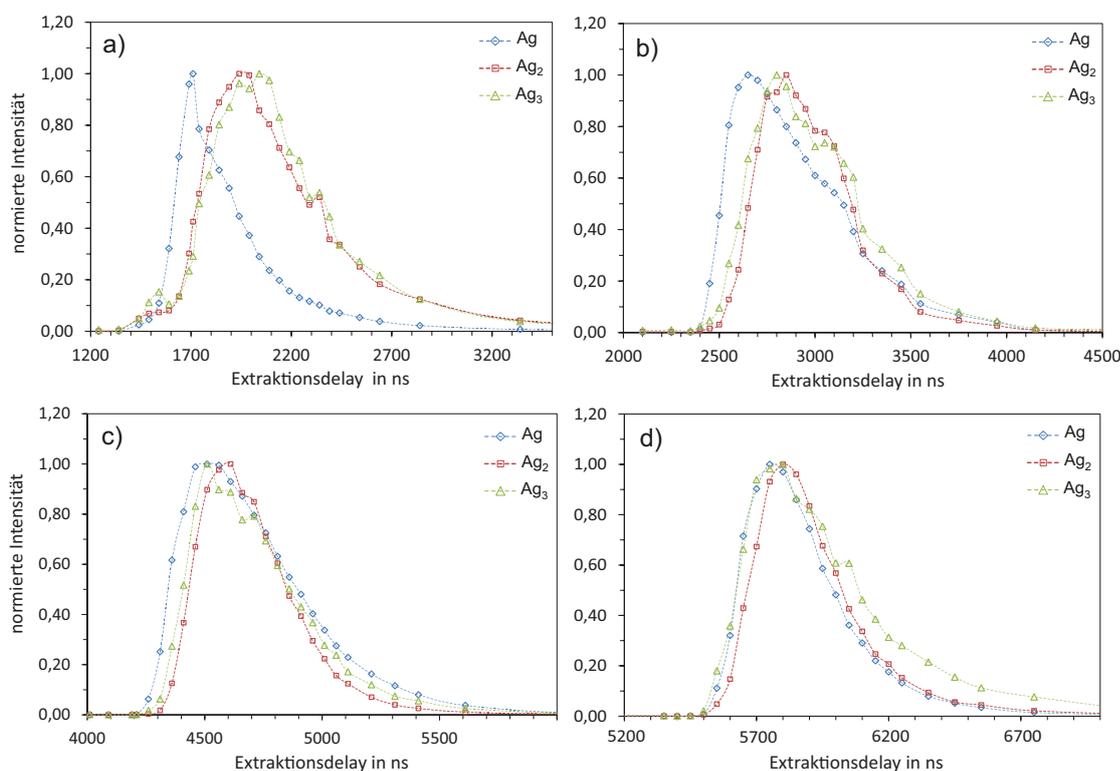


Abbildung 6.1: Flugzeitverteilungen der nachionisierten Sekundärneutralteilchen Ag , Ag_2 , Ag_3 unter der Verwendung unterschiedlicher PI-Spezies mit a) Ga^+ ; b) Bi_1^+ ; c) Bi_3^+ und d) Bi_5^+ . $t_p = 100$ ns; $\lambda = 193$ nm

aus atomar gesputtertem und nachionisiertem Silber entstehen kann. Ein weiterer Bildungsweg des Ag^+ besteht in der Photofragmentierung gesputterter neutraler Cluster Ag_n^0 [Vering, 2008]. Das Silbersignal Ag^+ kann demnach über zwei unterschiedliche Wege erzeugt werden.

- $Ag^0 \rightarrow Ag^+$
- $Ag_n^0 \rightarrow Ag^+$

Je nach Größe und Geschwindigkeit dieser Ag-Cluster kann das zu einer Verbreiterung der Flugzeitverteilung gegenüber der Verteilung von rein atomar gesputtertem Silber führen.

Die Intensitäten in Abbildung 6.1 der einzelnen Verteilungen wurden auf das jeweilige Maximum normiert, so dass diese in einem Diagramm gut darstellbar sind. Die Anfangspunkte der einzelnen Flugzeitverteilungen unter der Verwendung der verschiedenen Bismutionen ergeben sich durch die unterschiedlichen Flugzeiten der Primärionen in der Quelle. Zwischen den mittels Gallium- und Bismut-Primärionen erhaltenen Verteilungen besteht zunächst kein Zusammenhang, da sich das Timing bei der Gallium-SNMS von dem bei der Bismut-SNMS unterscheidet. Demnach werden hier zeitliche Zusammenhänge nur jeweils für eine PI-Spezies betrachtet.¹

Betrachtet man zunächst die Flugzeitverteilungen, die mittels Ga^+ -Ionen aufgenommen wurden, ist zu erkennen, dass eine zeitliche Verschiebung zwischen dem maximalen Signal der Ag- und der Ag_3 -Kurve von etwa 330 ns existiert. Werden dagegen Bi_1^+ -Primärionen verwendet, ergibt sich eine verringerte Verschiebung von etwa 200 ns. Bei der Verwendung von Bi_3^+ - bzw. Bi_5^+ -Ionen verschwindet diese Verschiebung, so dass das atomare Ag-Signal und die Clustersignale in ihrem Maximum übereinstimmen. Dies deutet insgesamt auf unterschiedliche Bildungsmechanismen bei der Verwendung von monoatomaren (Ga^+ , Bi_1^+) und polyatomaren (Bi_3^+ , Bi_5^+) Ionen hin. Ein möglicher Erklärungsansatz bietet dabei die in der Theorie vorgestellte Verteilung der durch das Primärion in die Festkörperoberfläche eingebrachten Energie in Abhängigkeit zum Auftreffort der Primärionen. Bei monoatomaren Primärionen wird um den Einschlagsort der Primärionen eine lokal höhere Energie deponiert, die überwiegend zu Fragmentierungen führt, so dass aus diesem Bereich demnach überwiegend das atomare Ag-Signal stammt. Bei größerem Abstand zum Einschlagsort der Primärionen ist die deponierte Energie geringer und führt zur Desorption intakter Silbercluster wie z.B. Ag_3 . Diese erhalten dabei eine geringere Energie als das atomare Silber und haben somit eine längere Flugzeit bis zum Ionisierungsvolumen. Bei polyatomarem Beschuss dagegen erfolgt die Energiedeponierung gleichmäßiger auf einen größeren Bereich mit einer geringeren Energie der einzelnen Primärionen, so dass über einen größeren Bereich um den Einschlagsort des Primärions die Möglichkeit besteht, neben Silberatomen auch Silbercluster zu emittieren. Dadurch, dass die in der Oberfläche deponierte Energie eher gleichmäßiger verteilt ist, gleichen sich auch die auf die Silberatome und Silbercluster übertragenen Energien an. Hierdurch

¹ Es sei dabei darauf hingewiesen, dass die Daten der Silbersignale Ag , Ag_2 und Ag_3 für jede Primärionenspezies zu einem Messpunkt jeweils innerhalb eines Spektrums erzeugt wurden und somit eventuelle Energieschwankungen, Schwankungen des Fokus in der Höhe zur Oberfläche, sowie Stromunterschiede keine Auswirkung auf Unterschiede in den Flugzeitverteilungen haben können.

ergeben sich für atomares Silber und Cluster in den Flugzeitverteilungen keine Unterschiede. Ein reiner Flugzeitunterschied aufgrund der Größe der Cluster gegenüber den Silberatomen ist dabei auszuschließen, da dies sonst auch bei Bi_3^+ - oder Bi_5^+ -Primärionen erkennbar sein müsste.

Um den Einfluss von polyatomaren Primärionen und monoatomaren Primärionen

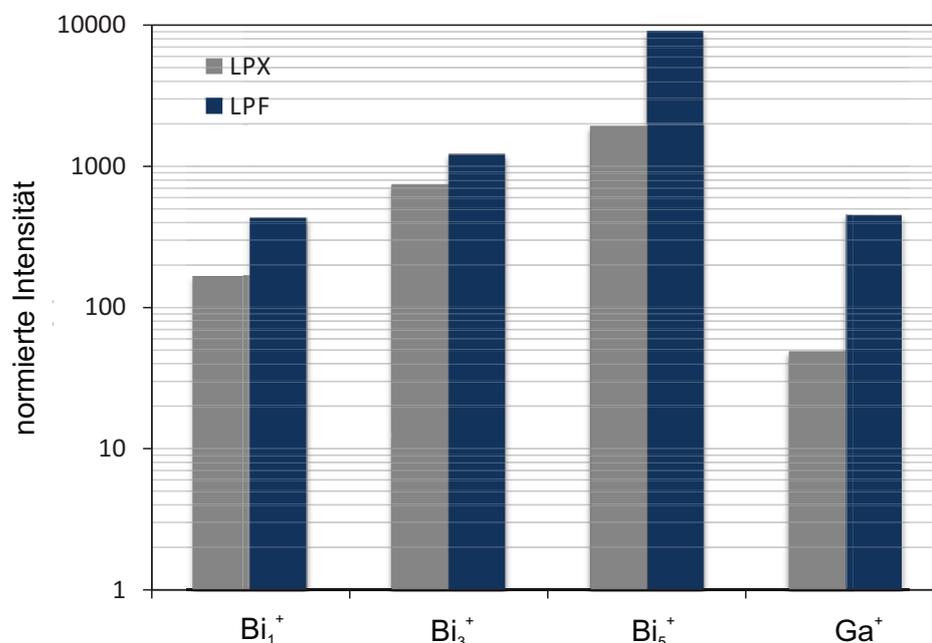


Abbildung 6.2: Auf den Strom normiertes Laser-SNMS Signal des Silbers unter Verwendung von Ga^+ , Bi_1^+ , Bi_3^+ , Bi_5^+ als Primärionen und einer Wellenlänge von 193 nm (grau) bzw. 157 nm (blau). $t_p = 100$ ns. Das Laserdelay für die Laser-SNMS Messungen wurde jeweils auf die in den Flugzeitverteilungen ermittelten Maxima eingestellt, um bei einer Pulslänge von 100 ns eine maximale Füllung des Ionisierungsvolumens zu garantieren.

weiter zu verdeutlichen, wurden in Zusammenarbeit mit A. Pelster im Rahmen seiner Diplomarbeit Vergleichsmessungen für Silber in den Maxima der jeweiligen Flugzeitverteilungen durch die Verwendung unterschiedlicher PI-Spezies durchgeführt. Die erreichten Intensitäten wurden jeweils auf den Strom² und die Anzahl der PI-Pulse normiert (s. Abb. 6.2). Um zusätzlich den Einfluss unterschiedlicher Ionisierungsprozesse (Ein- bzw. Zweiphotonenprozess) zu untersuchen, wurden die Messungen bei einer Nachionisierungswellenlänge von 193 nm bzw. 157 nm aufgenommen. Es zeigt sich dabei, dass die Verwendung von polyatomaren Primärionen eine Steigerung der auf den Strom normierten Intensität ergibt. Dabei wurde für Bi_5^+ die höchste Silber-signalintensität erzielt. Bei einer Wellenlänge von 193 nm ergibt sich zusätzlich ein Intensitätsunterschied zwischen Verwendung von Ga^+ - und Bi_1^+ -Ionen, welcher auf die Masse der Primärionen und die dadurch bedingte, unterschiedlich oberflächenna-

² An dieser Stelle und im Folgenden bezeichnet der Ausdruck *Strom* den gemessenen, über einen bestimmten Zeitraum gemittelten PI-Strom. Die Anzahl der Primärionen pro Puls ergibt sich aus der Multiplikation des gemessenen Stromes mit der Cycle-Time und der Anzahl der Pulse der Messung.

he Deponierung der Energie zurückzuführen ist. Dieser Effekt verstärkt sich bei der Verwendung polyatomarer Primärionen.

Tabelle 6.1 verdeutlicht den Effekt von monoatomaren zu polyatomaren Primärionen auf die erreichbaren Intensitäten, wobei die Verhältnisse der normierten Intensitäten für unterschiedliche PI-Spezies dargestellt sind.

Bismutspezies	Bi_1^+/Ga^+	Bi_3^+/Ga^+	Bi_5^+/Ga^+	Bi_3^+/Bi_1^+	Bi_5^+/Bi_1^+	Bi_5^+/Bi_3^+
LPX (193nm)	3,4	14,9	38,8	4,4	11,4	2,6
LPF (157nm)	1,0	2,7	20,0	2,8	20,9	7,5

Tabelle 6.1: Verhältnisse der normierten Signalintensitäten des Silbers bei der Verwendung unterschiedlicher Primärionenarten. Die Intensitäten zur Berechnung der Verhältnisse entsprechen denen aus Abbildung 6.2.

6.1.2 Einfluss der Wellenlänge und Bestrahlungsstärke

Die in Abbildung 6.2 dargestellten normierten Intensitäten des Ag-Signals zeigen neben der Abhängigkeit von der PI-Spezies einen zusätzlichen Einfluss der gewählten Wellenlänge der Laserstrahlung. Dabei ist eine Intensitätssteigerung durch die Verwendung einer Strahlung von 157nm gegenüber 193nm zu verzeichnen. Entscheidend ist hier der jeweilige Ionisierungsmechanismus der Strahlung. Bei Verwendung der 157nm Strahlung ist die Ionisierung von Ag-Atomen über einen Einphotonenprozess möglich, wohingegen bei einer 193nm Strahlung ein Zweiphotonenprozess erforderlich ist. In beiden Fällen stellt sich bei einer bestimmten Bestrahlungsstärke eine Sättigung des Ag-Signals ein [Pelster, 2011]. Jedoch ergibt sich diese bei einem Einphotonenprozess aufgrund des hohen Ionisierungsquerschnittes schon bei geringeren Bestrahlungsstärken als bei einem Zweiphotonenprozess. Um das Signal bei einem Zweiphotonenprozess zu sättigen, werden sehr hohe Bestrahlungsstärken benötigt, die meist nur über eine hohe Fokussierung der Strahlung und damit über ein vergleichsweise kleines Ionisierungsvolumen erreicht werden. Bei einem Einphotonenprozess dagegen sind, um das Signal zu sättigen, geringere Bestrahlungsstärken ausreichend. Dadurch kann ein größerer Fokus und damit ein größeres Ionisierungsvolumen gewählt und der Yield gesteigert werden.

6.1.3 Einfluss der Primärionenpulslänge

Über die Länge des Primärionenpulses ist in der Laser-SNMS eine Anpassung des Systems an unterschiedlichste Anforderungen möglich. So führt eine Verlängerung der Pulse bei der Verwendung einer einzigen PI-Spezies nach Kapitel 2.5 zu einer Optimierung der Füllung des Ionisierungsvolumens. Desweiteren führt eine Erhöhung

der Pulslänge dazu, dass bei der Analyse mehrerer unterschiedlicher Substanzen, insbesondere bei schweren und leichten Teilchen, beide Teilchensorten optimal detektiert werden können. Demgegenüber ergibt sich aber eine gesteigerte Zerstörung der Probe, so dass lange Pulse nur bei ausreichender Substanzmenge einsetzbar sind.

Werden lange Pulse mit $t_p > t_{max}$ in Verbindung mit einer Bismutquelle mit elektrodynamischer Massenfilterung verwendet, muss beachtet werden, dass es zu einer Überlagerung einzelner Bismutspezies im PI-Puls kommt. Ein aus unterschiedlichen Spezies bestehender PI-Puls führt zu zeitlich versetzten einzeln auf die Probeoberfläche auftreffenden Ionenpulsen. Jeder dieser einzelnen Pulse trägt zur Desorption von Teilchen bei, so dass sich je nach Zusammensetzung des Pulses eine unterschiedliche Füllung des Ionisierungsvolumens ergibt.

Durch die Wahl der Prechopperlead-Einstellung kann Einfluss auf die Zusammensetzung des PI-Pulses genommen werden und somit der Anteil einzelner Spezies am Gesamtpuls kontrolliert werden. Beispielsweise kann durch geeignete Einstellungen der Anteil monoatomarer Primärionen gering gehalten werden, um so den Vorteil polyatomarer Primärionen zu nutzen.

Im Folgenden wird zunächst das Verhalten des Ag-Signals bei unterschiedlichen PI-Pulslängen und Prechopperlead-Einstellungen für die Bismut-Laser-SNMS anhand von Flugzeitverteilungen der zerstäubten und nachionisierten Ag-Neutralteilchen untersucht. Im Anschluss daran erfolgt eine Betrachtung des Verhältnisses aus der jeweiligen maximalen Intensität einer jeden Flugzeitverteilung zum verwendeten Strom.

Abbildung 6.3 (oben) zeigt die Flugzeitverteilung von atomar zerstäubtem Silber bei $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen und einer PI-Pulslänge von 100ns, so dass der PI-Puls nach Kapitel 5.5.1 nur aus Bi_1^+ -Primärionen besteht und nicht mit anderen Spezies überlagert ist. Die Intensitäten sind dabei auf das Maximum der Verteilung normiert.

Neben der Verteilung, die mit einer Pulslänge von 100ns aufgenommen wurde, ist in Abbildung 6.3 (unten) die Flugzeitverteilung von Silber bei einer Pulsverlängerung auf 400ns dargestellt. Im Vergleich zu der in der Theorie in Abbildung 2.18 dargestellten Kurven, bei denen nur eine PI-Spezies im PI-Puls vorhanden ist, unterscheidet sich diese durch das Auftreten zweier Maxima in einem Abstand von etwa 250ns. Nach der in Kapitel 5.5.1 beschriebenen Zusammensetzung des PI-Pulses bei längeren Pulsen aus unterschiedlichen Spezies ergibt sich, dass bei 400ns Pulsen neben Bi_1^+ zusätzlich Bi_3^{++} -Anteile mit einer geringeren Pulslänge im Gesamtpuls enthalten sind.

Da Bi_3^{++} -Ionen eine um 280ns längere Flugzeit zum Chopper benötigen, wird bei vorgegebener Choppereinstellung deren Pulslänge vermindert und beträgt nur 120ns. Weiterhin ist eine Flugstrecke zwischen dem Chopperbereich und dem Auftreffpunkt auf der Oberfläche zu berücksichtigen, in der die beiden PI-Spezies zusätzlich aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen auseinander driften. Dadurch ergeben sich zwei zeitlich getrennte Pulse mit unterschiedlichen Pulslängen, die jeweils Teilchen von der Oberfläche desorbieren und zu zwei Flugzeitverteilungen führen, die wiederum zeitlich überlagern.

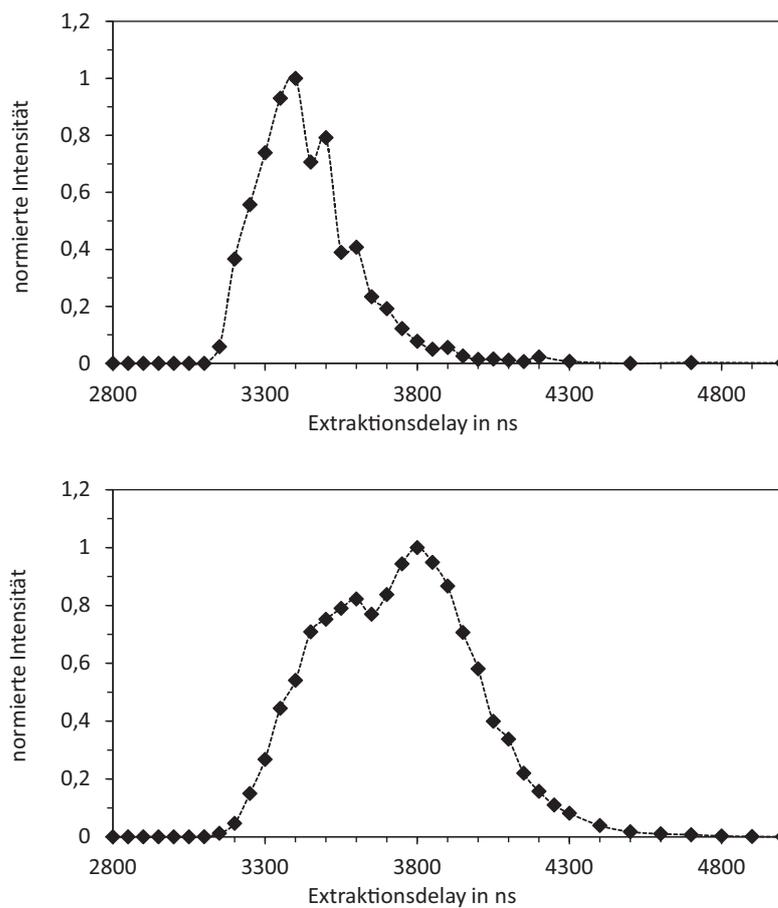


Abbildung 6.3: Flugzeitverteilungen von Silber bei einer PI-Pulslänge von 100ns (oben) und 400ns (unten) unter Verwendung von $PL(Bi_1^+)$ -Massenfiltereinstellungen. $\lambda = 193$ nm

Theoretische Berechnungen der Flugzeitverteilungen bei der Verwendung von Bi_1^+ bei 400ns und Bi_3^{++} bei 120ns PI-Pulslänge sind unter Berücksichtigung der verzögerten Flugzeit in Abbildung 6.4 dargestellt. Bei den Berechnungen der einzelnen Flugzeitverteilungen wurde für Bi_3^{++} neben der verkürzten Pulslänge von 120ns zusätzlich der jeweilige Stromanteil am Gesamtstrom mit einbezogen. Eventuelle Intensitätssteigerungen durch die Verwendung von polyatomaren Primärlionen gegenüber monoatomaren Teilchen wurden hier nicht mit berücksichtigt. Insgesamt ergibt sich qualitativ der in Abbildung 6.4 experimentell ermittelte Kurvenverlauf mit zwei Maxima, wobei die experimentell ermittelte Kurve gegenüber der theoretisch berechneten einen breiteren Verlauf aufweist. Dies kann aus der schon oben erwähnten zusätzlichen Photofragmentierung desorbiertes Cluster resultieren, die aufgrund ihrer Größe zu einem späteren Zeitpunkt das Ionisationsvolumen erreichen und durch die Fragmentierung ein zeitlich verzögertes Silbersignal generieren. Eine Verlängerung der Pulse über 400ns hinaus führt zum Auftreten weiterer Bismutspezies im PI-Puls, so dass die entstehende Flugzeitverteilung wiederum eine Überlagerung aus einzelnen Flugzeitverteilungen der im Puls existierenden Bismutspezies ist.

Abbildung 6.5 zeigt die Flugzeitverteilungen für eine Pulslänge von 100ns, 400ns,

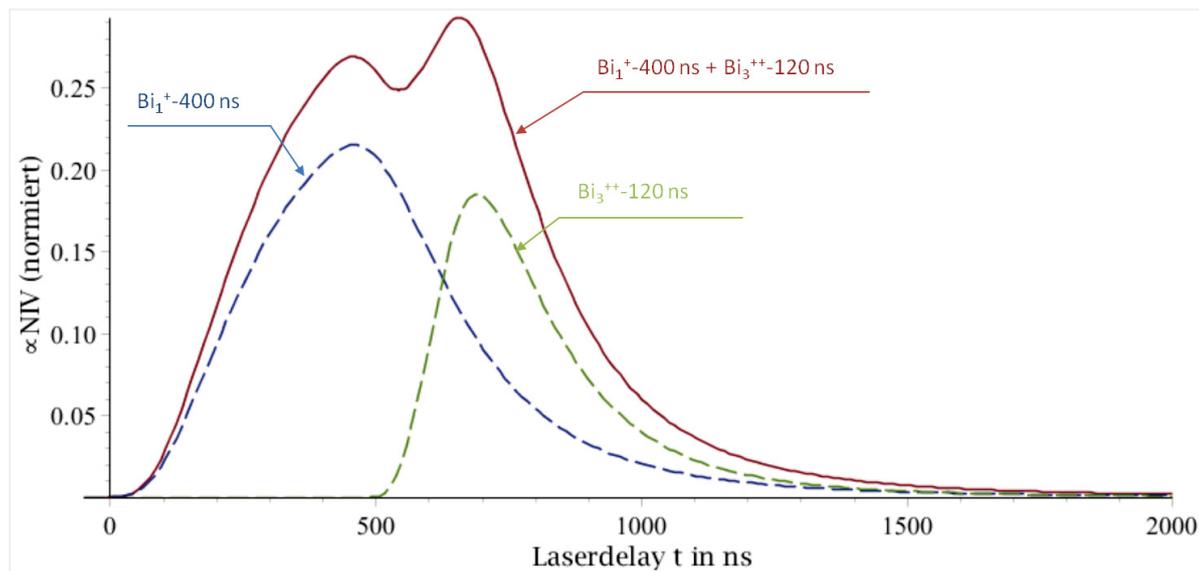


Abbildung 6.4: Darstellung zweier zueinander zeitlich versetzter, theoretisch berechneter Flugzeitverteilungen bei der Verwendung unterschiedlicher PI-Pulslängen von 400 ns (blau) und 120 ns (grün) für das Element Silber und der Gesamtverteilung (rot), die sich aus der Überlagerung beider Einzelkurven ergibt. Aufgetragen ist die Teilchenzahl N_{IV} im Ionisierungsvolumen basierend auf einer Thompson-Geschwindigkeitsverteilung für gesputterte Ag-Sekundärneutralteilchen. Die dargestellte Situation entspricht der Flugzeitverteilung unter Verwendung eines 400 ns Pulses mit $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen. Die blaue Kurve entspricht einer Verteilung unter Verwendung von Bi_1^+ -Primärionen, die grüne einer Verteilung unter der Verwendung von Bi_3^{++} -Primärionen. Der Versatz beider Kurven entspricht dem zeitlichen Unterschied des Auftreffens der Primärionen auf der Probenoberfläche.

1200 ns und 1500 ns jeweils für die zur Separierung von Bi_1^+ -Primärionen optimierten Prechopperlead-Einstellungen. Die Flugzeitverteilungen sind dabei auf das maximal erreichte Signal der Verteilung bei einer Pulslänge von 1500 ns normiert, so dass relative Unterschiede in der erreichbaren Intensität zu erkennen sind. Das für PI-Pulse mit nur einer Spezies typische sättigende Verhalten zeigt sich hier nicht. Vielmehr ergeben sich innerhalb der Flugzeitverteilungen teilweise mehrere lokale Maxima, die sich über unterschiedlich breite Delaybereiche erstrecken. Es handelt sich wie oben erwähnt um Überlagerungskurven der durch verschiedene Bismutspezies ausgelösten Flugzeitverteilungen, die zeitlich zueinander versetzt auftreten und somit eine ungleichmäßige Gesamtverteilung ergeben. Dabei ergibt sich eine eher flach ansteigende vordere Flanke, die dadurch entsteht, dass zunächst Bi_1^+ -Primärionen auftreffen und zum Signal beitragen und ab einem bestimmten zeitlichen Abstand weitere Bismutspezies folgen und das Ag-Signal dadurch verstärken. Ist der zeitliche Abstand der darauf folgenden PI-Spezies so groß, dass die Intensität durch die zuvor auftreffende Spezies schon wieder abfällt, erfährt die gesamte Kurve keine Steigerung, sondern bleibt für einen gewissen Zeitbereich konstant oder steigt schwächer an.

Betrachtet man die in Abbildung 6.6 dargestellten Flugzeitverteilungen von Silber für unterschiedliche PI-Pulslängen und Prechopperlead-Einstellungen zur Separie-

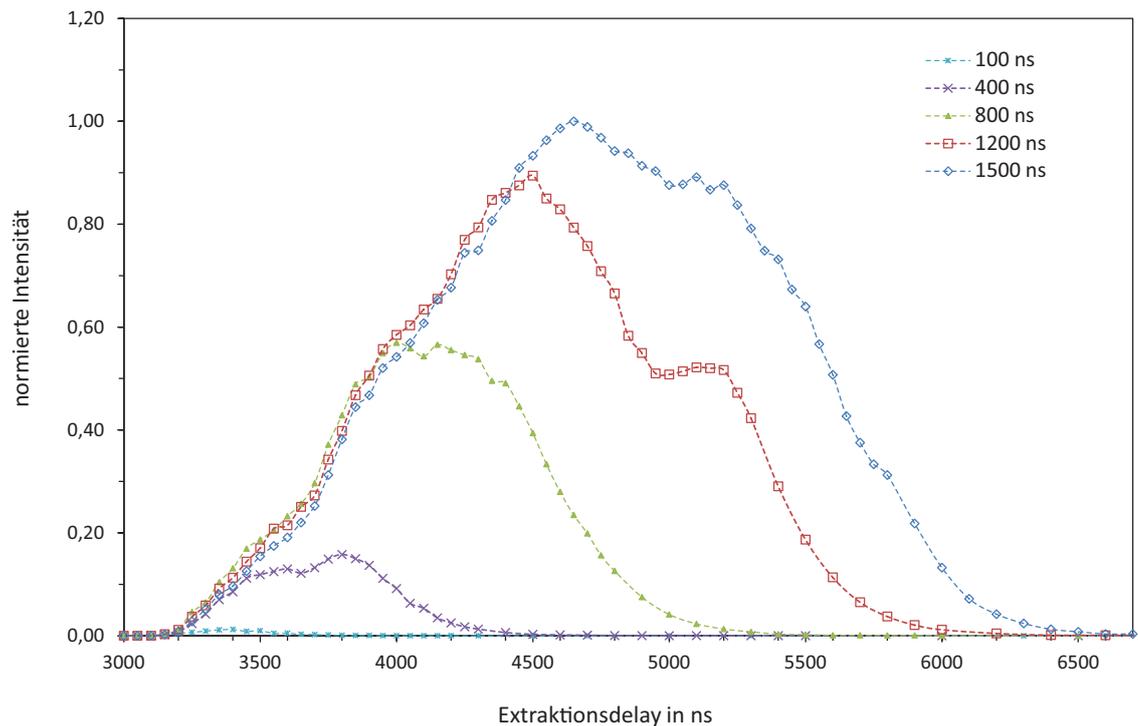


Abbildung 6.5: Experimentell ermittelte Flugzeitverteilungen von Silber bei unterschiedlichen Primärionenpulslängen für $PL(Bi_1^+)$ -Massenfiltereinstellungen. $\lambda = 193 \text{ nm}$

rung von Bi_3^+ -Ionen, zeigt sich eine Verschiebung der vorderen Flanken der einzelnen Verteilungen. Der Versatz ergibt sich dabei dadurch, dass sich die Pulse je nach Pulslänge aus unterschiedlichen Bismutspezies zusammensetzen. Dabei existiert beispielsweise bei kurzen Pulsen (100 ns) nur eine Spezies (Bi_3^+) im Primärionenpuls. Bei längeren Pulsen ($> 280 \text{ ns}$) kommen jedoch leichtere schnellere sowie schwerere langsamere Bismutspezies dazu. Leichtere Spezies erreichen die Oberfläche dabei früher als die Bi_3^+ -Ionen, so dass die Flugzeitverteilung aufgrund der leichten Spezies schon zu früheren Zeiten des Extraktionsdelays beginnt. Bei 400 ns ergibt sich die in Abbildung 5.10 dargestellte Situation, dass der Anteil an Bi_5^{++} -Ionen in einem bestimmten Abstand vor der Bi_3^+ -Spezies auf der Oberfläche auftritt und somit die Flugzeitverteilung um diese Zeitdifferenz vorher beginnt. Erweitert man zusätzlich die Pulslänge auf 800 ns, beinhaltet der Puls weitere noch schnellere Spezies, so dass sich wiederum eine Verschiebung der ansteigenden Flanke zu kürzeren Delayzeiten ergibt. Die Flanken der Verteilungen für 1200 ns und 1500 ns zeigen untereinander jedoch keine Verschiebung, da sowohl bei 1200 ns als auch bei 1500 ns Bi_1^+ -Primärionen im Puls enthalten sind und diese die leichteste und schnellste Primärionenart darstellen.

Sowohl in Abbildung 6.5 als auch in Abbildung 6.6 ergeben sich in den dargestellten Flugzeitverteilungen Signalerhöhungen für Silber bei der Verwendung längerer PI-Pulse. Jedoch führt eine Vergrößerung der Pulslänge nicht zwangsläufig zu einer Optimierung des Prozesses, wenn neben der Signalintensität zusätzlich der verwendete

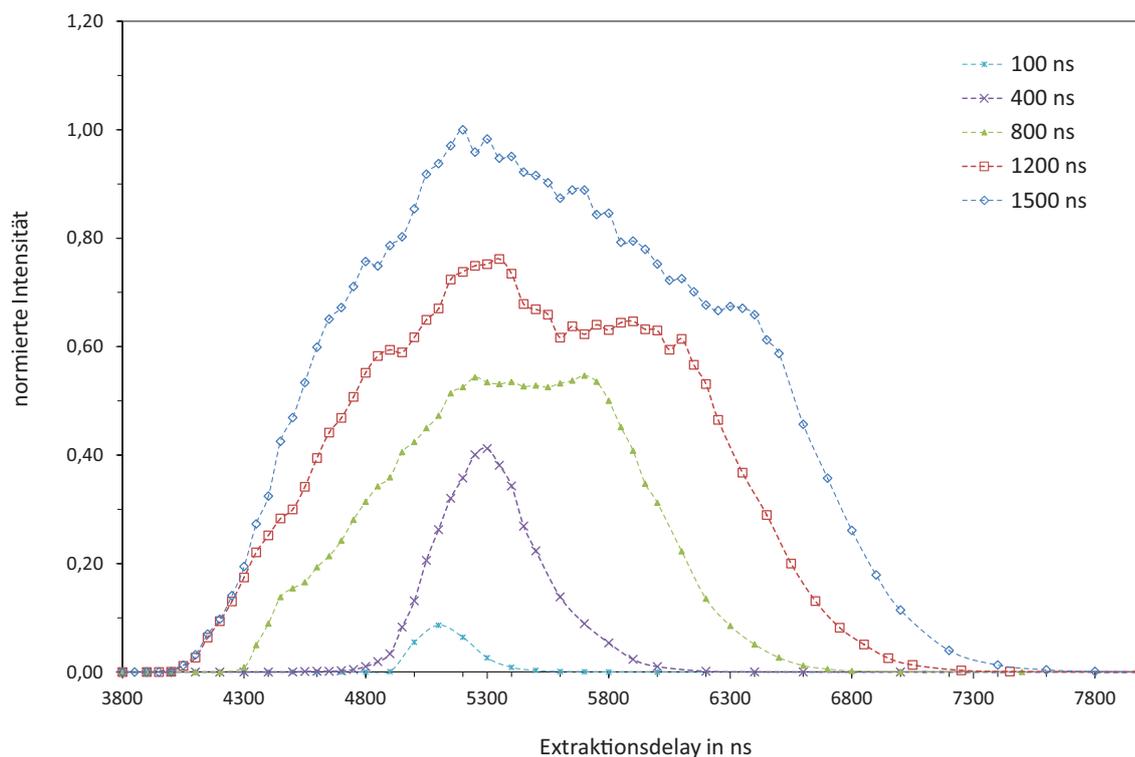


Abbildung 6.6: Experimentell ermittelte Flugzeitverteilung von Silber bei unterschiedlichen Primärionepulslängen für $PL(Bi_3^+)$ -Massenfiltereinstellungen. $\lambda = 193 \text{ nm}$

Strom berücksichtigt wird. Eine hohe Effektivität ergibt sich erst durch ein möglichst großes Verhältnis aus Signalstärke und verwendetem Strom. Über die Normierung des Signals auf den verwendeten Strom kann dargestellt werden, inwieweit eine Verlängerung der Pulse den Prozess optimiert und die Effektivität des Prozesses erhöht. Jedoch muss hierbei berücksichtigt werden, dass eine Verlängerung der PI-Pulslänge zu einer Sättigung des Detektors führen kann. Durch eine Verwendung unterschiedlicher Modes der Quelle, wie z.B dem BA-Mode oder dem Collimated-Mode, bei dem der Strom pro Puls geringer ist, kann dennoch die Pulslänge verlängert werden, ohne das Detektorsignal zu sättigen.

Abbildung 6.7 zeigt das auf den Strom normierte Ag -Signal für unterschiedliche Pulslängen. Die Werte beziehen sich dabei auf die in Abbildung 6.5 und 6.6 erreichten maximalen Intensitäten der einzelnen Flugzeitverteilungen und wurden zur Übersicht so skaliert, dass das jeweils maximale Verhältnis einen Wert von eins ergibt. Es zeigt sich, dass hierbei große Pulslängen eher zu einem geringeren Verhältnis führen. Das bedeutet, dass für eine Einstellung des Prechopperleads zur Separierung von Bi_1^+ -Ionen eine optimale Pulslänge von etwa 800 ns und für Bi_3^+ -Ionen von 400 ns bei den hier verwendeten Pulslänge existiert. Eine weitere Verlängerung der Pulse führt zwar zu einer Erhöhung des Signals, bedeutet aber auch einen überproportional höheren Strom und somit eine höhere Belastung der Probensubstanz.

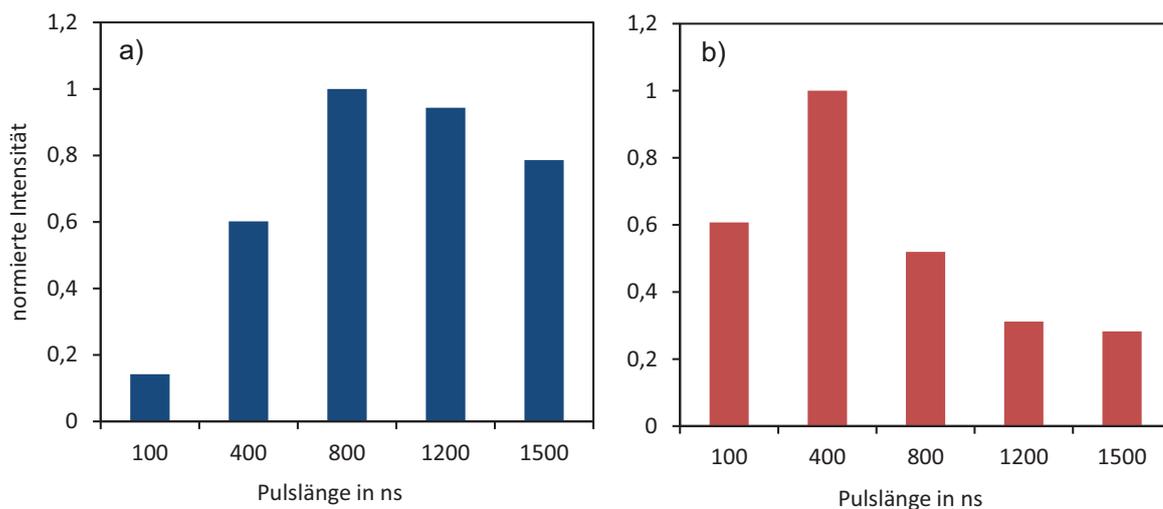


Abbildung 6.7: Auf den Strom und das jeweilige Maximum normierte Intensitäten des Silbers in Abhängigkeit der Pulslänge für a) PL(Bi_1^+)- und b) PL(Bi_3^+)-Massenfiltreinstellungen.

Insgesamt kann geschlossen werden, dass eine Verlängerung der Pulse zur Sättigung des Ionisierungsvolumens notwendig ist. Zumal dadurch die Möglichkeit besteht, leichte schnellere und schwere langsamere Sekundärteilchen optimal detektieren zu können. Jedoch müssen für die Effektivität des Verfahrens die Pulslänge und der Strom berücksichtigt werden. Es ergibt sich dann bei einer gegebenen Pulslänge ein optimales Verhältnis zwischen detektierten Teilchen und verwendetem Strom. Der Sachverhalt ist für Primärionen mit nur einer Spezies übersichtlich und gut einschätzbar. Bei der Verwendung von Bismut als Primärionen jedoch entsteht durch die Überlappung unterschiedlicher PI-Arten im Puls ein komplexeres Bild. Je nach Prechopperlead-Einstellung existiert eine unterschiedliche PI-Pulszusammensetzung und ein nicht mit der Pulslänge linear ansteigender Teilchenstrom pro Puls. Durch die Überlagerung mit anderen Bismutspezies im PI-Puls ergeben sich Flugzeitverteilungen mit einem globalen Maximum, welches sich über einen vergleichsweise großen Extraktionsdelay-Bereich erstrecken kann, und mit zusätzlichen lokalen Maxima. Weiterhin müssen aufgrund unterschiedlicher PI-Pulszusammensetzungen zusätzliche Verschiebungen einzelner Flugzeitverteilungen berücksichtigt werden, so dass eine allgemeine Aussage über die Lage der globalen Maxima bzw. der Signalintensität in Abhängigkeit des Prechopperleads und der verwendeten Pulslänge zunächst nicht möglich ist.

Ein ausreichende allgemeine Darstellung ist nur über die Aufnahme von Flugzeitverteilungen zu jeder Pulszusammensetzung zu bewerkstelligen. Zusätzlich muss, um die Effektivität des Nachweises über den Yield zu beurteilen, die erreichte Signalintensität eines jeden globalen Maximums für jede Prechopperlead-Einstellung und Pulslänge auf den verwendeten Strom normiert werden. Eine experimentelle Bestimmung wäre aufgrund des hohen Messaufwands nur schwer zu realisieren. Jedoch besteht die Möglichkeit über theoretische Berechnungen eine qualitative Aussage über

die Abhängigkeit der Signalstärke bzw. des Yields von der Pulslänge, Massenfiltreinstellung und Extraktionsdelay zu machen. Wie schon in Kapitel 2.5 dargestellt ist es nach [Rinnen, 2009] möglich, die Flugzeitverteilungen basierend auf einer Thompson-Verteilung gesputterter atomare Neutralteilchen unter Verwendung einer PI-Spezies zu berechnen. Die Gesamtverteilung, die bei langen Primärionimpulsen mit unterschiedlichen Bismutspezies im Puls entsteht, kann dann durch die Überlagerung einzelner Flugzeitverteilungen simuliert werden.

Um jedoch eine Überlagerung einzelner Bismutspezies bei langen PI-Pulsen gänzlich zu vermeiden, wäre eine erweiterte Geometrie der PI-Quelle mit verlängerter Flugstrecke zwischen Prechopper und Chopper nötig. Jedoch ergibt sich durch die Länge der PI-Quelle eine erhöhte Anfälligkeit für Vibrationen, die die laterale Auflösung beeinflussen könnten. Zusätzliche Anpassungen der ionenoptischen bzw. elektrodynamischen Elemente in der Quelle müssten an eine erweiterte Flugstrecke ebenfalls vorgenommen werden. Eine weitere Möglichkeit bestünde in der Verwendung eines Wienfilters, bei dem die Massentrennung nicht über die Flugzeit der Teilchen erfolgt, sondern durch die Überlagerung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes.

6.2 Anwendung der Bismut-Laser-SNMS auf das molekulare Probensystem Pyren

Die Beschreibung des Molekülnachweises in der Laser-SNMS ist aufgrund der zusätzlichen Möglichkeit der Fragmentierung von Molekülen im Vergleich zu Elementen komplexer. Bei der Laser-SNMS treten in der Regel durch den Sputter- bzw. den Photoionisierungsprozess eine Vielzahl von charakteristischen aber auch uncharakteristischen Fragmenten auf. Je nach chemischer Struktur und Größe des Moleküls kann dieses als gesamtes Molekül detektiert werden, aber auch gänzlich fragmentieren, so dass man hinsichtlich des Nachweises eines solchen Moleküls auf die Identifizierung charakteristischer Fragmente angewiesen ist. Dabei kann über die experimentellen Einstellungen des Gerätes Einfluss auf die Fragmentierung genommen werden.

Ausgangspunkt der massenspektrometrischen Analyse ist der Desorptionsprozess der Sekundärteilchen, durch den unterschiedliche Sekundärteilchenspezies die Oberfläche verlassen können. Dabei können Cluster (M_n^0), das Molekül selbst (M^0) oder Fragmente (F_i^0) in neutraler Form gebildet werden.³ Welche Teilchenart bevorzugt gebildet wird, hängt auch von quellenseitigen Parametern ab. Insbesondere durch die Art der Primärionen (mono- bzw. polyatomar) kann Einfluss auf den Desorptionsprozess molekularer Substanzen genommen werden. Nur wenn dieser möglichst fragmentierungsfrei abläuft, besteht die Möglichkeit, das gesamte Molekül zu detek-

³ Der Index n beschreibt die Clustergröße, der obige Index den Ladungszustand mit 0 = neutral, + = positiv und - = negativ. Für das Fragment gilt der Index i mit $i = 1, 2, 3, \dots$, welcher unterschiedliche Arten von Fragmenten verdeutlichen soll.

tieren oder aber durch nicht übermäßige Fragmentierung charakteristische Fragmente zu erhalten.

Nach der Desorption der Teilchen von der Oberfläche können durch den darauf folgenden Nachionisierungsprozess bestimmte Teilchensorten durch Photofragmentierung in andere übergehen oder bestehende Teilchen fragmentierungsfrei in einen geladenen Zustand überführt werden. Welche Fragmente durch die Wechselwirkung mit dem Laserfeld generiert werden, hängt dabei von der verwendeten Wellenlänge, Bestrahlungsstärke sowie der Pulslänge des Laserpulses ab. Insbesondere die Verwendung einer Wellenlänge für einen Einphotonen- gegenüber einem Multiphotonenprozess kann zu unterschiedlichen Ionisierungsverhalten führen. Darüber hinaus ist speziell bei einer nichtresonanten Nachionisierung in Verbindung mit ns-Laserpulsen die gewählte Bestrahlungsstärke und der dadurch auftretende Ladderswitching-Prozess wichtig zu berücksichtigen.

Das folgende Kapitel konzentriert sich überwiegend auf den Nachweis und das Fragmentierungsverhalten von Molekülen bei Verwendung unterschiedlicher Primärionenarten. Dabei steht überwiegend die Verwendung polyatomarer Primärionen gegenüber monoatomarer Bismut-Primärionen im Vordergrund. Als weiterer Schritt folgt eine Optimierung des Laser-SNMS Signals durch das Anpassen bestimmter experimenteller Parameter wie die PI-Pulslänge, Bestrahlungsstärke und Laser-Wellenlänge. Da bei massenspektrometrischen Untersuchungen ein gleichzeitiger Nachweis von Elementen sowie von molekularen Verbindungen gefordert ist, wird auch hier bei der Untersuchung molekularer Systeme eine nichtresonante Nachionisierung verwendet.

6.2.1 Charakterisierung des Probensystems

Um den Einfluss der Bismut-Laser-SNMS auch an molekularen System zu testen und sowohl das Molekül- als auch Fragmentsignal zu studieren, wurde als einfaches Probensystem das Molekül Pyren mit der chemischen Zusammensetzung $C_{16}H_{10}$ verwendet. Es handelt sich dabei, wie in der Theorie beschrieben, um ein sehr einfaches Molekülsystem, welches aufgrund des sehr stabilen π -Elektronensystems auch in der nichtresonanten Nachionisierung gut nachweisbar ist. Speziell beim Nachweis molekularer Systeme ist eine eindeutige Charakterisierung der erhaltenen Signale wichtig. Demnach sollen zunächst anhand eines Massenspektrums für das Pyren typische Laser-SNMS-Signale herausgearbeitet werden.

Weiterhin soll die Konstanz des Probensignals dahingehend untersucht werden, ob beispielsweise die Aufnahme von Flugzeitverteilungen und vergleichende Messungen bei unterschiedlichen Quellenparametern möglich sind.

6.2.1.1 Charakteristische Signale des Pyrens

Eine Übersicht über die Laser-SNMS-Signale des Pyrens in einem Massenbereich von 0 u bis 250 u bei der Verwendung von Bi_3^+ -Primärionen und einer Laser-Wellenlänge von 193 nm ist in Abbildung 6.8 (oben) dargestellt.⁴

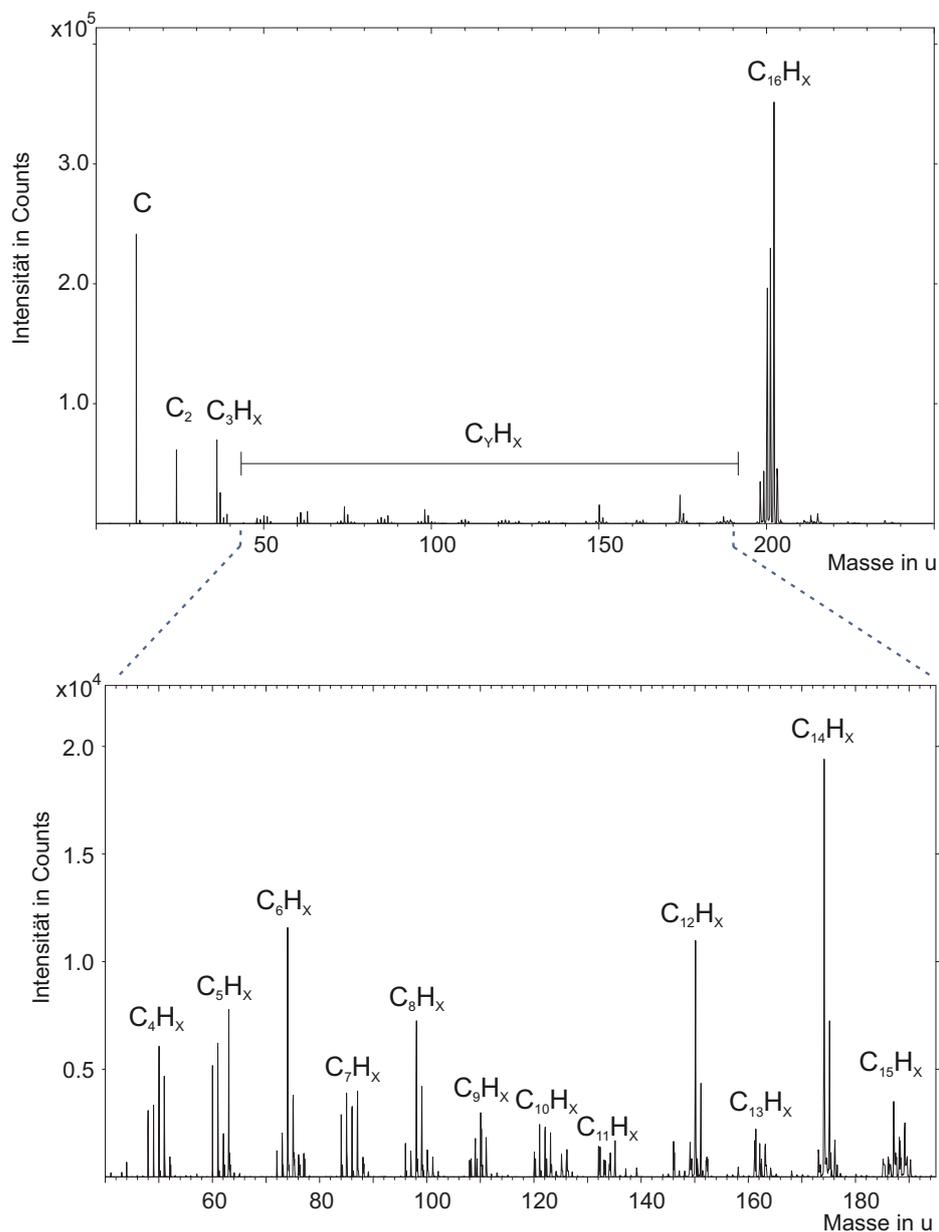


Abbildung 6.8: Oben: Ausschnitt eines Laser-SNMS Massenspektrums des Pyrens ($C_{16}H_{10}$) im Massenbereich von 0 u bis 250 u. $t_p = 1500$ ns; PL(Bi_3^+); $\lambda = 193$ nm. Unten: Darstellung des Massenbereichs von 40 u bis 195 u.

⁴ Die Signale im vorderen Bereich des Massenspektrums sind mit Signalen aus dem Restgas überlagert. Das Restgassignal beinhaltet dabei Intensitäten, welche man aus der reinen Nachionisierung der Teilchen im Hauptrezipienten, die sich im Allgemeinen immer im Vakuum befinden und nicht von der Probe stammen, erhält.

Das Spektrum zeigt eindeutig den Nachweis des gesamten Moleküls $C_{16}H_{10}$ bei Masse 202 u. Zusätzlich zum Hauptmolekül existieren durch Abspaltung eines oder mehrerer Wasserstoffatome dazugehörige Fragmente der Form $C_{16}H_X$. X bedeutet hierbei die Anzahl der noch übrigen Wasserstoffatome des Moleküls. Da bei einer deprotonierten Form des Moleküls das Grundgerüst der Kohlenstoffstruktur noch vorhanden ist, wird diese Signalreihe im Weiteren auch als Molekülsignal bezeichnet. Neben dem Molekülsignal $C_{16}H_X$ zeigen sich durch Abspaltung von weiteren Kohlenstoffatomen mit zusätzlicher Wasserstoffabspaltung Fragmentensignalreihen, die sich ähnlich der Molekülsignalreihe bei entsprechend verminderter Kohlenstoffanzahl verhalten (s. Abb. 6.8 unten). Es existieren demnach Fragmentensignale durch die Bildung von $C_{15}H_X$, $C_{14}H_X$, $C_{13}H_X$ usw. bis hin zu kleinen Fragmenten mit beispielsweise drei Kohlenstoffatomen C_3H_X . Allgemein können diese Signale zu einer einheitlichen Formel C_YH_X zusammengefasst werden, wobei Y die Anzahl der Kohlenstoffatome und X die Anzahl der Wasserstoffatome der jeweiligen Verbindung angibt. Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass es neben den Molekül- bzw. Fragmentensignalen zusätzlich zu weiteren Signalen durch die Isotopie des Kohlenstoffes kommt. Kohlenstoff liegt zu 98,9 % als ^{12}C und zu 1,1 % als ^{13}C vor. Abbildung 6.9 zeigt in einem Ausschnitt des Spektrums um 202 u das Molekülsignal und die dazu gehörenden, durch Wasserstoffabspaltung gebildeten Fragmente. Neben dem Molekülsignal $^{12}C_{16}H_{10}$ ist aufgrund der Isotopie des Kohlenstoffes zusätzlich das $^{13}C_{16}H_{10}$ -Signal zu sehen.

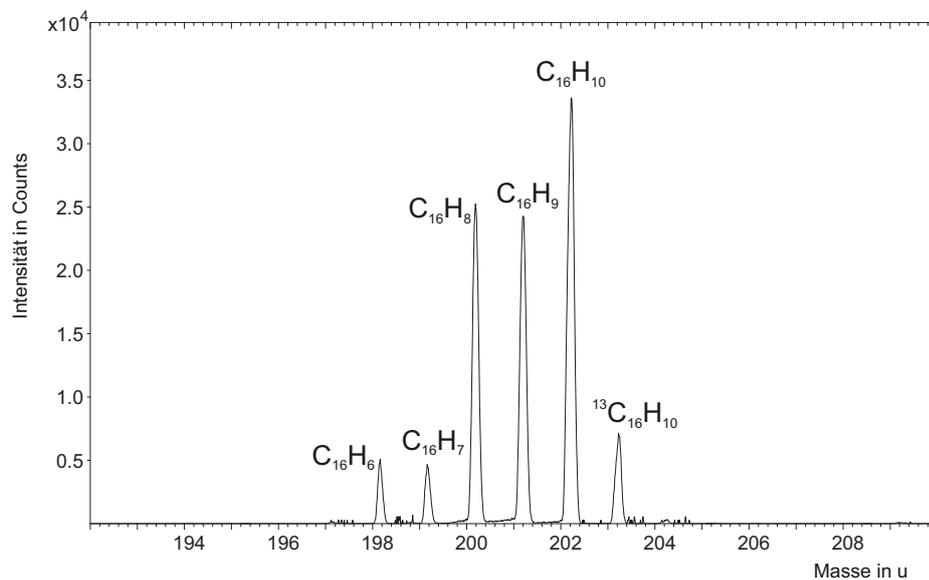


Abbildung 6.9: Ausschnitt des Laser-SNMS Massenspektrums aus Abbildung 6.8 im Massenbereich um 202 u. $t_p = 1500$ ns; PL(Bi_3^+); $\lambda = 193$ nm. Darstellung der Signalreihe des Pyrens $C_{16}H_X$ und des Signals des Isotops $^{13}C_{16}H_{10}$.

Neben dem Molekül und den Fragmenten F_i ergeben sich zusätzliche Kohlenwasserstoffsignalreihen bei Massen, die größer als die des auf die Oberfläche aufgetragenen Moleküls sind. In Abbildung 6.10 ist beispielhaft die Signalreihe um 400 u gezeigt.

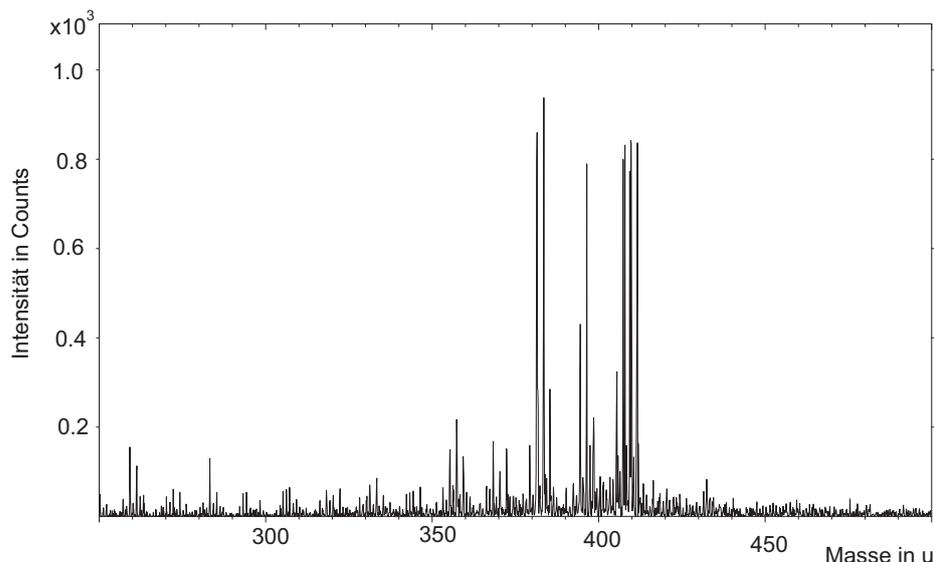


Abbildung 6.10: Ausschnitt des Laser-SNMS Massenspektrums des Pyrens im Massenbereich von 250 u bis 500 u. $t_p = 1500$ ns; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193$ nm

Bis in einen hohen Massenbereich von 600 u treten Signale von Pyrenclustern der Form $(C_{16}H_X)_n^0$ oder aber von Kombinationen aus Molekül und zusätzlichem Fragment $(C_{16}H_X + C_YH_X)$ auf. Eine Bildung von Clustern ist dadurch möglich, dass sich diese nach der Desorption der Moleküle durch Rekombination in der oberflächennahen Region bilden oder aber schon in Form eines Clusters auf der Oberfläche vorliegen. Insgesamt ergeben sich vier unterschiedliche Signaltypen, die bei der Untersuchung des Pyrenmoleküls berücksichtigt werden müssen:

- Cluster: $(C_{16}H_X)_n$ mit $X \leq 10$ und $n = 1, 2, 3, \dots$
- Cluster + Fragmente: $(C_{16}H_X)_n + F_i$ mit $X \leq 10$ und $n = 1, 2, 3, \dots$ und $i = 1, 2, 3, \dots$
- Molekül: $C_{16}H_X$ mit $x \leq 10$
- Fragmente: C_YH_X mit $Y < 16$ und $X \leq 10$

Diese können dabei auf unterschiedlichste Weise durch den Sputter- oder Photoionierungsprozess gebildet werden (s. Abb. 6.11).

Im ersten Schritt erfolgt die Desorption von Sekundärteilchen, wobei neutrale Cluster M_n^0 , das Molekül M^0 oder aber die Sputterfragmente F_i gebildet werden können.⁵ Durch die Wechselwirkung der gebildeten Sekundärteilchen mit dem Laserfeld können in einem weiteren Schritt zum einen die neutral gebildeten Sekundärteilchen ionisiert werden oder aber durch Photofragmentierung eine Teilchensorte in eine andere übergehen. Beispielsweise lässt sich aus dem neutralen Cluster M_n^0 ein ionisiertes

⁵ Aufgrund der Komplexität der Beschreibung der Bildung einzelner Signale beschränkt sich die Beschreibung nur auf Pyrencluster, das Molekül selbst und Fragmente. Die Bildung von Cluster + Fragmente ist hier außen vor gelassen.

Cluster M_n^+ , das Molekül M^+ oder aber ein Fragment F_i^+ bilden. Aus dem neutralen Pyren M^0 dagegen kann sich die ionisierte Form M^+ oder ebenfalls ein Fragment F_i^+ ergeben. Schon durch den Sputterprozess gebildete Fragmente können zum einen zu einer geladenen Form des Fragmentes oder aber durch Abspaltung von weiteren C- und H-Atomen zu Fragmenten F_{ij} der Form $C_{Y-m}H_{X-n}$ mit $m < Y$ und $n < X$ führen.

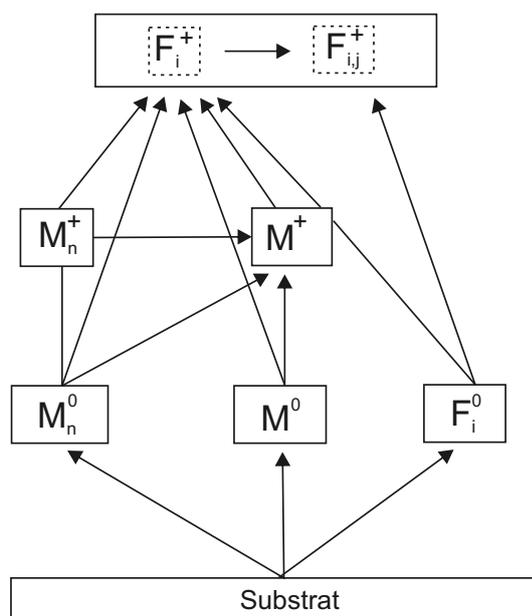


Abbildung 6.11: Mögliche Bildungswege der Signale des Pyrens in der Laser-SNMS. M_n bezeichnet gebildete Cluster des Pyrens, M das Pyrenmolekül und F_i durch den Sputterprozess bzw. Photofragmentierung entstandene Fragmente. Die Bezeichnung $F_{i,j}$ soll die Bildung weiterer Fragmente aus schon gebildeten beschreiben.

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Bildungswege der einzelnen Signale ist jedoch eine Vorhersage, aus welchen Bildungskanälen diese stammen, schwierig. Für den Nachweis des zu untersuchenden Moleküls ist es in einem weiteren Schritt wichtig, herauszuarbeiten, welche Signale charakteristisch für das Molekül sind und welche eher unspezifisch. Über die Signalintensität des gebildeten Moleküls bzw. der Fragmente lassen sich Aussagen über die Stabilität des Moleküls und eine mögliche direkte Nachweisbarkeit machen. Um Fragmente für einen Nachweis des Moleküls heranzuziehen, muss zuvor eingeschätzt werden, welche Fragmente als charakteristisch eingestuft werden können und ob einige bevorzugt gebildet werden. Hinsichtlich des Pyrens ergeben sich als Fragmente die zuvor erwähnten Kohlenwasserstofffreien. Abbildung 6.12 zeigt exemplarisch die Intensitäten der jeweils aufsummierten Signale einer jeden Fragmentreihe $C_Y H_X$, des Molekülsignals $C_{16} H_X$ und die Summe der Intensitäten aller Fragmente aus dem Laser-SNMS Massenspektrum aus Abbildung 6.8. Die Intensität des Gesamtmoleküls ist gegenüber den Fragmentensignalen um das zehnfache erhöht. Demnach wird bevorzugt das Molekülion nachgewiesen, was auf die hohe Stabilität der chemischen Struktur des Pyrens zurückzuführen

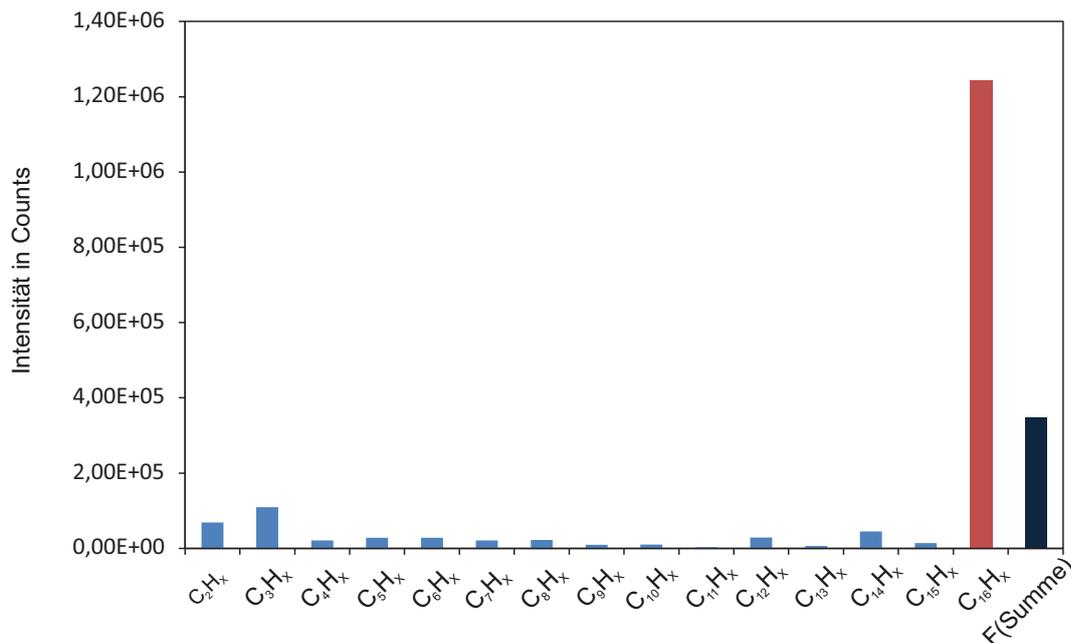


Abbildung 6.12: Intensitäten der einzelnen Fragmentsignale $C_X H_Y$ (blau), des Moleküls $C_{16} H_X$ (rot) und der Summe aller Fragmente (dunkelblau). $t_p = 1500$ ns; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193$ nm

ren ist. Betrachtet man die Signale der einzelnen Fragmentreihen, zeigt sich, dass diese in etwa gleich intensiv gebildet werden und kein Fragment existiert, welches deutlich bevorzugt nachgewiesen wird. Ausgenommen davon sind kleine Fragmente, wie z.B. $C_3 H_X$ und $C_2 H_X$, die eine Tendenz zeigen, häufiger gebildet zu werden, was insbesondere bei der NRMPI bei hohen Bestrahlungsstärken und der Verwendung von ns-Laserpulsen im UV-Bereich der Fall ist. Die Summe aller Fragmente zeigt gegenüber dem Molekülsignal eine geringere Intensität, der Fragmentierungsgrad liegt demnach unter 1.

6.2.1.2 Experimentelle Randbedingungen

Um am Pyrenmolekül Untersuchungen bei unterschiedlichen Ionisierungs- bzw. Sputterbedingungen durchführen zu können, werden an das Probensystem bzw. den experimentellen Aufbau bestimmte Anforderungen gestellt. Hierbei ist wichtig, dass es bei der Variation eines Parameters, wie beispielsweise der PI-Art oder des Extraktionsdelays, zu keinem weiteren Einfluss auf das Signal kommt, welcher die Ergebnisse verzerren könnte. Während einer Messreihe müssen somit alle weiteren Parameter konstant gehalten werden. Dies ist für den PI-Strom und die Bestrahlungsstärke in gewissen Grenzen möglich. Für den Abstand zwischen Probenoberfläche und Fokus der Laserstrahlung beim lateralen Verfahren der Probe durch den Manipulator zeigt sich jedoch eine zu große Ungenauigkeit, so dass das Laser-SNMS Signal dadurch je nach Probenstelle unterschiedlich stark beeinflusst

wird. Dementsprechend ist es sinnvoll, die Aufnahme von mehreren Spektren, beispielsweise bei einer Flugzeitverteilung, auf einer Probenstelle durchzuführen. Bei der Aufnahme von Messreihen auf einer Probenstelle muss berücksichtigt werden, dass eine mit der Zeit größer werdende Belastung der Probe durch Primärionen zu Zerstörungen des Moleküls führen kann. Daher ist zunächst eine Überprüfung der Probenpräparation auf einen Rückgang des Molekülsignals unter Primärionenbeschuss nötig, um einschätzen zu können, wie viel Primärionen aufgebracht werden können, bis das Probensignal einbricht. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass durch übermäßigen PI-Beschuss das Molekül fragmentieren kann und demnach die Fragmentensignale ansteigen können. Dies ist insbesondere bei der Aufnahme von Flugzeitverteilungen mit langen Primärionenpulsen wichtig. Um auch bei langen Pulsen die Belastung der Probe möglichst gering zu halten, können mit Hilfe des BA-Modus der Bismutquelle lange Pulse bei einem gegenüber dem HC-Modus vergleichsweise geringen Strom erzeugt werden. Eine Defokussierung des Primärionenstrahls bewirkt zusätzlich eine breitere Verteilung der Primärionen auf der Oberfläche und führt somit zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit, eine getroffene Stelle erneut zu treffen.

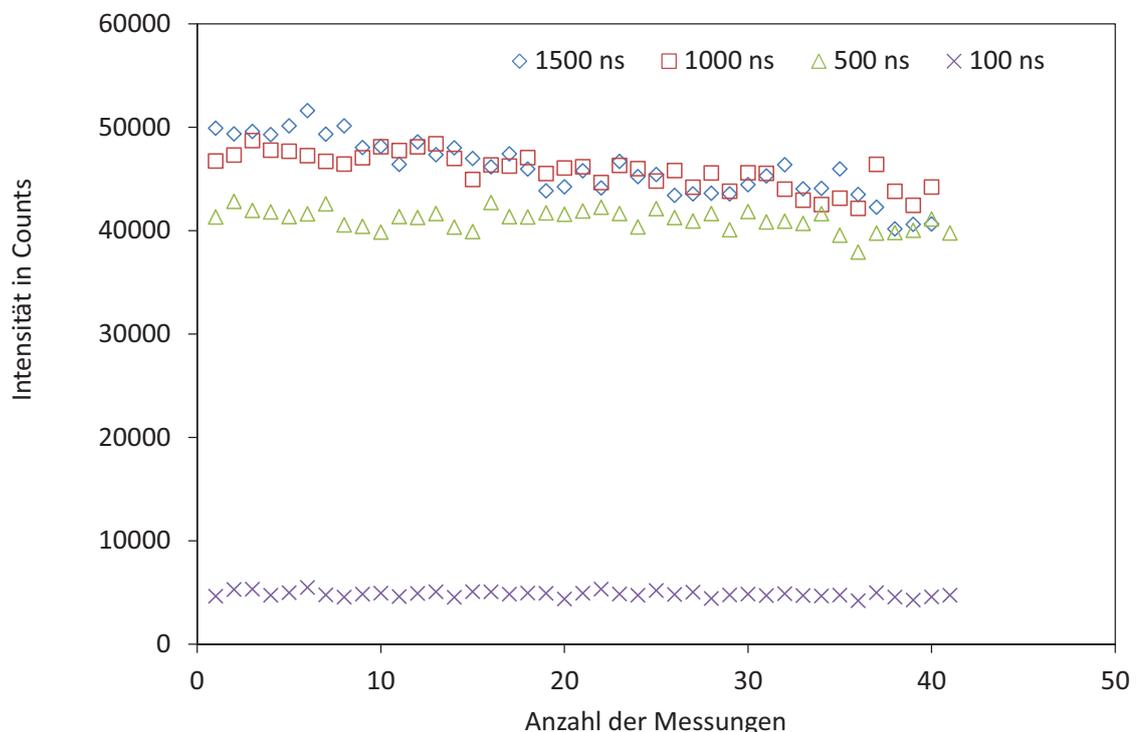


Abbildung 6.13: Laser-SNMS-Signalintensität des $C_{16}H_X$ -Moleküls in Abhängigkeit der Anzahl der Messungen auf einer Probenstelle bei unterschiedlichen PI-Pulslängen (100 ns-1500 ns). Die Quelle wurde dabei im BA-Modus bei einem für die Aufnahme von Flugzeitverteilungen üblichen Strom verwendet. $PL(Bi_1^+)$; $\lambda = 193$ nm

Um die Konstanz des Signals bei unterschiedlichen Primärionenpulslängen zu überprüfen, wurden im SNMS-Modus unter konstanten Sputter- und Nachionisierungsbedingungen mehrere Spektren auf einer Messstelle aufgenommen und das Molekülsignal betrachtet. Eine zusätzliche Untersuchung des Verhältnisses aus Molekül-zu-Fragmentsignal gibt Aufschluss über eine erhöhte Fragmentierung aufgrund einer möglichen Zerstörung der Probe. Abbildung 6.13 zeigt den Verlauf der Signalintensität des Molekülsignals $C_{16}H_x$ für unterschiedliche Pulslängen im BA-Modus der Bismutquelle. Dabei ist zu erkennen, dass bei kurzen Pulsen das Molekülsignal im Laufe der Messungen konstant bleibt und nur bei längeren Pulsen eine leichte Abnahme des Signals festzustellen ist. Ausgehend von einer Flugzeitverteilung, für die eine Spektrenanzahl von etwa 30 ausreichend ist, kann anhand der Messreihe bei einer Pulslänge von 1500 ns von einer Abnahme des Molekülsignals um etwa 10 Prozent ausgegangen werden. Diese vergleichsweise geringe Abnahme hat keinen Einfluss auf die Lage der Maxima der Flugzeitverteilungen. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Messreihe bei einer Pulslänge von 1000 ns, wobei der Abfall weniger stark ausfällt. Bei Pulslängen 500 ns bzw. 100 ns zeigen sich keine nennenswerten Verminderungen des Signals.

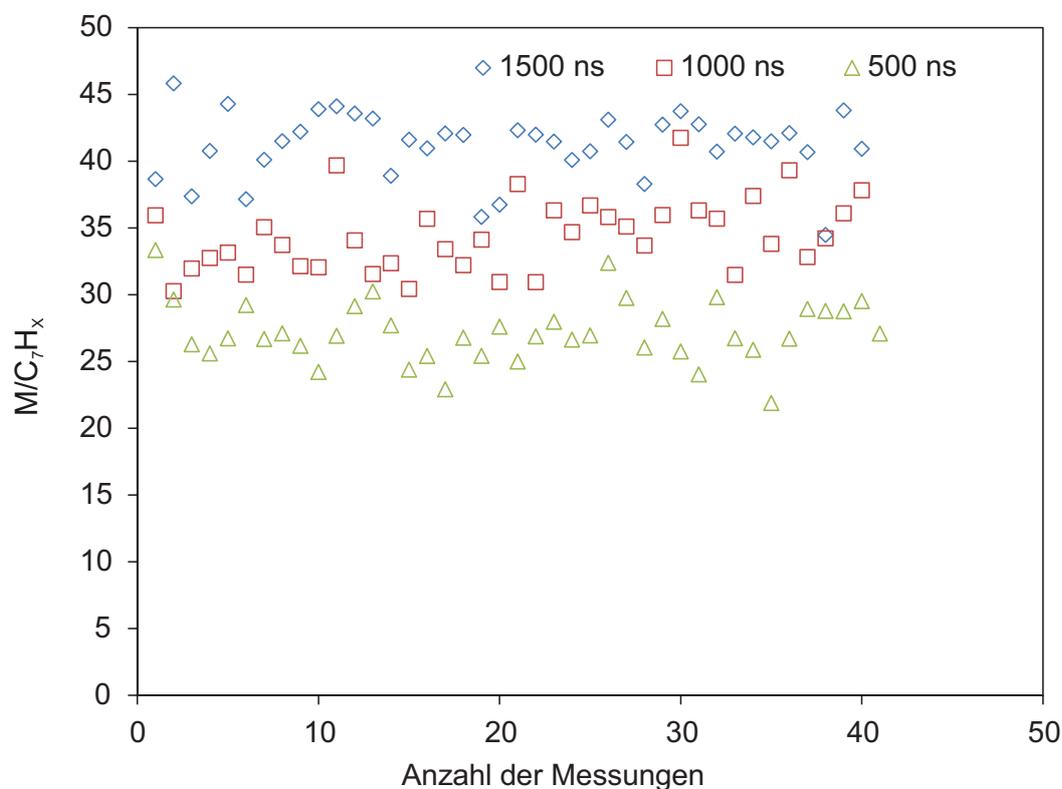


Abbildung 6.14: Verhältnisse der Laser-SNMS-Signalintensitäten des Moleküls $C_{16}H_x$ und des Fragments C_7H_x in Abhängigkeit der Anzahl der Messungen auf einer Probenstelle bei unterschiedlichen PI-Pulslängen. BA-Modus; $PL(Bi_1^+)$; $\lambda = 193\text{ nm}$

Um zu beurteilen, wie sich der Beschuss der Oberfläche auf die Bildung von Fragmenten auswirkt, ist in Abbildung 6.14 exemplarisch das Intensitätsverhältnis der Summe der $C_{16}H_X$ -Signale und der Summe der C_7H_X -Signalreihe aufgetragen. Für alle verwendeten Pulslängen bleibt das Molekül-zu-Fragmentverhältnis im Verlauf der Messungen auf jeweils einer Messstelle konstant. Eine Abnahme des Molekülsignals geht folglich insbesondere bei der Verwendung von 1500 ns-Pulsen nicht mit einer erhöhten Fragmentierung einher. Da die verwendeten Ströme für Bi_3^+ - und Bi_5^+ -Primärionen im Allgemeinen geringer ausfallen als bei Bi_1^+ und zu einer geringeren Fragmentierung der Probe führen, sind diese Kurven hier nicht zusätzlich aufgeführt. Hinsichtlich der Messungen im HC-Modus, die bei einer geringen Pulslänge von etwa 50 ns - 100 ns durchgeführt worden sind, ergeben sich Primärionenströme, die vergleichbar mit denen bei 1000 ns - 1500 ns Pulslänge im BA-Modus sind und somit zu einem ähnlichen Verhalten wie dem hier gezeigten führen.

6.2.2 Einfluss der Primärionenspezies bei kurzen Primärionenpulsen

Die Verwendung von kurzen Primärionenpulsen erlaubt es, wie in Kapitel 5.1 gezeigt, den Einfluss reiner überlagerungsfreier Bismut-Spezies als Primärion zu betrachten. Insbesondere die Verwendung von polyatomaren Primärionen zeigt in der SIMS einen überproportionalen Anstieg molekularer Signale. Um den Einfluss unterschiedlicher Primärionenspezies auch in der Laser-SNMS untersuchen zu können, müssen für eine maximale Signalstärke zunächst bestimmte Parameter wie das Extraktionsdelay auf das Molekül abgestimmt werden. Dies erfolgt über die Aufnahme von Flugzeitverteilungen. Im Fall des Pyrens kann dabei durch eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Laserfokus und Probenoberfläche gezeigt werden, dass einzelne Signale aus unterschiedlichen Bildungswegen entstehen können, beispielsweise aus Sputter- oder Photofragmentierung. Über die Betrachtung der Flugzeitverteilungen des Pyrens, eines Clusters sowie einiger Fragmente soll zunächst auf diesen Sachverhalt eingegangen werden. Anschließend folgt eine ausführliche Betrachtung des Einflusses unterschiedlicher Bismutspezies (Bi_1^+ , Bi_3^+ , Bi_5^+) auf den Cluster-, Molekül- und Fragmentyield des Pyrens.

6.2.2.1 Flugzeitverteilung

Abbildung 6.15 (oben) zeigt die auf das jeweilige Maximum normierten Flugzeitverteilungen des Pyrens $C_{16}H_{10}$, des Clustersignals $(C_{16}H_{10})_2$ sowie des Si-Substratsignals bei einem Probenabstand von etwa $1000 \mu\text{m}$ zum Laserstrahl und einer Nachionisierungswellenlänge von 193 nm. Dabei ist eine eindeutige Trennung

der Verteilung des Siliziums (blau), welches aus dem Substrat, auf dem die Pyrenschichten aufgebracht worden sind, stammt, und des molekularen Signals des Pyrens (rot) zu erkennen. Das Clustersignal (grün) zeigt einen zusätzlichen Versatz zum Pyrensignal.⁶

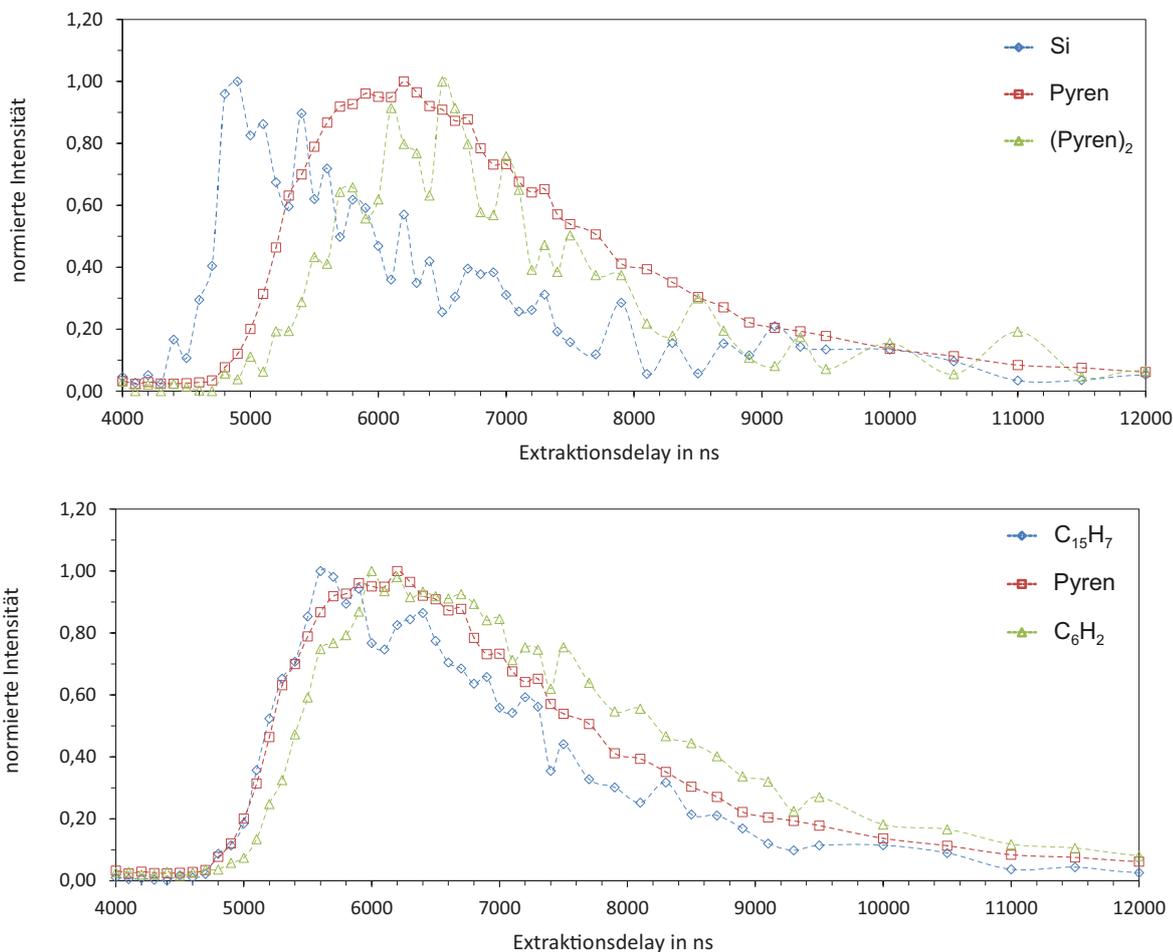


Abbildung 6.15: Oben: Flugzeitverteilungen des Pyrens $C_{16}H_{10}$, des Clustersignals $(\text{Pyren})_2$ und des Si-Signals. Unten: Flugzeitverteilungen des Pyrens $C_{16}H_{10}$ und der Fragmente $C_{15}H_7$ und C_6H_2 bei einem Abstand zwischen Oberfläche und Fokus von $1000 \mu\text{m}$. $t_p = 50 \text{ ns}$; $\text{PL}(\text{Bi}_3^+)$; $\lambda = 193 \text{ nm}$

Ein Versatz in den Flugzeitverteilungen entsteht dadurch, dass Silizium als leichtes Teilchen das Ionisierungsvolumen eher erreicht als das massereiche Pyren. Das Siliziumsignal zeigt dabei einen im Vergleich zum Pyren früheren Anstieg der vorderen und einen früheren Abfall der hinteren Flanke. Betrachtet man dagegen das Pyren-

⁶ Aufgrund der geringeren Intensität des Clustersignals gegenüber der Intensität des Pyrensignals konnte die Kurve nur mit einer verringerten Statistik aufgenommen werden, so dass sich im Vergleich starke Schwankungen der Intensität ergeben. Dennoch ist im Mittel ein zum Pyren verschobenes Maximum erkennbar.

und das Clustersignal, zeigt sich zwar eine früher ansteigende vordere Flanke des Pyrens, für die hintere Flanke erfolgt jedoch ein Angleichen beider Kurven. Das Pyren zeigt somit eine breitere Verteilung als die Pyrencluster. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die Signale aus dem Bereich der vorderen Flanke der Pyrenverteilung überwiegend aus gesputterten M^0 entstehen und die Signale aus dem hinteren Teil aus der Photofragmentierung größerer Pyrencluster herrühren.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der Betrachtung der Flugzeitverteilungen einiger Fragmente. In Abbildung 6.15 (unten) ist die normierte Flugzeitverteilung des Pyrens (rot) dargestellt, sowie die eines kleinen Fragmentes C_6H_2 (grün) und eines größeren Fragmentes $C_{15}H_7$ (blau). Betrachtet man die Verteilungen der beiden Fragmente $C_{15}H_7$ und C_6H_2 , zeigen diese Unterschiede in der Lage ihrer Maxima. Das Maximum des $C_{15}H_7$ -Fragmentes liegt etwa 500 ns vor dem des C_6H_2 -Signals. Zusätzlich ergibt sich eine Verschiebung der vorderen Flanken der Flugzeitverteilungen. Das $C_{15}H_7$ -Signal steigt früher an als das C_6H_2 -Signal.

Für den Fall, dass die beiden Fragmente durch Photofragmentierung gebildet werden, müssen sie aus unterschiedlich gesputterten Teilchen entstehen, um die Verschiebung zu erklären. Schwere gesputterte Teilchen benötigen eine längere Zeit bis zum Laserfokus, sodass ein daraus gebildetes Fragment auch zu einem späteren Zeitpunkt entsteht, was in einem zeitlich später auftretenden Maximum der Flugzeitverteilung resultiert. Beispielsweise könnten die beiden Fragmente aus der Photofragmentierung von Pyren und $(Pyren)_2$ entstehen. Ein Vergleich mit der Flugzeitverteilung von Pyren zeigt, dass sich die Verteilung des $C_{15}H_7$ mit der vorderen Flanke der Pyrenverteilung deckt, jedoch nicht mit dem Maximum übereinstimmt und einen schnelleren Intensitätsabfall nach dem Maximum der Flugzeitverteilung aufweist. Die Verteilung des C_6H_2 -Fragmentes zeigt eine Übereinstimmung mit dem Maximum der Pyrenverteilung, jedoch nicht mit der vorderen Flanke. Geht man davon aus, dass sich das Pyrensignal aus gesputtertem nachionisiertem Pyren (M^+) und aus dem Photofragment eines gesputterten Pyrenclusters zusammensetzt, handelt es sich bei den Fragmenten $C_{15}H_7$ und C_6H_2 mit hoher Wahrscheinlichkeit um Photofragmente aus Pyrenmolekülen und Pyrenclustern.

Des Weiteren könnte das $C_{15}H_7$ -Fragment aber auch direkt gesputtert und nachionisiert sein und das C_6H_2 aus einer Photofragmentierung schwererer Teilchen gebildet werden. Ist das Teilchen, aus dem sich durch Photofragmentierung das C_6H_2 bildet, schwerer als das $C_{15}H_7$, wäre es später als das $C_{15}H_7$ im Laserfokus und würde eine verschobene Flugzeitverteilung ergeben. Demnach wäre ein unterschiedlicher Bildungsmechanismus der Fragmente zu erkennen.

Um die Bildungsmechanismen der Fragmente eindeutig bestimmen zu können, wäre eine Anpassung der experimentellen Bedingungen nötig. Dabei müsste ein vergrößerter Abstand zwischen Probenoberfläche und Laserfokus gewählt werden und der Laserfokus im Durchmesser verringert werden. Des Weiteren könnte eine bessere Auftrennung der Flugzeitverteilungen durch extrem kurze PI-Pulse erzielt werden. Da eine solche Anpassung nur durch einen erhöhten Mehraufwand möglich ist und

dabei die experimentellen Bedingungen weitgehend verändert werden müssten, wurde dies hier nicht weiter verfolgt.

6.2.2.2 Yieldvergleich

Die Verwendung von kurzen Pulsen ermöglicht es, einzelne Bismutspezies im PI-Puls überlagerungsfrei zu separieren. Damit ergibt sich die Möglichkeit, den Einfluss einer jeden Bismutspezies auf den Yield des Pyrens zu untersuchen. Da das Laser-SNMS-Signal, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, stark von dem Extraktionsdelay abhängig ist, müssen für einen optimalen Nachweis zunächst die Delayzeiten für ein maximales Pyrensignal bestimmt werden. Deshalb wurden zunächst Flugzeitverteilungen des Pyrensignals mit den verschiedenen Bismutspezies aufgenommen und die optimalen Messbedingungen festgelegt. Anhand dieser wurde in einem weiteren Schritt für jede Bismutspezies der Yield des Pyrens, der Summe der Fragmente und des Clustersignals unter denselben Laserbedingungen ermittelt. Um die Fragmentierung zu beurteilen, wurde zusätzlich das Molekül-zu-Fragmentverhältnis berechnet (s. Abb. 6.16). Bei der Betrachtung der Yields für das Molekülsignal ergibt sich eindeutig ei-

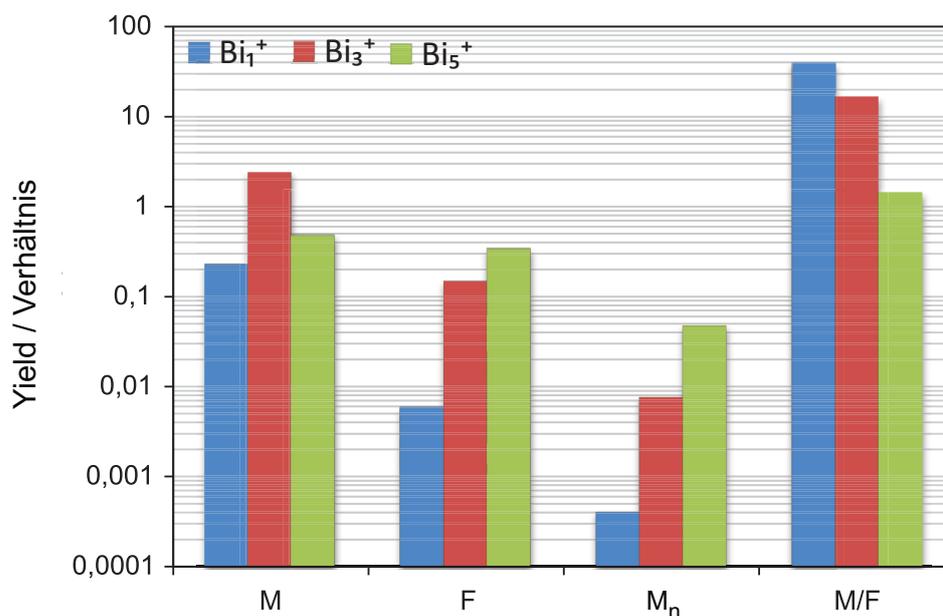


Abbildung 6.16: Yields für das Molekül $C_{16}H_x$, die Summe der Fragmente und die Summe der Cluster bei der Verwendung unterschiedlicher PI-Spezies. Die Intensitäten wurden bei Extraktionsdelays für eine jeweils maximale Füllung des Ionisierungsvolumens aufgenommen, welche zuvor anhand von Flugzeitverteilungen ermittelt worden waren. Zusätzlich sind die Molekül-zu-Fragment-Verhältnisse dargestellt. $t_p = 100$ ns; $\lambda = 157$ nm

ne Yieldzunahme bei der Verwendung von polyatomaren Primärionen (Bi_5^+ bzw. Bi_3^+) gegenüber der Verwendung monoatomarer Primärionen (Bi_1^+). Der maximale Yield

ist hierbei mittels Bi_3^+ -Ionen zu erreichen. Zu erwarten wäre jedoch, dass die Verwendung von Bi_5^+ -Ionen den höchsten Yield bewirkt, wenn man davon ausgeht, dass mit steigender Konstituentenzahl der Bismutspezies im Primärionenpuls die Desorption effektiver abläuft. Hierbei muss jedoch neben dem reinen Molekülsignal zusätzlich die Clusterbildung sowie die Fragmentbildung berücksichtigt werden. Bei den Clustern zeigt sich ein maximaler Yield bei der Verwendung von Bi_5^+ -Ionen und ein minimaler Yield bei Bi_1^+ -Ionen. Demnach lässt sich ein gegenüber Bi_3^+ geringeres Molekülsignal durch ein bei Bi_5^+ gesteigertes Clustersignal erklären.

Die Interpretation der Yields der gebildeten Fragmente ist komplizierter, da nicht genau zu definieren ist, durch welchen Bildungsweg diese entstanden sind. Wie oben dargestellt muss zwischen Sputter- und Photofragmentierung unterschieden werden. Zur Beurteilung der Fragmentierung wird oftmals das Verhältnis aus Molekül- und Fragmentsignal M/F herangezogen. Dabei ergibt sich für Bi_1^+ -Ionen ein maximales und für Bi_5^+ ein minimales Verhältnis. Zu erwarten wäre hier ein eher umgekehrtes Verhalten. Jedoch führt eine steigende Intensität des Clustersignals bei größeren Bismutspezies zur Abnahme des Molekülsignals und somit zu einer Abnahme des Molekül-zu-Fragmentverhältnisses.

Zusammenfassend kann zu den Untersuchungen des Pyrens mittels kurzer PI-Pulse gesagt werden, dass sich das Pyrensignal sowohl auf durch den Sputterprozess desorbierte und durch die Laserstrahlung nachionisierte als auch auf durch Photofragmentierung größerer Cluster gebildete Moleküle zurückführen lässt. Die Flugzeitverteilung des Pyrens scheint eine Überlagerung aus Signalen gesputterter Pyrenmoleküle und photofragmentierter Molekülcluster zu sein. Die Verwendung von polyatomaren Primärionen zeigt im Vergleich zu monoatomaren einen deutlichen Yieldanstieg des Pyrens. Die neben dem Molekül zusätzlich gebildeten Fragmente entstehen sowohl durch Sputter- als auch durch Photofragmentierung. Liegt der Fokus auf dem Nachweis des Moleküls bei einem moderaten Molekül-zu-Fragmentverhältnis, sollte Bi_3^+ als PI-Spezies gewählt werden.

6.2.3 Optimierung des Laser-SNMS-Signals des Pyrens

Eine Optimierung des Laser-SNMS-Signals bei der Untersuchung von Molekülen ist wie beim Silber über die Primärionenparameter (Pulslänge, Primärionenart) und Laserparameter (Bestrahlungsstärke, Wellenlänge) möglich. Jedoch ist die Optimierung bei Molekülen aufgrund der möglichen Fragmentierungsprozesse gegenüber der Betrachtung von Elementen komplexer, da neben dem Molekülsignal auch das Fragmentsignal betrachtet werden muss.

Im Folgenden soll anhand von Flugzeitverteilungen der Einfluss der PI-Pulslänge und des Extraktionsdelays auf das Pyrensignal untersucht werden. Je nach PI-Pulslänge und Prechopperlead-Einstellungen besteht der PI-Puls aus unterschiedlichen Bismutspezies, was ebenfalls Einfluss auf das Molekül bzw. Fragmentsignal ha-

ben kann. Insbesondere die Verwendung von Bismut-Clustern soll bei dieser Betrachtung im Vordergrund stehen. Dazu werden zunächst die optimalen Bedingungen für den Nachweis des Moleküls ermittelt und anhand dieser Einstellungen ein Vergleich zwischen dem erreichbaren Yield bei unterschiedlichen PI-Pulszusammensetzungen aufgestellt. Zusätzlich folgen Untersuchungen zu unterschiedlichen Nachionisierungsbedingungen. Dazu wurde zum einen die Bestrahlungsstärke variiert, und zum anderen eine Wellenlänge von 157 nm für einen Einphotonenprozess sowie eine Wellenlänge von 193 nm für einen Zweiphotonenprozess verwendet.

6.2.3.1 Einfluss der Primärionenpulslänge und der Pulszusammensetzung

Durch die Variation der Pulslänge kann, wie bereits in Kapitel 6.1.3 für Silberoberflächen gezeigt, das Ionisierungsvolumen je nach zeitlicher Einstellung des Extraktionsdelays unterschiedlich stark gefüllt werden. Insbesondere bei der Analyse von Molekülen, bei der durch den Sputterprozess sowie durch Photofragmentierung zusätzlich zum Molekül auch Fragmente entstehen, ist eine Untersuchung der verschiedenen Signale bezüglich ihres Flugzeitverhaltens bei unterschiedlichen Pulslängen wichtig.

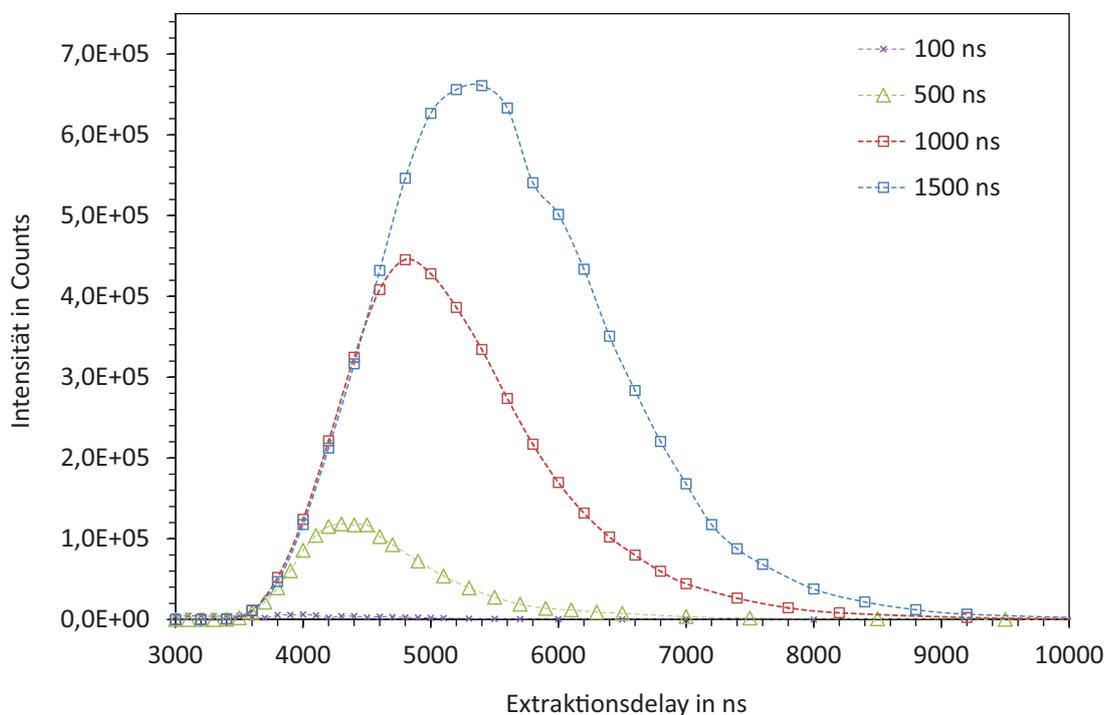


Abbildung 6.17: Flugzeitverteilungen von Pyren $C_{16}H_{10}$ bei unterschiedlichen PI-Pulslängen. $PL(Bi_1^+)$; $\lambda = 193\text{ nm}$

Abbildung 6.17 zeigt die Flugzeitverteilung des Pyrensignals bei unterschiedlichen Pulslängen für eine zur Separierung von Bi_1^+ -Primärionen optimierte Prechopperlead-Einstellung. Aufgetragen ist bei Pulslängen von 100 ns, 500 ns, 1000 ns und 1500 ns die Intensität des $C_{16}H_{10}$ -Signals des Pyrenmoleküls. Im Gegensatz zur Analyse von Silber wird hier das Extraktionsdelay in größeren Schritten von 100 ns bis 200 ns variiert, um so die Anzahl der Messungen und damit die Belastung der Probe zu reduzieren. Um den typischen Verlauf einer Flugzeitverteilung darzustellen und die Maxima der Verteilungen besser herauszuarbeiten, wurde auf eine logarithmische Auftragung der Ergebnisse verzichtet.

Aufgrund der gegenüber den Messungen an Silber geringeren Anzahl an Messpunkten erscheinen die Kurven homogener und glatter. Die Höhe der Kurven ist nicht aussagekräftig, da die Stromzusammensetzung und damit der Gesamtstrom pro Puls unterschiedlich ausfallen. Ein Yieldvergleich bei zusätzlicher Betrachtung der Fragmente für Delayeinstellungen, bei denen die Pyrenintensität jeweils maximal wird, ist weiter unten dargestellt.

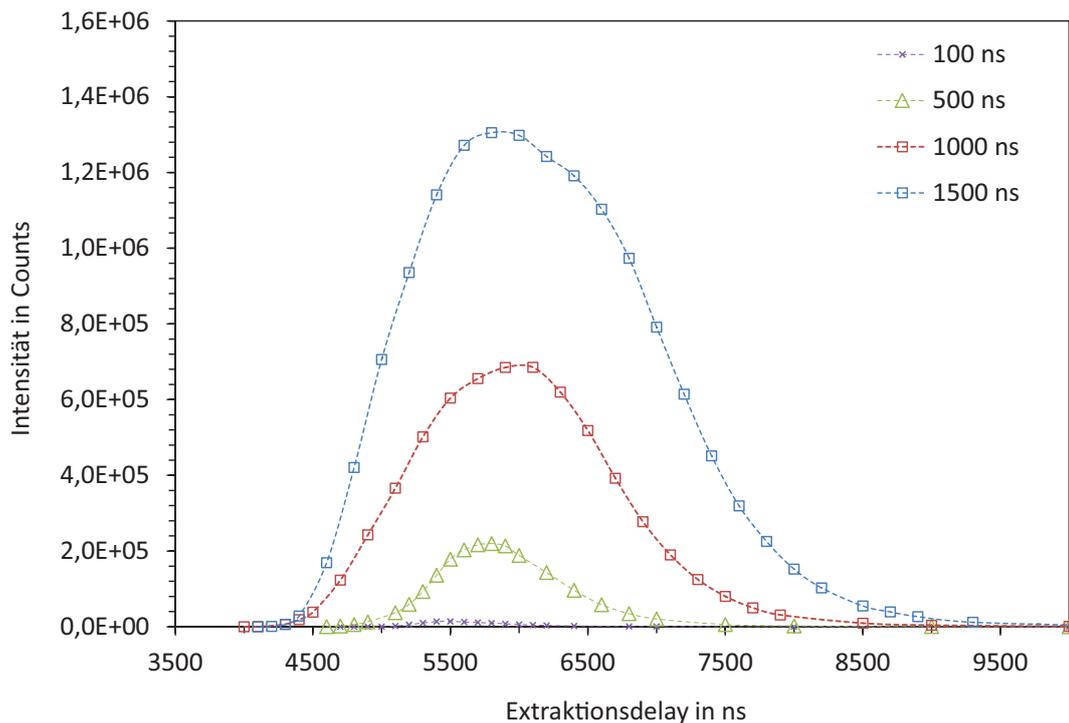


Abbildung 6.18: Flugzeitverteilungen von Pyren $C_{16}H_{10}$ bei unterschiedlichen PI-Pulslängen. $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193$ nm

Da Bi_1^+ die schnellste PI-Spezies ist, ergibt sich für eine Verlängerung der Pulse eine Mischung mit langsameren PI-Spezies und somit, wie in Kapitel 6.1.3 bereits erläutert,

keine Verschiebung der vorderen Flanken der Flugzeitverteilungen bei unterschiedlichen PI-Puls­längen. Die jeweils optimale Einstellung zum Nachweis des Moleküls ergibt sich aus den Maxima der Kurven. Da die Verteilungen aufgrund der Puls­längen relativ breit sind, ergibt sich für eine Puls­länge von 500 ns ein 250 ns breiter Bereich, in dem das Signal nur um 5 Prozent vom erreichbaren Maximum abweicht. Für eine Puls­länge von 1000 ns bzw. 1500 ns ist dieser Bereich 400 ns bzw. 700 ns. Die Flugzeitverteilungen für Prechopperlead-Einstellungen zur Separierung von Bi_3^+ - bzw. Bi_5^+ -Primärionen sind analog in Abb. 6.18 und 6.19 gegeben.

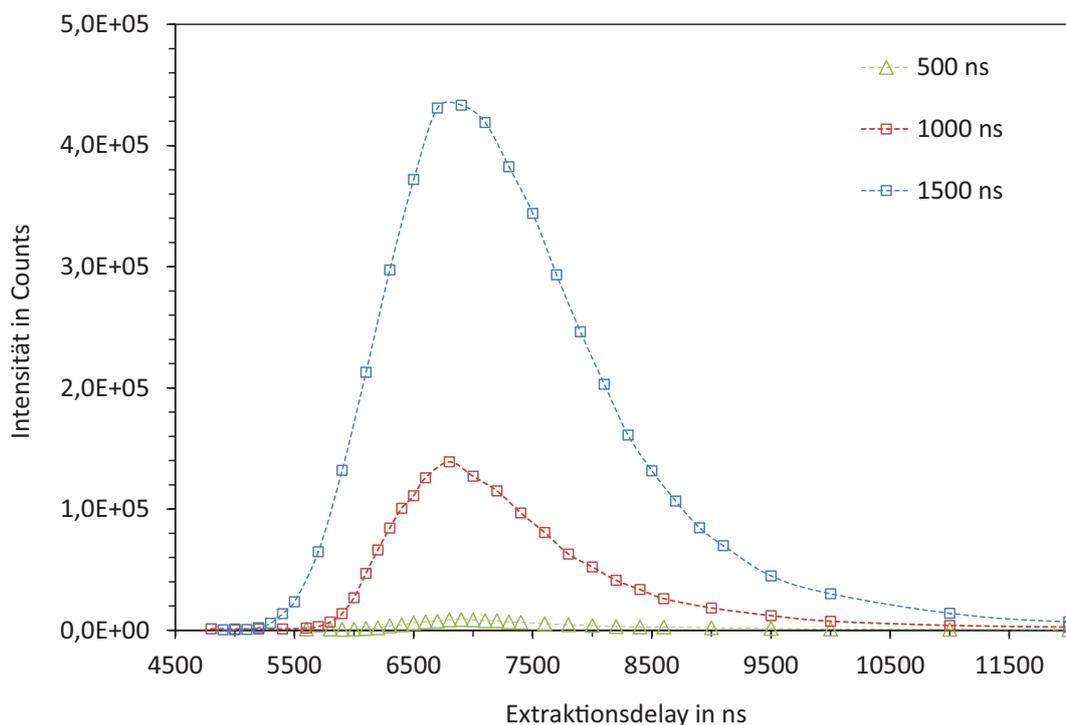


Abbildung 6.19: Flugzeitverteilungen von Pyren $C_{16}H_{10}$ bei unterschiedlichen PI-Puls­längen. PL(Bi_5^+); $\lambda = 193\text{ nm}$

Hierbei zeigt sich, wie schon im Kapitel 6.1.3 beschrieben, ein Versatz der vorderen Flanken der Flugzeitverteilungen. Da für 100 ns Pulse ein reiner Bi_3^+ - bzw. Bi_5^+ -Primärionenpuls entsteht und es durch eine Verlängerung der Pulse zu einer Überlagerung mit schnelleren Primärionenarten wie z.B. Bi_1^+ kommt, verschieben sich die Anstiegsflanken der Verteilungen zu kürzeren Delayzeiten. Bei Bi_3^+ -Ionen führt eine Pulsverlängerung über 1000 ns hinaus zu keiner weiteren Verschiebung der ansteigenden Flanke, da in einem 1000 ns Puls bei PL(Bi_3^+)-Einstellungen bereits mit Bi_1^+ -Ionen die schnellsten Primärionen enthalten sind. Eine weitere Erhöhung der Puls­länge auf 1500 ns führt nicht zu zusätzlichen, noch schnelleren Spezies im Puls und somit zu keiner weiteren Verschiebung. In Abbildung 6.18 und 6.19 ergeben sich wie

in Abbildung 6.17 bei der Verwendung von $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen ähnlich breite maximale Bereiche, in denen das Signal jeweils nur um etwa 5 Prozent des maximalen Wertes abfällt.

6.2.3.2 Yieldvergleich

Die zuvor dargestellten Flugzeitverteilungen beschreiben lediglich die Füllung des Ionisierungsvolumens mit Sekundärteilchen. Dabei wird die Signalstärke bzw. Intensität betrachtet ohne den verwendeten Strom zu berücksichtigen. Inwieweit die Verwendung einer bestimmten PI-Pulslänge die Effizienz des Nachweises erhöht, kann nur durch die Betrachtung des Yields ermittelt werden. Folglich werden auf der Grundlage des vorherigen Kapitels jeweils im Maximum der Flugzeitverteilungen des Pyrensignals Vergleichsmessungen bei unterschiedlichen Pulslängen und Prechopperlead-Einstellung durchgeführt und der jeweils erreichte Yield betrachtet (s. Abb. 6.20).

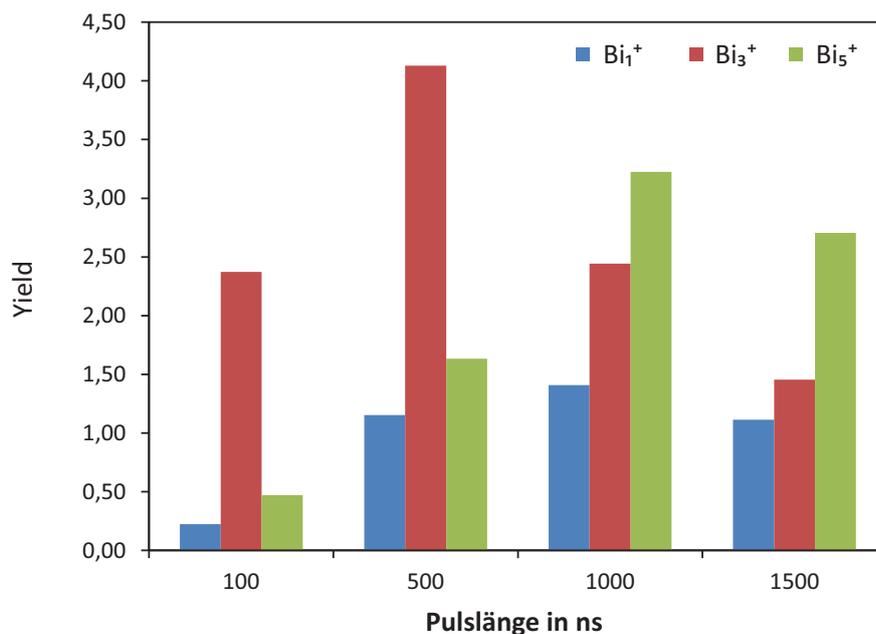


Abbildung 6.20: Übersicht der Yields des Pyrens $C_{16}H_x$ bei unterschiedlichen PI-Pulszusammensetzungen. $\lambda = 157\text{ nm}$

Als PI-Pulsängen wurden 100 ns, 500 ns, 1000 ns und 1500 ns und als Prechopperlead-Einstellungen $PL(Bi_1^+)$, $PL(Bi_3^+)$ und $PL(Bi_5^+)$ verwendet. Um eine zu hohe Belastung der Probenoberfläche zu verhindern, wurde der BA-Modus der Bismutquelle verwendet. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, bei nahezu gleichen Detektoreinstellungen die Signale für PI-Pulsängen zwischen 100 ns und 1500 ns zu vergleichen. Für die

Nachionisierung wurde eine Wellenlänge von 157 nm gewählt, da nach Dambach [2009] und Galla [2006], die eine Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels der Gallium-Laser-SNMS bei 157 nm und 193 nm untersucht haben, die 157 nm-Strahlung den größten Yield zeigt. Es zeigt sich zunächst für alle PI-Puls-längen ein erhöhter Yield bei der Verwendung einer PI-Pulszusammensetzung mit einem hohen Anteil an polyatomaren Primärteilchen ($PL(Bi_3^+)$, $PL(Bi_5^+)$). Insbesondere bei kurzen PI-Puls-längen (100 ns) zeigt sich eine Yieldsteigerung zwischen Bi_1^+ und Bi_3^+ um das 10fache, die jedoch mit zunehmender Puls-länge geringer wird. Der maximale Yield wird insgesamt bei $PL(Bi_3^+)$ -Einstellungen bei einer Puls-länge von 500 ns erreicht, bei denen insbesondere gegenüber $PL(Bi_1)$ -Einstellungen überwiegend polyatomare Primärteilchen im Puls vorhanden sind. Betrachtet man weiterhin das Pyrensignal in Abhängigkeit der Puls-länge, ergibt sich für alle verwendeten Prechopperlead-Einstellungen ein ähnlicher Verlauf. Ausgehend von einer Puls-länge von 100 ns lässt sich durch eine Verlängerung eine Yieldsteigerung bis zu einem Maximum erreichen. Darüber hinaus erfolgt eine Abnahme des Yields. Die PI-Puls-länge, bei der der Yield maximal wird, ist jedoch nicht für alle Pulszusammensetzungen einheitlich. Die Steigerung des Yields bei Verlängerung der Pulse lässt sich dabei durch eine Optimierung der Teilchendichte im Ionisierungsvolumen erklären. Langsame Pyrenmoleküle, die durch Primärionen aus dem vorderen Teil des PI-Pulses generiert werden, und schnellere, die durch Primärionen aus dem hinteren Teil des Pulses entstehen, können bei langen PI-Pulsen das Ionisierungsvolumen gleichzeitig erreichen und dort ionisiert werden. Damit ergibt sich eine größere Teilchendichte im Ionisierungsvolumen. Der Rückgang des Yields lässt sich dadurch erklären, dass ab einer bestimmten PI-Puls-länge das Ionisierungsvolumen mit Teilchen gesättigt ist und eine weitere Verlängerung der Pulse keine zusätzliche Erhöhung der Teilchendichte im Ionisierungsvolumen bewirkt. Eine weitere Verlängerung der Pulse ergibt vielmehr einen höheren auf die Oberfläche aufgebrachten Teilchenstrom, der nicht zum Laser-SNMS-Signal beiträgt und somit zu einer Verminderung des Yields führt. Ab welcher Puls-länge ein Rückgang des Yields erfolgt, ist von der Zusammensetzung des PI-Pulses abhängig und vom Anteil derjenigen Bismutspezies, die nicht zum SNMS-Signal beitragen. Abbildung 6.21 greift diesen Sachverhalt in einer schematischen Zeichnung auf.

Je nach Prechopperlead-Einstellung und PI-Puls-länge ergeben sich Bi-Spezies im Puls, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Flugzeiten zwischen Erzeugungsort in der PI-Quelle und Probenoberfläche zu unterschiedlichen Zeiten auf der Oberfläche auf-treffen. Aufgrund der unterschiedlichen Auftreffzeitpunkte der jeweiligen PI-Spezies treten die erzeugten Flugzeitverteilungen entsprechend versetzt auf. Insgesamt ergibt sich durch Überlagerung der Signale der einzelnen Verteilungen eine Gesamtflugzeitverteilung (gestrichelt). Betrachtet man das Pyrensignal $I(t_{LP})$ zum Zeitpunkt t_{LP} des Laserpulses, zeigt sich, dass das Signal durch die PI-Spezies Bi_3^+ und die doppelt geladene Spezies Bi_5^{++} erzeugt wird. Alle weiteren Spezies, die im Puls vorhanden sind, wie z.B. Bi_1^+ , Bi_5^+ usw., tragen nicht zum Signal aber zum gepulsten Strom bei, wodurch der Yield begrenzt wird. Je mehr Primärionenanteile, die nicht zur Intensität

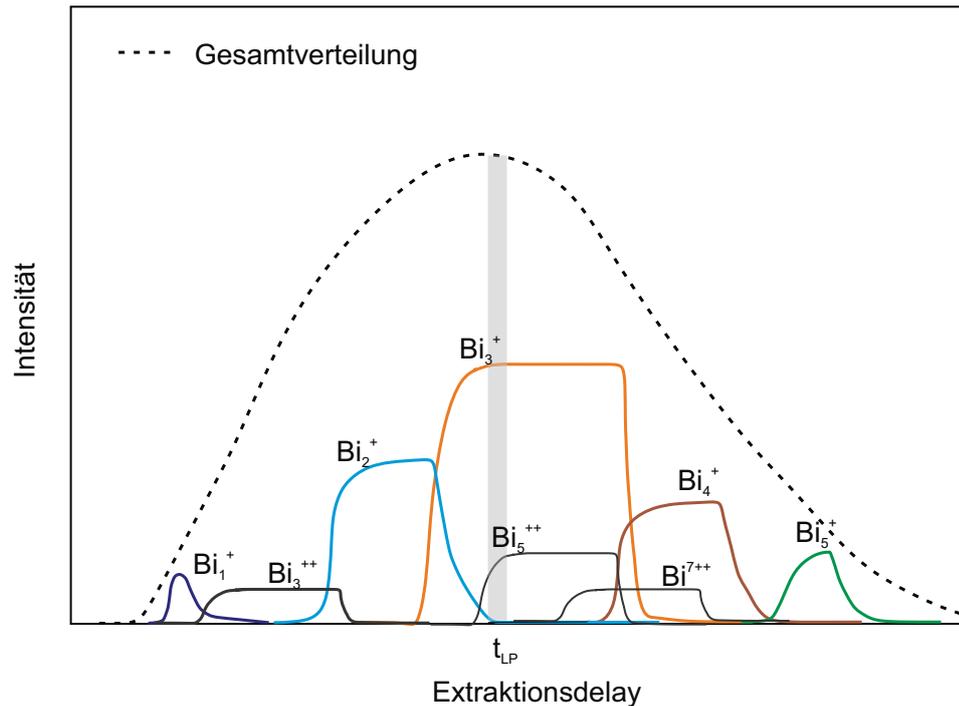


Abbildung 6.21: Entstehung der Gesamtflugzeitverteilung (gestrichelt) bei der Verwendung von langen PI-Pulsen. Jede im PI-Puls vorhandene Bismutspezies erzeugt beim Auftreffen auf der Oberfläche der Probe Sekundärteilchen, die jeweils einer eigenen Flugzeitverteilung unterliegen. t_{LP} beschreibt den Zeitpunkt des Laserpulses, zu dem sich nur ein Teil erzeugter Sekundärteilchen im Ionisierungsvolumen befindet. Die restlichen Sekundärteilchen tragen nicht zum Signal bei.

des Molekülsignals beitragen, vorhanden sind, desto geringer fällt der Yield aus.

Um den Einfluss von poly- und monoatomaren Primärionen auf das Pyrensignal herauszuarbeiten, wurden in Abbildung 6.22 für verschiedene Pulslängen die Verhältnisse der Pyrenyields bei der Verwendung unterschiedlicher Prechopperlead-Einstellungen aufgetragen. Bei der Betrachtung des Yieldverhältnisses für $\text{PL}(\text{Bi}_5^+)$ zu $\text{PL}(\text{Bi}_1^+)$ -Einstellungen ist zu erkennen, dass sich ein nahezu konstanter Wert um 2 für alle Pulslängen ergibt. Demnach verhalten sich die Pyrenyields bei $\text{PL}(\text{Bi}_5^+)$ und $\text{PL}(\text{Bi}_1^+)$ in Abhängigkeit der Pulslänge ähnlich (vgl. Abb. 6.20). Der gesteigerte Yield bei der Verwendung von $\text{PL}(\text{Bi}_5^+)$ ist möglicherweise mit dem erhöhten Anteil an polyatomaren Primärionen im Puls zu erklären. Für das Verhältnis der Yields bei $\text{PL}(\text{Bi}_3^+)$ - zu $\text{PL}(\text{Bi}_1^+)$ -Einstellungen ergibt sich mit der Verlängerung der Pulse ein stark abnehmender Verlauf. Bei einer Pulslänge von 100ns ergibt sich ein Yieldverhältnis von 10, während bei 1500ns nur ein Verhältnis von 1,3 vorliegt. Diese Abnahme ist dadurch bedingt, dass bei der Verwendung von $\text{PL}(\text{Bi}_3^+)$ -Einstellungen das Maximum des Pyrenyields schon bei 500ns erreicht wird, wohingegen bei der Verwendung von $\text{PL}(\text{Bi}_1^+)$ der Yield erst bei 1000ns maximal wird. Neben dem Pyrenmolekül ist eine zusätzliche Betrachtung der Fragmente und Cluster wichtig. Da diese jedoch über unterschiedlichste Bildungswege entstehen können, wird aufgrund der Komplexität auf eine ausführliche Betrachtung verzichtet und nur kurz hierauf eingegangen.

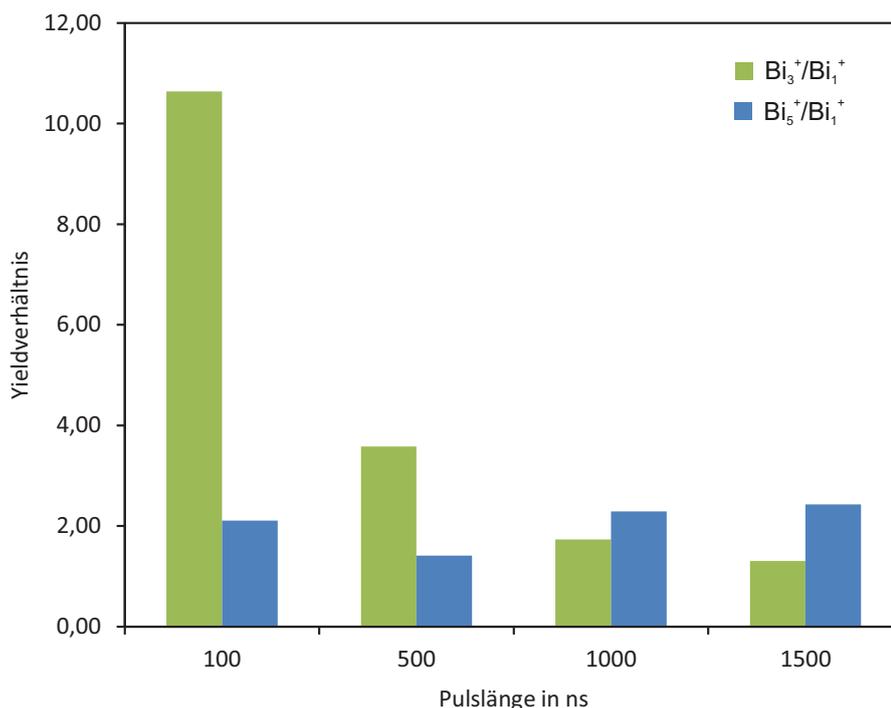


Abbildung 6.22: Verhältnisse aus den Yields des Pyrens $C_{16}H_X$ bei der Verwendung von $PL(Bi_3^+)$ - und $PL(Bi_1^+)$ - bzw. $PL(Bi_5^+)$ - und $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen für unterschiedliche PI-Pulslängen. $\lambda = 157\text{ nm}$

Die Summe der Fragmentensignale zeigt eine mit der Pulslänge ansteigende Intensität, wobei bei langen Pulsen eine Art Sättigung erreicht wird. Dieser Anstieg erfolgt dadurch, dass bei langen PI-Pulsen neben massereichen Fragmenten zusätzlich leichtere Fragmente aus dem Sputterprozess nachgewiesen werden können. Sowohl langsamere Teilchen, die durch den vorderen Teil des PI-Pulses generiert werden, als auch schnellere aus dem hinteren Teil des Pulses befinden sich zum Zeitpunkt des Laserpulses im Ionisierungsvolumen und können somit im Gegensatz zu der Verwendung kurzer PI-Pulsen gleichzeitig nachgewiesen werden. Dies führt insgesamt zu einem höheren Fragmentensignal. Zusätzliche Untersuchungen in Abhängigkeit der PI-Pulslänge und unterschiedlicher Prechopperlead-Einstellungen zeigen, dass das Fragmentensignal sowie das Clustersignal bei $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen gegenüber $PL(Bi_3^+)$ und $PL(Bi_5^+)$ geringer ausfallen. Zusammenfassend lassen sich für den Nachweis des Pyrens als optimale Einstellungen eine PI-Pulslänge von 500 ns und Prechopperlead-Einstellungen zur Separierung von Bi_3^+ -Ionen festhalten, wobei hier auf ein optimales Molekül-zu-Fragmentverhältnis verzichtet werden muss, welches sich eher bei kurzen PI-Pulsen ergibt. Der Yield kann insbesondere bei kurzen Pulsen durch die Wahl der Prechopperlead-Einstellungen stark beeinflusst werden.

6.2.3.3 Einfluss der Bestrahlungsstärke

Neben der Optimierung des Molekülsignals durch Verwendung entsprechender PI-Spezies und Pulslängen müssen die Nachionisierungsbedingungen des bestehenden Lasersystems ebenfalls auf den Nachweis des jeweiligen Moleküls angepasst werden. Dabei besteht die Möglichkeit, über die Variation der Bestrahlungsstärke Einfluss auf den Grad der Fragmentierung zu nehmen. Bei der Verwendung von Excimer-Lasern mit Pulslängen im ns-Bereich führt, wie bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt, der Prozess des Ladder-Switchings zur Fragmentierung des Moleküls. Durch die Verwendung einer geringen Bestrahlungsstärke kann dieser Prozess weitgehend unterbunden werden, was aber gleichzeitig zu einer Reduzierung der Ionisierungswahrscheinlichkeit für das Molekül führt. Handelt es sich bei der Ionisierung um einen Einphotonenprozess mit erhöhtem Ionisierungsquerschnitt, können trotz einer geringen Bestrahlungsstärke ausreichend Intensitäten erreicht werden. Gleichzeitig ist die Wahrscheinlichkeit für den Ladder-Switching-Prozess geringer als bei einem Multiphotonenprozess bei vergleichbarer Signalstärke.

Um den Einfluss eines Einphotonen- bzw. Zweiphotonenprozesses zu untersuchen, wurden für die Nachionisierung des Pyrens Wellenlängen von 157 nm und 193 nm verwendet und zusätzlich die Bestrahlungsstärke variiert. Abbildung 6.23 zeigt das Pyrensignal $C_{16}H_X$, die Summe aller Fragmentsignale und die Summe aller Clustersignale bei einer Nachionisierungswellenlänge von 193 nm in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke. Zusätzlich dazu ist das Verhältnis des Moleküls zur Summe der Fragmentsignale aufgetragen. Eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke führt in dem dargestellten Bestrahlungsstärkenbereich zu einer Steigerung des Molekülsignals, welches durch eine erhöhte Ionisierungswahrscheinlichkeit des Prozesses, ähnlich der Ionisierung bei Elementen, zu erklären ist. Bei der Verwendung einer Wellenlänge von 193 nm handelt es sich bei der Ionisierung um einen Zweiphotonenprozess, so dass für eine ausreichende Ionisierung des Moleküls eine hohe Bestrahlungsstärke benötigt wird. Aufgrund des ausgedehnten delokalisierten π -Elektronensystem des Pyrens ergibt sich ein gegen Photodissoziation stabiles Molekül. Eine durch Photoionisierung erzeugte lokale positive Ladung kann durch die Delokalisierung des Elektronensystems ausgeglichen werden, ohne dass das Molekül übermäßig fragmentiert. Dennoch zeigt sich neben dem Anstieg des Molekülsignals auch ein starker Intensitätszuwachs der Fragmentsignale mit der Bestrahlungsstärke, was bei einem Multiphotonenprozess unter Verwendung von ns-Pulsen insbesondere durch den Ladder-Switching Mechanismus zu erklären ist. Dadurch werden Fragmente gebildet, die aufgrund des langen Laserpulses weitere Photonen aufnehmen und bis hin zur Atomisierung dissoziieren können. Das Clustersignal in Abbildung 6.23c zeigt einen dem Molekülsignal ähnlichen Verlauf, wobei das Signal bei hohen Bestrahlungsstärken langsamer ansteigt. Ein für die Laser-SNMS wichtiger Faktor zur Beurteilung der Nachionisierungsbedingungen ist das bereits erwähnte Molekül-zu-Fragmentverhältnis. Dieses zeigt zunächst einen Anstieg mit der Bestrahlungsstärke

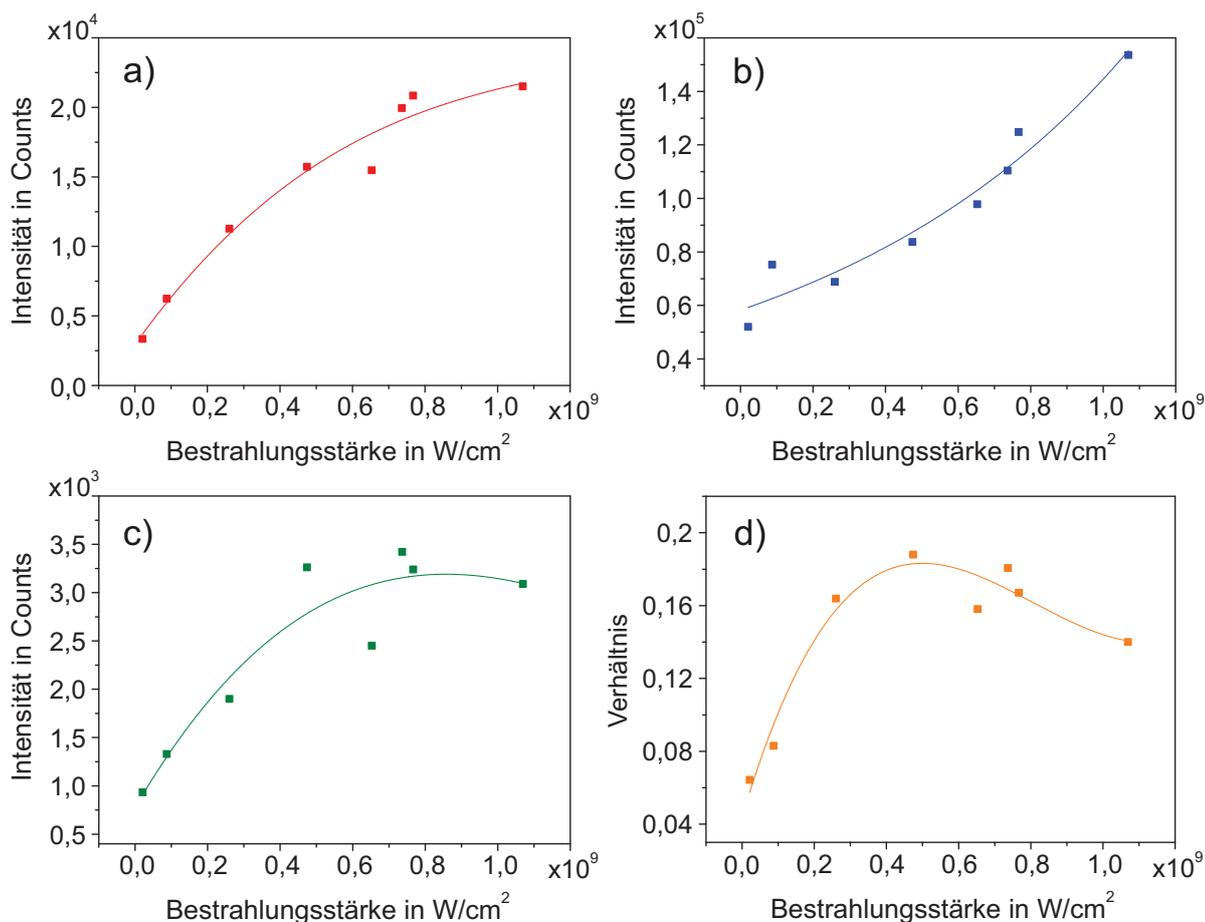


Abbildung 6.23: Intensitäten des Molekülsignals $C_{16}H_x$ (a), der Summe der Fragmentsignale (b), der Summe der Clustersignale (c) und das Molekül-zu-Fragmentverhältnis (d) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke. $t_p = 100 \text{ ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193 \text{ nm}$

bis zu einem Maximum bei $4,74 \cdot 10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$ und nimmt daraufhin mit zunehmender Bestrahlungsstärke wieder ab. Demnach erfolgt durch die Bestrahlungsstärkesteigerung zunächst ein übermäßiger Anstieg des Molekülsignals gegenüber den Fragmentsignalen. Ein maximaler Wert des Verhältnisses von Molekülsignal zur Summe der Fragmentsignale von $<0,2$ zeigt aber, dass insgesamt ein großer Anteil desorbierter Moleküle fragmentiert. Eine Abnahme des Verhältnisses ist durch einen übermäßigen Anstieg der Fragmentsignale und einen schwächeren Anstieg des Molekülsignals bei hohen Bestrahlungsstärken zu erklären.

Bei der Verwendung einer Wellenlänge von 157 nm ergeben sich analog die in Abbildung 6.24 dargestellten Signalverläufe in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke. Bei der Betrachtung des Molekülsignals zeigt sich im Gegensatz zu Abbildung 6.23 ein stark sättigender Verlauf. Der Anstieg des Molekülsignals erfolgt hierbei, wie im Fall der 193 nm Strahlung, aufgrund der Steigerung der Ionisierungswahrscheinlichkeit des Moleküls bei höheren Bestrahlungsstärken. Da der Absorptionsquerschnitt für Photonen bei einem Einphotonenprozess im Vergleich zu einem Zweiphotonenprozess bei geringen Bestrahlungsstärken bereits sehr hoch ist, erfolgt ein vergleichsweise

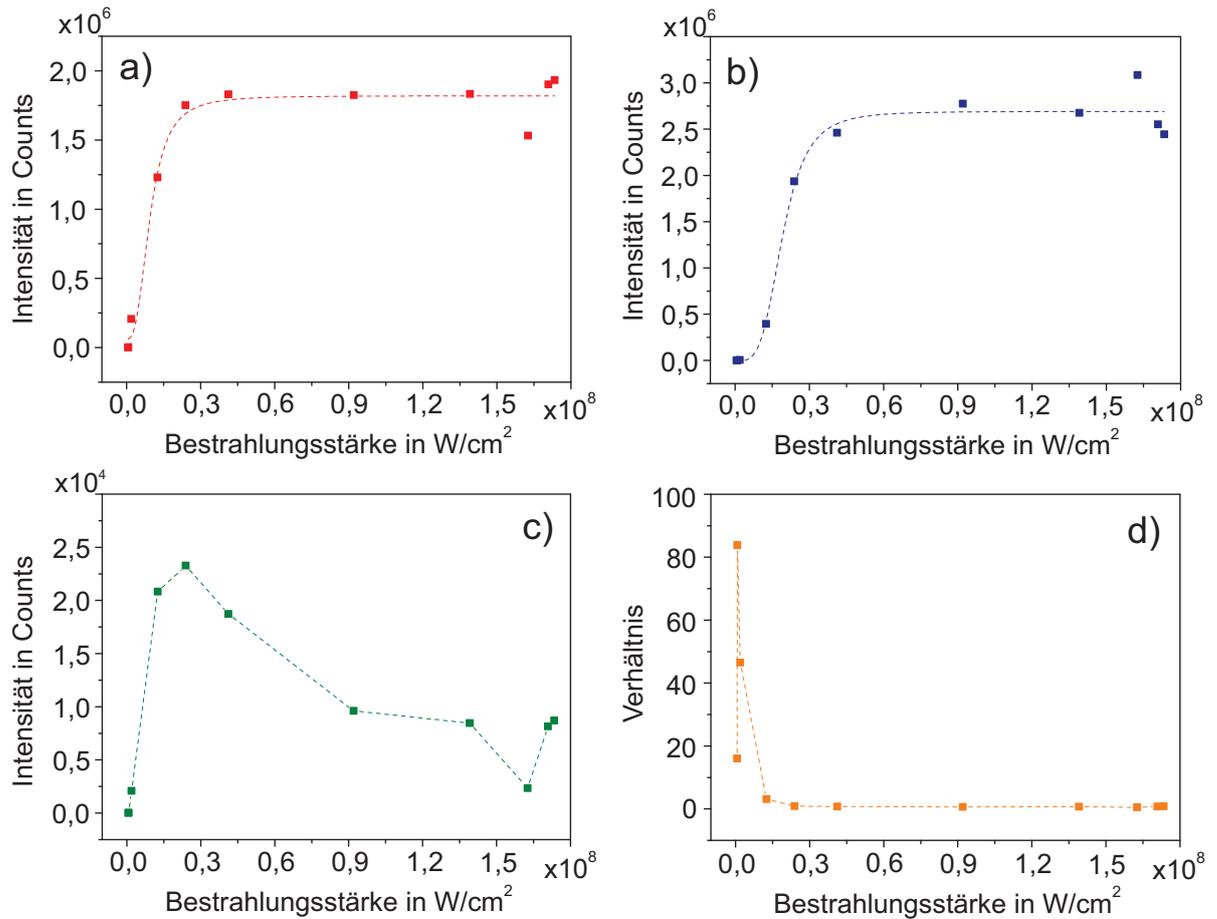


Abbildung 6.24: Intensitäten des Molekülsignals $C_{16}H_X$ (a), der Summe der Fragmentensignale (b), der Summe der Clustersignale (c) und das Molekül-zu-Fragmentverhältnis (d) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke. $t_p = 100 \text{ ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 157 \text{ nm}$

se schneller Übergang des Pyrensignals in eine Sättigung. Durch die hohe Stabilität des Pyrenmoleküls entsteht im vorderen Bestrahlungsstärkenbereich keine übermäßige Fragmentierung. Das Fragmentensignal verhält sich mit der Bestrahlungsstärke ähnlich wie das Molekülsignal, wobei der Anstieg weniger ausgeprägt ist und der Eintritt in die Sättigung erst bei höheren Bestrahlungsstärken stattfindet. Das Signal der Pyrencluster zeigt ebenfalls eine Steigerung im vorderen Bestrahlungsstärkenbereich bis zu einem Maximum, fällt aber bei weiterer Erhöhung der Photonendichte aufgrund von Fragmentierung wieder ab.

Um den Grad der Fragmentierung bei der Verwendung von 157 nm und einem Einphotonenprozess einschätzen zu können, wird ebenfalls das Verhältnis aus dem Molekülsignal und der Summe der Fragmentensignale betrachtet (s. Abb. 6.24d). Das Molekül-zu-Fragmentverhältnis zeigt ein sehr ausgeprägtes Maximum mit einem Wert von etwa 84 bei einer Bestrahlungsstärke von $5,6 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$. Dieser Verlauf ergibt sich durch die zuvor dargestellten unterschiedlich steil ansteigenden Flanken des Molekül- bzw. Fragmentensignals bei geringen Bestrahlungsstärken. Bei höheren Bestrahlungsstärken kommt es zu einer erhöhten Bildung von Fragmenten, so dass

sich ein Wert von $\frac{M}{F} < 1$ ergibt.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse für die beiden Wellenlängen 193 nm und 157 nm zeigt sich, dass bei einer Wellenlänge von 193 nm das Molekül-zu-Fragmentverhältnis unterhalb von 1 liegt, bei 157 nm aber ein Bereich der Bestrahlungsstärke existiert, in dem ein Molekül-zu-Fragmentverhältnis bis zu 84 erreicht wird. Bei einem Einphotonenprozess bei der Verwendung einer Wellenlänge von 157 nm kommt es demnach in diesem Bereich verglichen mit der 193 nm Strahlung zu einer übermäßigen Bildung des Moleküls mit einer geringen Fragmentierung.

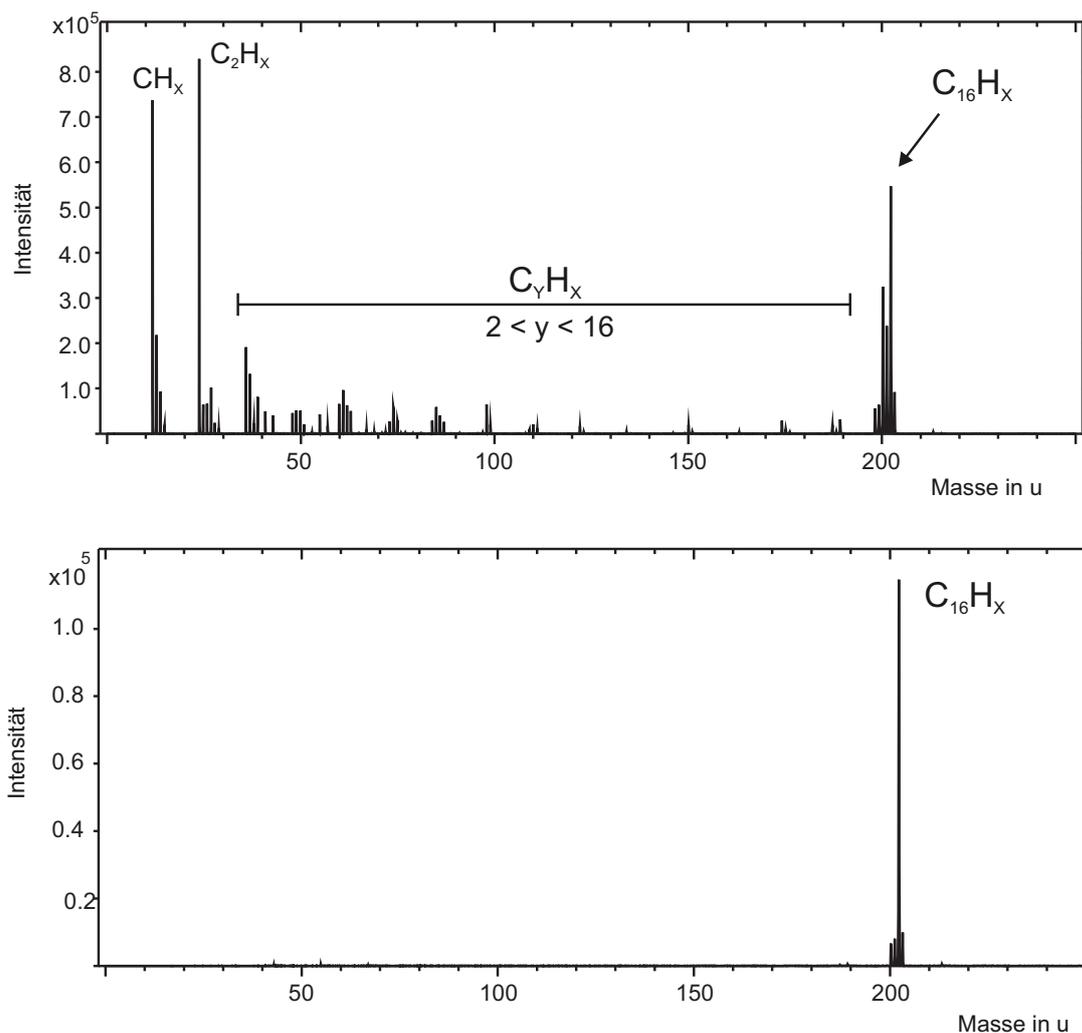


Abbildung 6.25: Massenspektren des Pyrens mit unterschiedlichen Molekül-zu-Fragmentverhältnissen. Oben: $M/F = 0,75$ bei einer Bestrahlungsstärke von $1 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$; unten: $M/F = 84$ bei einer Bestrahlungsstärke von $5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$; $t_p = 100 \text{ ns}$; $\text{PL}(\text{Bi}_3^+)$; $\lambda = 157 \text{ nm}$

Um die Auswirkung unterschiedlicher Werte des Molekül-zu-Fragmentverhältnis auf das Massenspektrum des Pyrens zu verdeutlichen, ist in Abbildung 6.25 exemplarisch ein Spektrum des Pyrens für ein Molekül-zu-Fragmentverhältnis von

$M/F = 0,75$ ($1 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$) und ein Spektrum für $M/F = 84$ ($5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$) bei einer verwendeten Wellenlänge von 157 nm dargestellt. Im oberen Spektrum sind im vorderen Massenbereich übermäßig Fragmentsignale der CH_X - bzw. C_2H_X -Reihe zu erkennen, die in Folge der Fragmentierung bei hohen Bestrahlungsstärken entstehen. Zusätzlich dazu zeigen sich weitere Fragmente der Kohlenstoffreihen C_YH_X mit $2 < Y < 16$ bei einem aber dennoch ausreichenden Molekülsignal im Bereich der Masse 200 u. Bei einer Verringerung der Bestrahlungsstärke zeigt sich im Spektrum ein eindeutiger Rückgang der Fragmentsignale im vorderen Massenbereich sowie der Fragmentsignale C_YH_X mit $2 < Y < 16$. Durch die Unterdrückung der Fragmentierung reduzieren sich die vorhandenen Signale im Spektrum auf das Molekülsignal $C_{16}H_X$.

6.2.3.4 Einfluss der Wellenlänge

Eine Übersicht über die erreichbaren Yields für das Pyrensignal bei einer Wellenlänge von 157 nm bzw. 193 nm bei unterschiedlichen PI-Pulslängen für unterschiedliche Prechopperlead-Einstellungen ist in Abbildung 6.26 gezeigt.

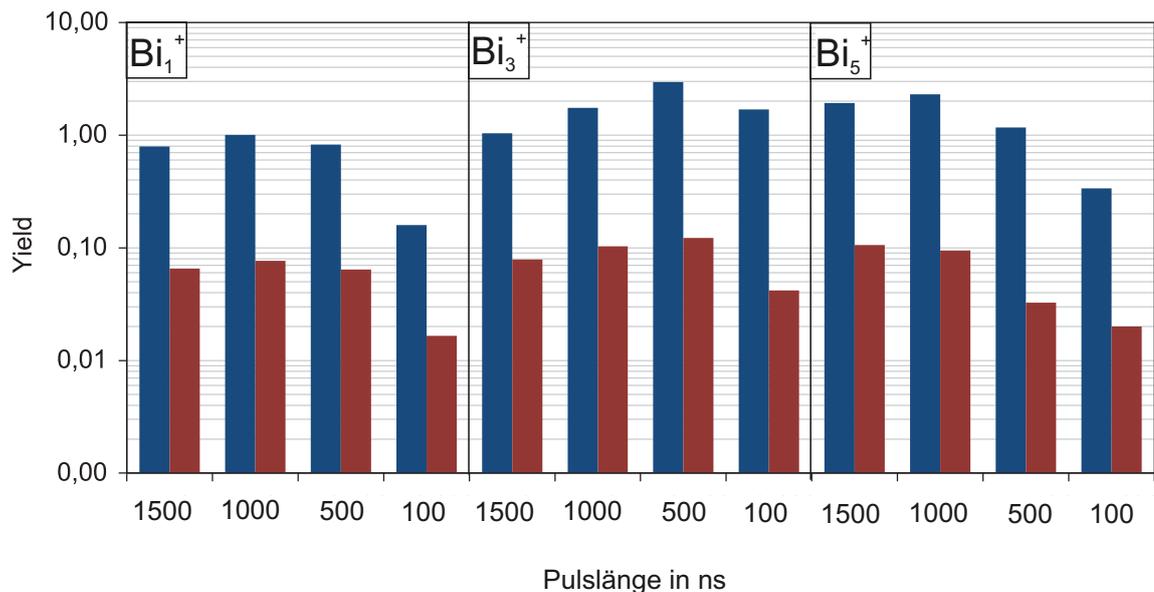


Abbildung 6.26: Yields des Pyrensignals $C_{16}H_X$ bei unterschiedlichen PI-Spezies, Pulslängen und Nachionisierungswellenlängen. Das Extraktionsdelay und die Bestrahlungsstärke wurden so gewählt, dass ein jeweils maximales Signal erreicht wurde. $\lambda = 157 \text{ nm}$ (blau); $\lambda = 193 \text{ nm}$ (rot)

Es zeigt sich für alle Primärionenparameter bei der Verwendung einer Laserwellenlänge von 157 nm im Vergleich zu 193 nm ein um etwa eine Dekade höherer Yield. Diese Yieldsteigerung ist zum einen durch unterschiedliche Ionisierungsprozesse (Ein- bzw. Zweiphotonenprozess) und zum anderen durch unterschiedliche verwendete Fokusgrößen zu erklären. Bei der Verwendung von 157 nm findet die Ionisierung

mittels eines Einphotonenprozesses statt, was aufgrund des hohen Absorptionswirkungsquerschnittes auch bei geringen Bestrahlungsstärken zu einer hohen Ionisierungswahrscheinlichkeit führt. Somit kann auch bei schwächerer Fokussierung eine ausreichende Signalintensität erreicht werden. Ein größerer Fokus ist gleichbedeutend mit einem größeren Ionisierungsvolumen, was zusätzlich zu einer Signalerhöhung führt. Weiterhin ergibt sich bei geringer Bestrahlungsstärke eine Reduzierung der Wahrscheinlichkeit für eine Absorption weiterer Photonen nach der Ionisierung und dadurch einer Minderung der Fragmentierung durch den Ladder-Switching-Effekt. Bei der Verwendung von 193 nm ist aufgrund des Zweiphotonenprozesses für eine ausreichende Signalintensität eine stärkere Fokussierung nötig. Es ergibt sich dadurch für die 157 nm Strahlung im Vergleich zur 193 nm Strahlung eine um etwa das 4-fache größere Fokusfläche.

6.3 Gleichzeitiger Nachweis von Elementen und Molekülen

Im Gegensatz zur resonanten- ist es mittels der nichtresonanten Laser-SNMS möglich, atomare sowie molekulare Teilchen gleichzeitig zu analysieren. Dabei ist es nicht erforderlich, das Lasersystem speziell auf die Energieübergänge der zu untersuchenden Teilchenspezies einzustellen. Dies spielt insbesondere bei komplexen Probensystemen eine wichtige Rolle, die aus mehreren Elementen und unterschiedlichen Molekülsystemen bestehen. Dennoch ist auch bei der nichtresonanten Laser-SNMS für einen optimalen Nachweis von Atomen und Molekülen eine Anpassung des Systems wichtig. Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen der gesputterten Teilchen ist bei kurzen PI-Pulsen eine gleichzeitige Optimierung beider Signale nicht möglich. Eine Erhöhung der PI-Pulslänge führt jedoch zu einer Verbreiterung der Flugzeitverteilungen und somit zur Möglichkeit eines verbesserten gleichzeitigen Nachweises beider Signale.

Abbildung 6.27 zeigt diesen Sachverhalt anhand der auf die jeweiligen Maxima normierten Flugzeitverteilungen von Pyren und Silber bei einer PI-Pulslängen von 100 ns und 1500 ns. Bei einer Pulslänge von 100 ns sind die beiden Verteilungen deutlich voneinander getrennt, so dass nur ein Signal durch das Extraktionsdelay auf ein Optimum der Intensität eingestellt werden kann. Wird eine Optimierung auf das Ag-Signal vorgenommen, kann das Molekülsignal nur mit 13 Prozent der maximal erreichbaren Intensität analysiert werden. Andersherum führt eine Optimierung auf das Molekülsignal zu einer Intensitätsminderung des Ag-Signals um etwa 95 Prozent. Eine Vergrößerung der Pulslänge, beispielsweise auf 1500 ns, führt zu einer Verbreiterung der Flugzeitverteilungen und damit zu einer starken Überlagerung der beiden Kurven. Demnach kann bei einer Delayeinstellung zur Optimierung eines Signals auch für das andere Signal eine hohe Intensität erzielt werden. So ergibt sich bei Op-

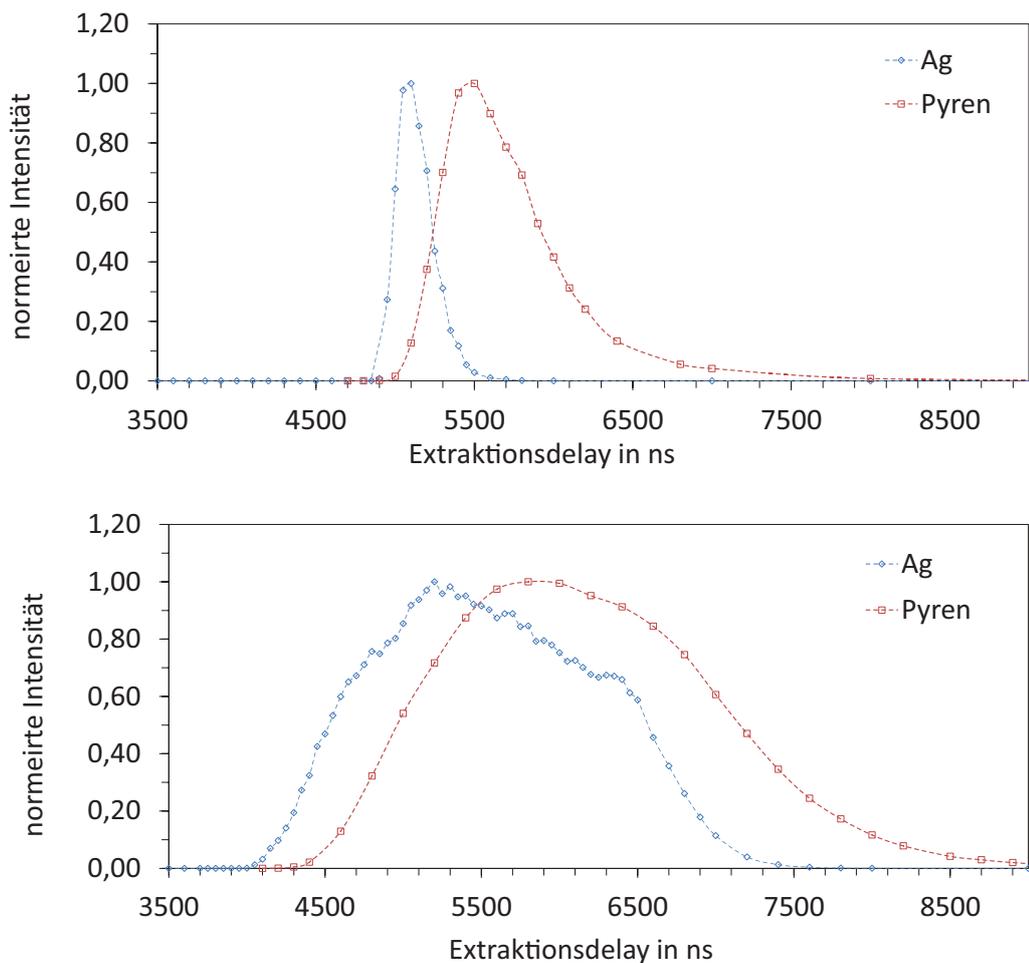


Abbildung 6.27: Überlagerung der jeweils auf das Maximum normierten Flugzeitverteilungen von Silber (Ag) und Pyren ($C_{16}H_{10}$) bei den PI-Pulsängen $t_p = 100$ ns (oben) und $t_p = 1500$ ns (unten). PL(Bi^{3+}); $\lambda = 193$ nm

timierung des Extraktionsdelays auf das Ag-Signal für das Molekülsignal eine Intensität in Höhe von 80 Prozent des Maximalwertes. Andersherum kann bei optimalen Bedingungen zum Molekülnachweis das Ag-Signal ebenfalls mit 80 Prozent der maximal erreichten Intensität nachgewiesen werden. Demnach ist eine Verlängerung der Pulse bei der Laser-SNMS zur gleichzeitigen Untersuchung von molekularen und atomaren Probensubstanzen unabdingbar.

Neben der Optimierung des Molekül- und Elementsignals durch die Wahl der PI-Pulslänge müssen für die Analyse eines Mehrkomponentensystems weitere Faktoren berücksichtigt werden, wie beispielsweise die verwendeten Wellenlängen und Bestrahlungsstärken, aber auch probenspezifische Eigenschaften, wie z.B. die Menge des Materials oder Art der nachzuweisenden Substanz. Ist beispielsweise der Nachweis mehrerer Substanzen mit begrenztem Probenmaterial gefordert, muss das System dahingehend optimiert werden, dass ein gleichzeitiger möglichst effektiver Nachweis der Substanzen erfolgt. Handelt es sich bei dem nachzuweisenden Mate-

rial um Elemente und Moleküle mit größerem Massenunterschied, ist ein Kompromiss aus einem effektiven Nachweis und einer optimalen Intensität beider Signale einzugehen. Ein effektiver Nachweis bei wenig Substanzmenge ist nur durch einen maximalen Yield gegeben, der eher bei kurzen PI-Pulsen erreicht wird. Für einen gleichzeitigen ausreichenden Element- und Molekülnachweis sind jedoch lange Pulse notwendig, die zu einer größeren Zerstörung der Probe und einer Minderung des Yields führen, was gleichbedeutend mit einem Rückgang der Effektivität des Prozesses ist. Desweiteren können auch bestimmte Laserbedingungen den Nachweis von Elementen und Molekülen beeinträchtigen. Bei einer hohen Bestrahlungsstärke kann der Nachionisierungsprozess von Elementen optimiert werden, was aber bei molekularen Substanzen je nach Struktur des Moleküls zu übermäßiger Fragmentierung führen kann. Andererseits führt eine geringe Bestrahlungsstärke zu weniger Fragmenten, aber auch zu einem geringen Elementnachweis. Insgesamt müssen daher bei der Analyse eines komplexen Probensystem die Quellenparameter Pulslänge und PI-Spezies sowie die Laserbedingungen Bestrahlungsstärke und Wellenlänge an das Probensystem und das Ziel der Analyse angepasst werden.

6.4 Nanopartikel und Zellsysteme

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, ist die Bismut-Laser-SNMS ein geeignetes Mittel, um mit hoher Sensitivität Elemente wie beispielsweise Silber und Moleküle wie Pyren mit ausreichender Intensität simultan nachzuweisen. Neben der Identifizierung kleinster Mengen ist jedoch oftmals auch eine Darstellung der Verteilung dieser Substanzen auf der Oberfläche mit einer hohen Ortsauflösung gefragt. Aufgrund der guten Fokussierbarkeit des Primärionenstrahls der Bismutquelle ist dies durch die Aufnahme von so genannten Ionenverteilungsbildern möglich. Dies ist insbesondere für die Charakterisierung kleinster Strukturen in vielen Anwendungsbereichen wichtig. Beispielsweise kommt es in der Chiptechnologie immer mehr zu einer Miniaturisierung verwendeter Bauelemente. Weiterhin finden in unterschiedlichen Bereichen des alltäglichen Lebens nanoskalierte Metallpartikel (Nanopartikel) Anwendung. Insbesondere kommt Silbernanoartikeln hinsichtlich möglicher Auswirkungen auf den menschlichen Organismus eine besondere Bedeutung zu. Deshalb konzentriert sich das folgende Kapitel auf die Identifizierung und Darstellung von Silbernanoartikel in menschlichen Zellsystemen.

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, wirken Silbernanoartikel über die Abgabe von Ag^+ -Ionen antibakteriell. Aufgrund ihrer gegenüber metallischem Silber großen Oberfläche sind dabei geringste Mengen für eine antibakterielle Wirkung ausreichend. Deshalb werden Ag -Nanopartikel in verschiedenen Bereichen zur Vermeidung von bakteriellem Befall (Küche, Medizin, Kosmetik usw.) verwendet. Jedoch ist die Wirkung auf den menschlichen Organismus noch nicht ausreichend untersucht worden. Die

Gefahr bei der Verwendung von *Ag*-Nanopartikeln besteht in der oralen Aufnahme oder der Aufnahme über Haut sowie Lunge und einer möglichen zelltoxischen Wirkung auf menschliche Zellen.

Um mögliche Wirkmechanismen von *Ag*-Nanopartikeln im menschlichen Körper aufzuzeigen, ist ein Analyseverfahren gefordert, welches die Möglichkeit bietet, kleinste Mengen der Partikel nachzuweisen und diese lokal darzustellen.

Wie bereits oben beschrieben, vereint die Bismut-Laser-SNMS eine hohe Nachweisempfindlichkeit bezüglich des Elements Silber mit einer hohen Ortsauflösung, so dass eine Abbildung von Strukturen im Bereich von wenigen 100nm möglich ist. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, auch komplexere organische Moleküle nachzuweisen, so dass das System gut geeignet für den Nachweis von *Ag*-Nanopartikeln in Zellsystemen ist.

In Zusammenarbeit mit dem BfR konnte über ein Makrophagensystem, welches *Ag*-Nanopartikeln ausgesetzt war (s. Kapitel 4.4), die mögliche Aufnahme dieser Partikel über die Lunge nachgeahmt werden. Die *Ag*-Nanopartikel bestehen dabei aus Silber und dem für die Herstellung einer bestimmten Größe der Partikel wichtigen Coating. Als Coating wird häufig ein Peptid bestehend aus einer bestimmten Aminosäuresequenz verwendet. Neben dem Nachweis der Nanopartikel über das Silber ist auch die Identifizierung des Peptidcoatings wichtig. Optimale Bedingungen für den Nachweis von Silber wurden bereits in Kapitel 6.1 behandelt. Untersuchungen von Peptiden mittels der Bismut-Laser-SNMS wurden bisher jedoch noch nicht gezeigt.

Peptide bilden eine gegenüber dem Pyren eher instabile Verbindung, so dass bei der Laser-SNMS eine hohe Fragmentierung zu erwarten ist. Laser-SNMS Untersuchungen mittels *Ga*-Primärionen bestätigten dies, wobei die gebildeten Fragmente dennoch Hinweise auf die im Peptid enthaltenen Aminosäuren geben. Deshalb soll zunächst als Voruntersuchung für den Nachweis von *Ag*-Nanopartikeln in Zellen auf Untersuchungen von einzelnen Aminosäuren und deren Fragmentierungsverhalten eingegangen werden. Die Betrachtung verschiedener Aminosäuren mit unterschiedlichen chemischen Strukturen soll Aufschluss über den Fragmentierungsweg geben, so dass eine Vorhersage über gebildete Fragmente im Vorhinein möglich wird. Die gewonnenen Ergebnisse sollen durch Untersuchungen an Dipeptiden erweitert werden. Da der Nachweis großer komplexer Moleküle ebenfalls wichtig ist, konzentrieren sich weitere Messungen auf das Peptid Gramicidin, welches aus 15 Aminosäuren aufgebaut ist und eine Masse von etwa 1800 u besitzt. Hierbei sollen gängige Fragmentmuster auch für große Peptide herausgearbeitet werden. Zusätzlich soll hier auf den Einfluss unterschiedlicher experimenteller Parameter wie Bismutspezies, Bestrahlungsstärke sowie Extraktionsdelay eingegangen werden.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den Untersuchungen an Silber und den Peptiden folgen grundlegende Messungen zum Nachweis von *Ag*-Nanopartikeln. Hierbei werden zunächst charakteristische Signale der reinen Nanopartikel untersucht. Dabei steht die Identifikation des Silbers als auch des Peptidcoatings im Vordergrund.

6.4.1 Voruntersuchungen an Aminosäuren

Da sich Peptide aus einzelnen Aminosäuren zusammensetzen und eine Identifizierung des gesamten Moleküls in der Laser-SNMS schwierig ist, erfolgt eine Charakterisierung anhand spezifischer Fragmente. Diese sind üblicherweise durch die im Peptid befindlichen Aminosäuren und deren Fragmente bestimmt. Aus Untersuchungen von Aminosäuren mittels der Nachionisierung mit Elektronen ist bekannt, dass diese überwiegend durch eine α -Spaltung fragmentieren. Der Fragmentierungsweg ist dabei auf die meisten Aminosäuren übertragbar. In diesem Kapitel soll der Fragmentierungsmechanismus von Aminosäuren in der Bismut-Laser-SNMS geklärt werden, so dass Vorhersagen über gebildete Fragmente möglich werden. Dazu wurden Aminosäuren verwendet, die als Restgruppe eine Ringstruktur (Trp, Phe, Pro) besitzen oder eine Kohlenwasserstoffkette (Val).

Abbildung 6.28 (oben) zeigt ein typisches Laser-SNMS Spektrum des Tryptophans ($C_{11}H_{12}N_2O_2$), das mit Hilfe des 193nm Lasers bei PL(Bi_3^+)-Einstellungen aufgenommen wurde. Dabei ergeben sich bei Masse 77u ($C_2O_2NH_7$) und 130u (C_9H_8N) zwei intensive Signale, die bei Betrachtung der chemischen Struktur des Moleküls als spezifische Fragmente identifiziert werden können. Diese entstehen durch die Abspaltung des stickstoffhaltigen aromatischen Doppelringsystems und eines zusätzlichen Kohlenstoffs, welcher über eine stabile Doppelbindung an das Ringsystem gekoppelt ist. Aufgrund des delokalisierten π -Elektronensystem entsteht dadurch ein stabiles Fragment. Als Gegenstück dazu ergibt sich ein Fragment, welchem man über die Carboxyl- und die Aminogruppe ebenfalls eine Delokalisierung des Elektronensystems zuordnen kann und das demnach ähnlich stabil sein sollte. Zusätzlich ist im Spektrum ein großer Anteil an unspezifischen Signalen im unteren Massenbereich kleiner 60u erkennbar.

Eine Reduzierung der Bestrahlungsstärke führt zu dem in Abbildung 6.28 (unten) dargestellten Spektrum, bei dem durch Unterdrückung unspezifischer Fragmente nur die spezifischen Signale mit hoher Intensität vorhanden sind. Je nach Bestrahlungsstärke fallen die Intensitäten der beiden spezifischen Signale unterschiedlich aus, was auf unterschiedliche Tendenzen zur Fragmentierung bzw. Ionisierung zurückgeführt werden kann. Geht man davon aus, dass durch den PI-Beschuss zunächst das intakte Molekül desorbiert wird, erfolgt die Bildung der dargestellten Fragmente durch Photofragmentierung. Dabei wird das Molekül zunächst ionisiert und fragmentiert erst in einem weiteren Schritt. Die entstandene Ladung führt zu einem intensiven Ionensignal des aromatischen Restes C_9H_8N . Das Fragment $C_2O_2NH_7$ erhält jedoch zunächst keine Ladung und kann durchaus als neutrales Fragment existieren. Je nach Ionisierbarkeit dieses Fragmentes ergibt sich schließlich eine bestimmte Intensität im Spektrum. Geht man andererseits davon aus, dass das Molekül schon durch die Desorption fragmentiert, führen unterschiedliche Ionisierungswahrscheinlichkeiten der beiden spezifischen Fragmente zu unterschiedlichen Intensitäten im Spektrum. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich für

die Aminosäure Tryptophan eindeutige charakteristische Fragmente ergeben, die Aufschluss über das gesamte Molekül geben.

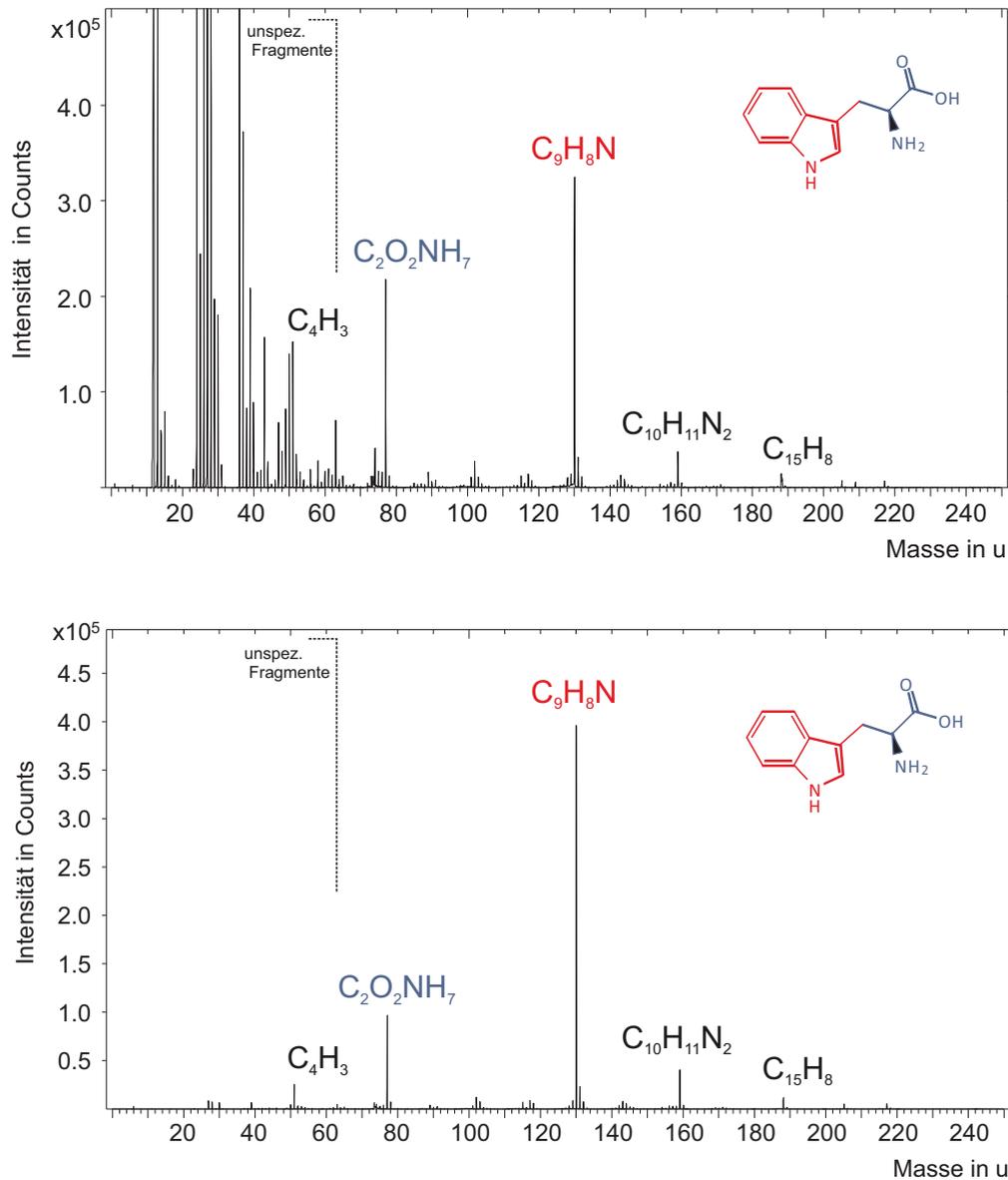


Abbildung 6.28: Laser-SNMS Massenspektren der Aminosäure Tryptophan bei hoher (oben) und reduzierter Bestrahlungsstärke (unten). $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{ nm}$

In Abbildung 6.29 sind Spektren der Aminosäuren Prolin, Valin und Phenylalanin dargestellt. Diese wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Struktur ausgesucht, um die Fragmentierungswege bei der Laser-SNMS darzustellen. Prolin besitzt eine Ringstruktur, aber keine delokalisierten Elektronen, wobei die Aminogruppe in der Ringstruktur zu finden ist.

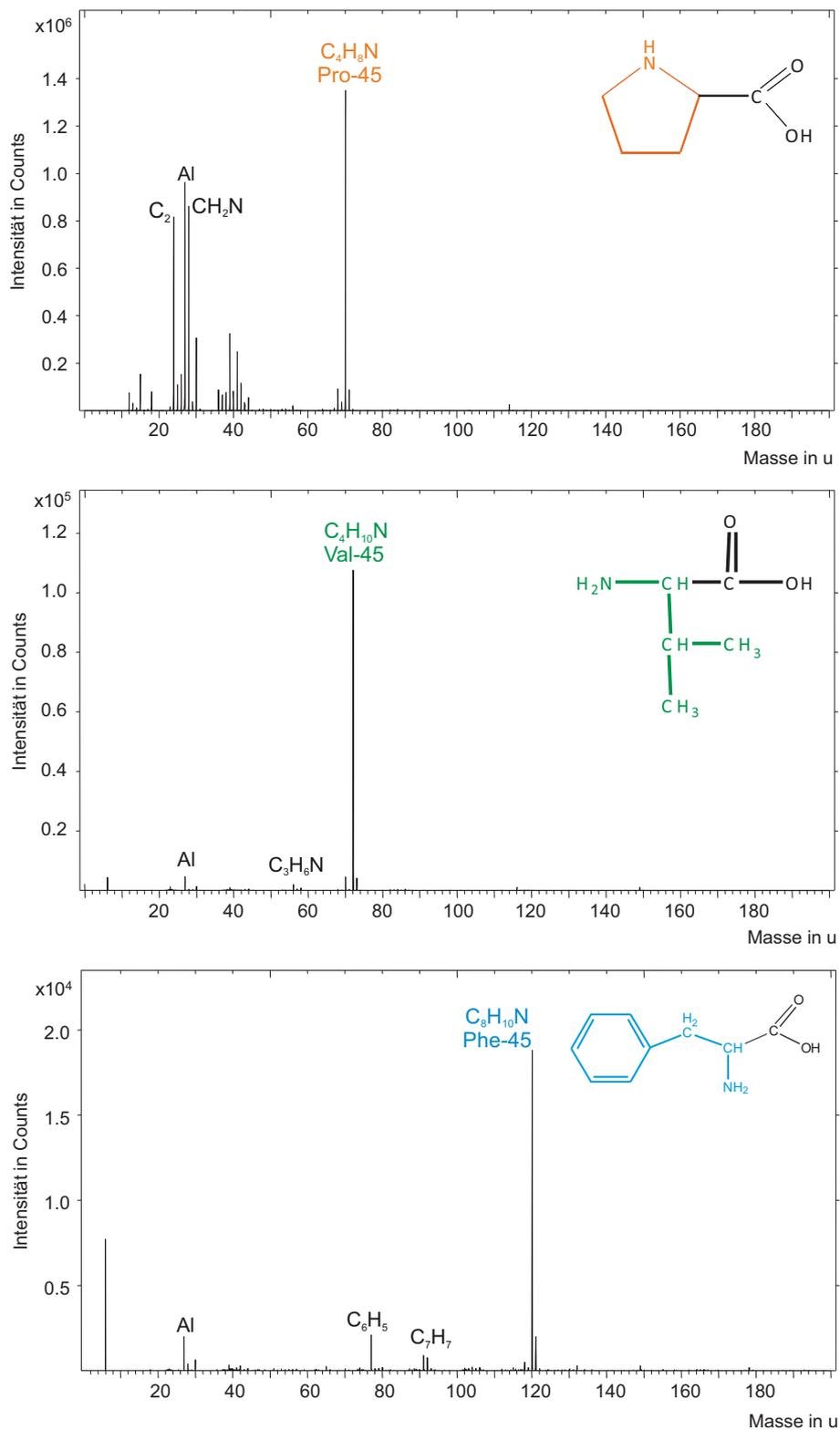


Abbildung 6.29: Laser-SNMS Massenspektren unterschiedlicher Aminosäuren aufgebracht auf einem Aluminiumsubstrat: Prolin (oben), Valin (Mitte), Phenylalanin (unten). $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{nm}$. Dabei sind die Fragmente durch den Namen der Aminosäure abzüglich der Masse des abgespaltenen Fragments gekennzeichnet.

Die Aminosäure Valin dagegen besitzt keine Ringstruktur. Die Restgruppe setzt sich aus einer verzweigten Kohlenwasserstoffkette mit 3 Kohlenstoffatomen zusammen. Phenylalanin zeichnet sich durch ein aromatisches Ringsystem mit delokalisiertem π -Elektronensystem aus.

Aus den Spektren in Abbildung 6.29 ist erkennbar, dass für die drei genannten Aminosäuren ein Spaltungsmechanismus angenommen werden kann, der in allen drei Fällen die Carboxylgruppe vom Molekül trennt. Auch bei der Aminosäure Phenylalanin, die ähnlich dem Tryptophan ein Ringsystem aus delokalisierten π -Elektronen besitzt, wird im Gegensatz zum Tryptophan die Carboxylgruppe abgetrennt. Demnach existiert im Vergleich zum Tryptophan ein unterschiedlicher Spaltungsmechanismus, der zu unterschiedlicher Fragmentbildung führt. Diese unterschiedliche Fragmentbildung ist mittels der Ionisierungsenergie einzelner lokalisierter Elektronen zu erklären. Tabelle 6.2 zeigt einen Auszug der Ionisierungsenergien einzelner Aminosäuren [Campbell u. a., 1992]. Dabei wird zwischen der niedrigsten adiabatischen Ionisierungsenergie des Moleküls und der Energie zur Ionisierung über ein Elektron des freien Elektronenpaares aus der Aminogruppe (freie Elektronenpaar Ionisierungsenergie IP_N) unterschieden. Die geringste Ionisierungsenergie der Ami-

Aminosäure	1. IP in eV	IP_N in eV
Valin	8.7	8.7
Phenylalanin	8.5	8.5
Prolin	8.2	8.2
Tryptophan	7.2	8.7

Tabelle 6.2: Ionisierungsenergien einzelner Aminosäuren aus Campbell u. a. [1992]. Unterschieden wird hierbei zwischen der geringsten adiabatischen Ionisierungsenergie IP und der Energie zum Entfernen eines Elektrons aus der Aminogruppe IP_N .

nosäuren Valin, Phenylalanin und Prolin entspricht jeweils der Ionisierungsenergie eines Elektrons aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Aminogruppe, so dass hier die Ionisierung bevorzugt in der Aminogruppe stattfindet. Hingegen zeigt sich bei der Betrachtung des Tryptophans, dass die geringste Ionisierungsenergie nicht durch die IP_N gegeben ist, sondern durch die adiabatische Ionisierungsenergie IP . Dies führt beim Tryptophan zu einer Ionisierung durch das Entfernen eines Elektrons aus der aromatischen Gruppe. Durch die unterschiedlichen lokal entstandenen positiven Ladungen erfolgt ein unterschiedlicher Spaltungsmechanismus trotz der ähnlichen chemischen Strukturen von Tryptophan und Phenylalanin. Dabei zeigt sich die in Kapitel 4.3.1 dargestellte α -Spaltung als hauptsächlicher Fragmentierungsmechanismus, wobei sich der Startpunkt der Reaktion aufgrund der unterschiedlich lokalisierten Ladung beim Tryptophan und dem Phenylalanin unterscheidet (s. Abb. 6.30).

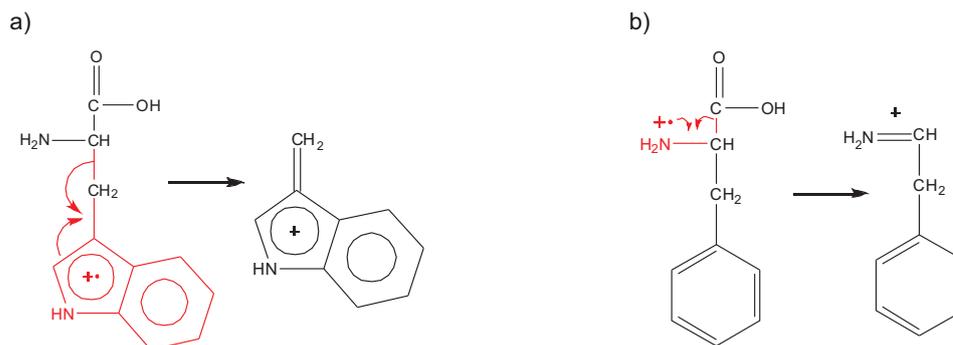


Abbildung 6.30: Darstellung des α -Spaltungsmechanismus für a) Tryptophan und b) Phenylalanin. Aufgrund unterschiedlicher Ionisierungspotentiale sind die positiven Ladungen beim Tryptophan im aromatischen Teil und beim Phenylalanin an der Aminogruppe zu finden.

Die Betrachtung der unterschiedlichen Ionisierungsenergien ermöglicht es, eine Voraussage zum Fragmentierungsweg einzelner Aminosäuren zu machen, so dass auch mehrere Aminosäuren aufgrund ihrer bekannten Struktur in einem Gemisch eindeutig identifiziert werden können.

Abbildung 6.31 zeigt ein Massenspektrum einer Lösung aus Prolin, Valin und Tryptophan. Auch hier sind die oben genannten charakteristischen Fragmente der einzelnen Aminosäuren im Spektrum identifizierbar und bilden die intensivsten Molekülsignale (vgl. Abb. 6.28 für Tryptophan und Abb. 6.29 (oben) bzw. (Mitte) für Prolin bzw. Valin).

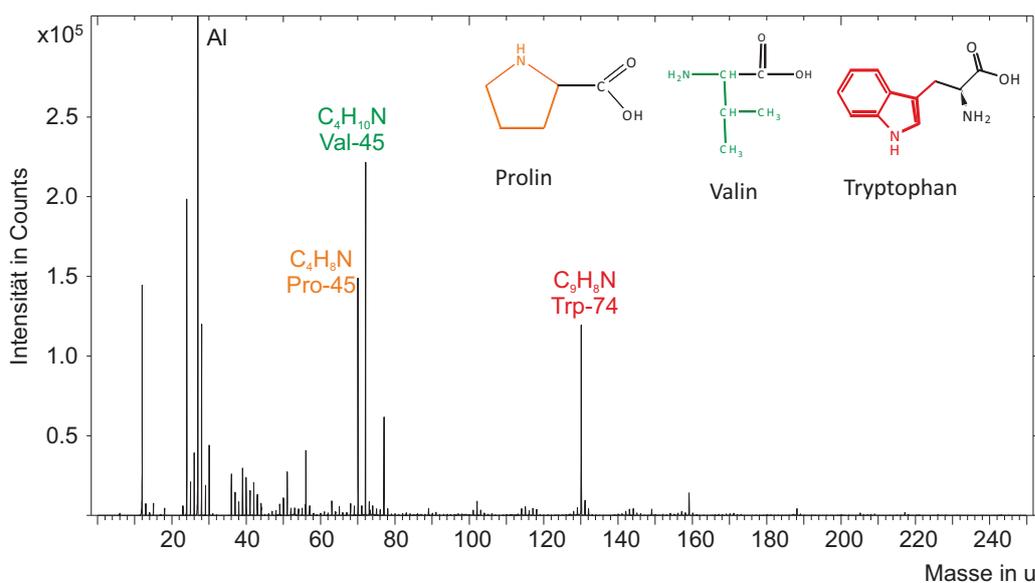


Abbildung 6.31: Laser-SNMS Massenspektrum einer Lösung aus Prolin, Valin und Tryptophan aufgebracht auf einem Aluminiumsubstrat. $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193 \text{ nm}$

Da das Coating der Nanopartikel aus Peptiden besteht, soll anhand eines einfachen Dipeptides auch hier der Fragmentierungsweg erläutert werden. Abbildung 6.32 zeigt ein Spektrum des Dipeptides Phenylalanin-Prolin. Es ergeben sich durch Fragmentierungsreaktionen überwiegend die Fragmente, die bei den Untersuchungen der einzelnen Aminosäuren bereits identifiziert wurden. Durch eine lokalisierte Ladungen werden Spaltungsreaktionen eingeleitet, die zu den dargestellten charakteristischen Fragmenten führen. Es entstehen eindeutige Signale der Restgruppen der einzelnen Aminosäuren, die Aufschluss über das gesamte Peptid geben.

Durch alleinige Betrachtung der entstandenen Signale ist allerdings eine Unterscheidung zwischen Peptid und einer Mischlösung entsprechender Aminosäuren nicht möglich. Eine zusätzliche Betrachtung der Intensitätsverhältnisse der charakteristischen Signale ist hierfür notwendig. Im Fall des Phe-Pro werden die Fragmente in einem bestimmten Verhältnis gebildet, was als eine Art Fingerprint zur eindeutigen Identifizierung genutzt werden kann. Da sich dieses Kapitel nur auf mögliche Fragmentierungsreaktionen von Aminosäuren und kleinen Peptiden konzentriert, soll hier auf diesen Sachverhalt nicht genauer eingegangen werden.

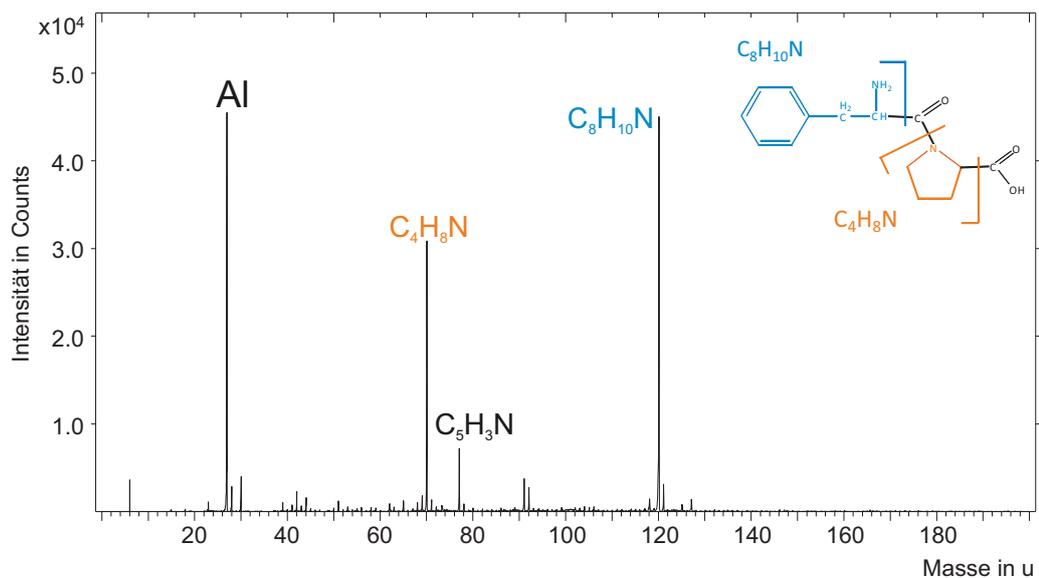


Abbildung 6.32: Laser-SNMS Massenspektrum des Dipeptides Phe-Pro aufgebracht auf einem Aluminiumsubstrat. $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193 \text{ nm}$

6.4.2 Voruntersuchungen an Gramicidin

Da die Peptidcoatings der Nanopartikel oft komplexer Natur sind, ist eine Untersuchung großer Peptide wie des Gramicidins wichtig, um auch hier das bei kleinen Peptiden auftretende Fragmentierungsmuster zu bestätigen. Das Gramicidin setzt sich, wie schon in Kapitel 4.3.3 dargestellt, aus unterschiedlichen den Aminosäuren Glycin, Alanin, Leucin, Valin, Tryptophan, Tyrosin und Phenylalanin zusammen.

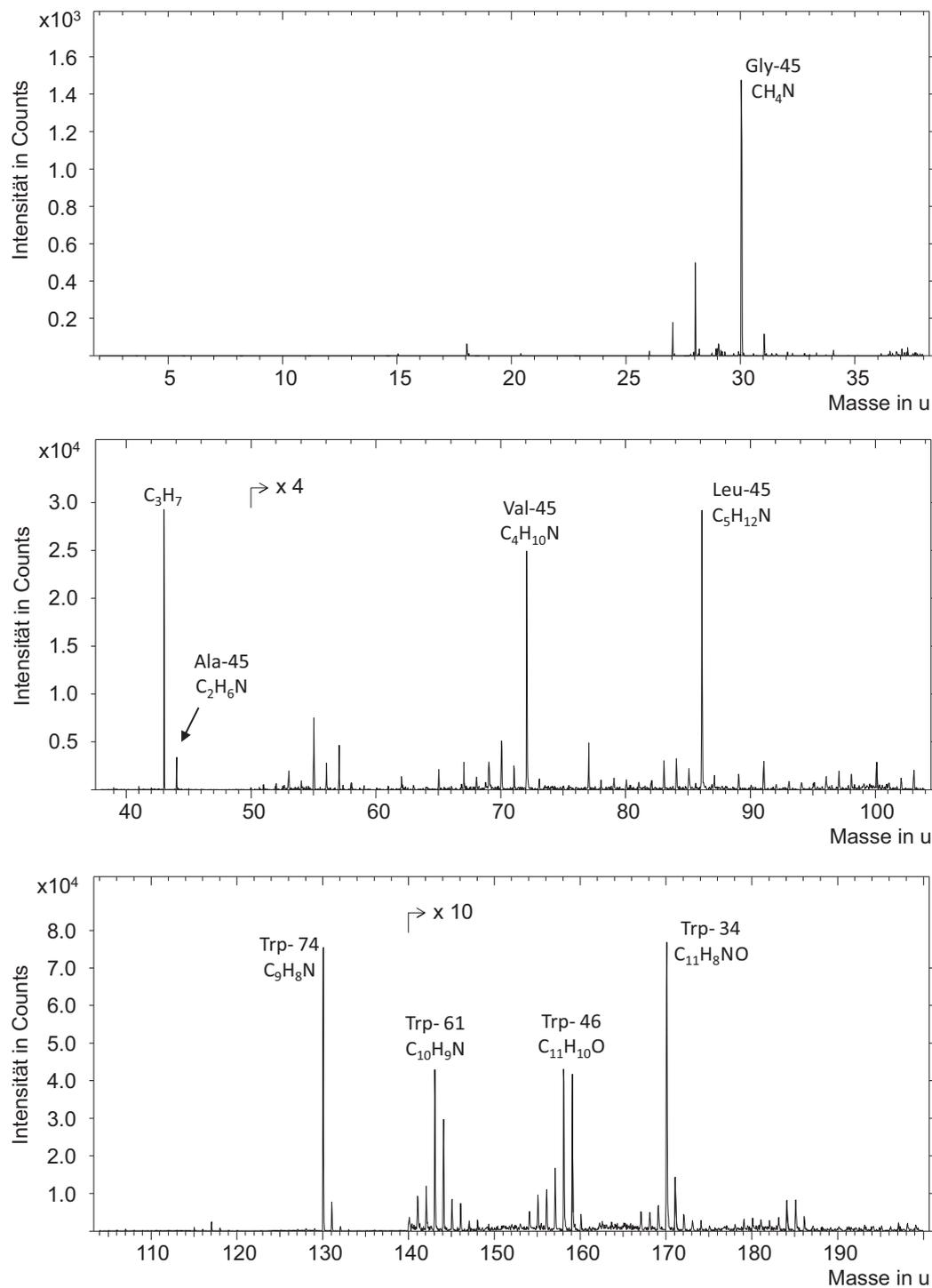


Abbildung 6.33: Laser-SNMS Spektrum des Gramicidins. $t_p = 100\text{ ns}$; $\text{PL}(\text{Bi}_3^+)$; $\lambda = 157\text{ nm}$. Dargestellt sind die Fragmente, die den im Gramicidin enthaltenen Aminosäuren zugeordnet werden können.

Bei dem hier untersuchten Gramicidin handelt es sich um das spezielle Gramicidin D, eine Mischung der Gramicidine A, B und C. Es hat keine einheitliche Masse, vielmehr liegen die molaren Massen je nach Zusammensetzung zwischen 1873 g/mol (Grami-

cidin C mit $R_1 = \text{Leu}$, $R_2 = \text{Tyr}$) und 1896 g/mol (Gramicidin A mit $R_1 = \text{Leu}$, $R_2 = \text{Trp}$). Einige der genannten Aminosäuren sind häufiger vertreten als andere. Beispielsweise tritt das Tryptophan, welches in der Grundstruktur des Gramicidins dreimal enthalten ist, viel häufiger auf als das Phenylalanin und sollte im Spektrum dementsprechend intensivere Peaks bilden.

Abbildung 6.33 zeigt ein Laser-SNMS Massenspektrum des Gramicidins unter Verwendung der 157 nm Strahlung. Im Spektrum zeigen sich charakteristische Peaks, die den einzelnen Aminosäuren des Peptids entsprechen. Das Tryptophan beispielsweise erzeugt ein intensives Fragmentensignal bei Masse 130 u, das Leucin bei Masse 86 u und das Valin bei Masse 72 u. Demnach ergeben sich beim Gramicidin Fragmentierungsreaktionen, die auch bei einzelnen Aminosäuren stattfinden. Dabei fungieren überwiegend der Stickstoff innerhalb der Peptidkette sowie der aromatische Teil des Tryptophans als mögliche chromophore Gruppen, durch die die oben besprochenen α -Spaltungen eingeleitet werden. Die dominierenden Peaks bilden demnach die spezifischen Fragmente des Peptids. Ähnlich wie beim Dipeptid ist eine eindeutige Identifizierung des Gramicidins über die alleinige Betrachtung der auftretenden Fragmentensignale nicht möglich. Vielmehr müssen die Intensitätsverhältnisse mit einbezogen werden, um Rückschlüsse auf das Gramicidin ziehen zu können. Dazu könnte auch das statistische Verfahren der Hauptkomponentenanalyse⁷ angewendet werden, mit dem Substanzen einer bestimmten Struktur eindeutig identifizierbar sind. Peptide, die sich nur wenig in ihrem Aufbau unterscheiden und im Spektrum ein ähnliches Fragmentierungsmuster mit jedoch unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen zeigen, können dadurch unterschieden werden. Eine weitere Möglichkeit bestünde in der Verwendung des Verfahrens der *G-SIMS*⁸, welches in der SIMS zur Identifizierung unterschiedlicher Substanzen mit ähnlichen Fragmentierungsmustern eingesetzt wird. Dieses Prinzip könnte ebenfalls in der Laser-SNMS angewendet werden.

6.4.2.1 Gramicidin in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke

Bei der Untersuchung großer Peptide ist eine Anpassung einzelner experimenteller Parameter wie die verwendete Bismutspezies, das Extraktionsdelay und die Bestrahlungsstärke wichtig, was im Folgenden betrachtet werden soll.

Abbildung 6.34 zeigt die Signalintensitäten einiger Fragmente des Gramicidins in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke, normiert auf das jeweilige Maximum. Die Angabe eines Molekül-zu-Fragmentverhältnisses ist hierbei nicht möglich, da das gesamte Molekül nicht nachweisbar ist. Mit steigender Bestrahlungsstärke erfolgt ein Anstieg der Intensität der charakteristischen Fragmente des Peptids. Es zeigt sich ein Sättigungsverhalten, welches für das Fragment des Tryptophans (Trp-74) am stärksten ausgeprägt ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Tryptophan bei einer

⁷ Principle-Component-Analysis, PCA

⁸ Gentle-SIMS

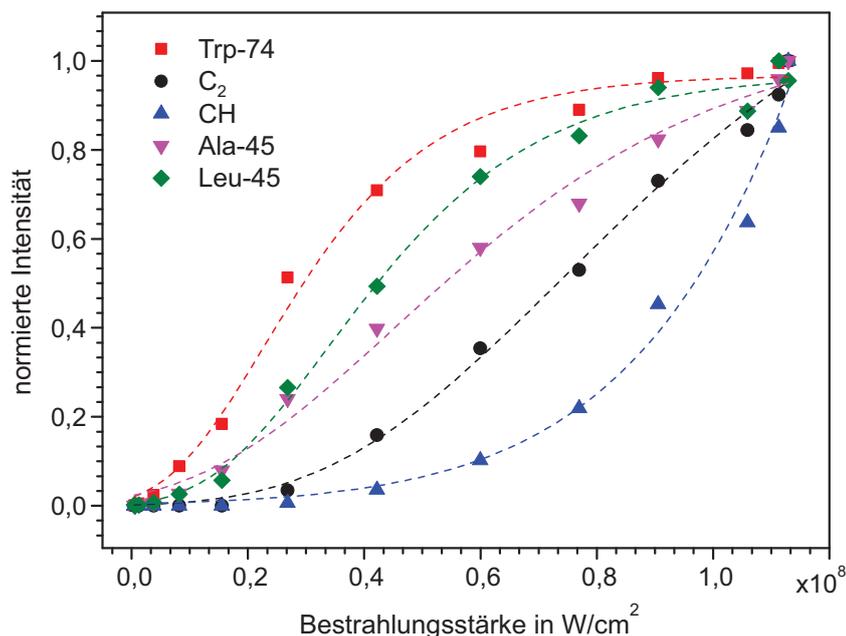


Abbildung 6.34: Intensitäten einiger charakteristischer (Trp-74, Ala-45, Leu-45) und uncharakteristischer (CH, C₂) Fragmente des Gramacidins in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke. PL(Bi_3^+); $t_p = 30$ ns; $\lambda = 157$ nm

Nachionisierungswellenlänge von 157 nm über einen Einphotonenprozess ionisiert werden kann (vgl. Tabelle 6.2). Die Fragmente des Alanins und des Leucins besitzen dagegen eine höhere Ionisierungsenergie, so dass eine Ionisierung nur durch einen Zweiphotonenprozess stattfinden kann. Kleine uncharakteristische Fragmente wie das CH bzw. das C₂ zeigen kein Sättigungsverhalten, da kleine Fragmente durch den Ladder-Switching-Effekt durch größere Moleküle mehrfach gebildet werden können, so dass dadurch die Intensität mit der Bestrahlungsstärke unvermindert ansteigt. Da eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke nicht zu einem Verlust der charakteristischen Signale führt, ist eine möglichst hohe Bestrahlungsstärke zu wählen, was bei einem zusätzlichen Nachweis von Silber von Vorteil ist.

6.4.2.2 Gramacidin in Abhängigkeit des Extraktionsdelays

Bei dem Peptid Gramacidin zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Intensität der Fragmentsignale vom Extraktionsdelay. Abbildung 6.35 verdeutlicht diesen Sachverhalt anhand von Ausschnitten zweier überlagerter Gramacidin Spektren, die bei unterschiedlichen Extraktionsdelays aufgenommen wurden. Das orangefarbene Spektrum entspricht der Aufnahme bei einem Delay von 4500 ns, in grün ist das Spektrum bei einem Delay von 4950 ns dargestellt. Dabei zeigt sich bei kürzeren Delayzeiten eine erhöhte Intensität für Signale bei kleineren Massen (Masse 30 u und 44 u)

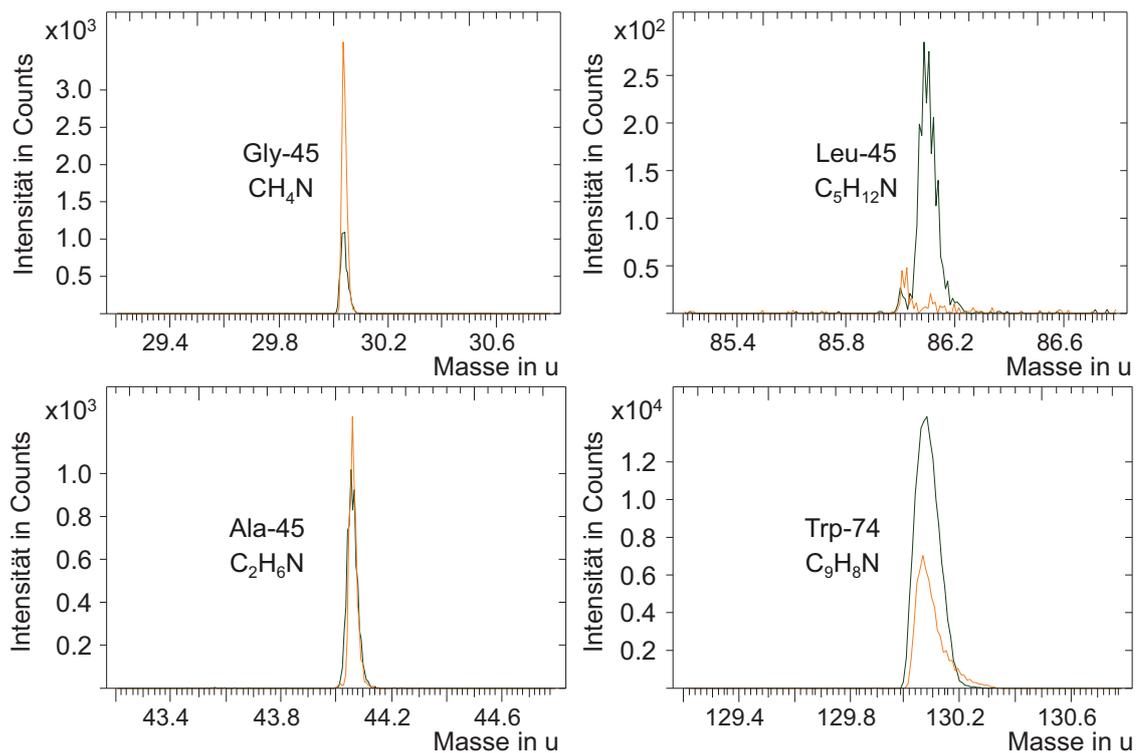


Abbildung 6.35: Überlagerung zweier Laser-SNMS Massenspektren des Gramicidins D bei den unterschiedlichen Extraktionsdelays ED = 4500 ns (orange) und ED = 4950 ns (grün). Das orangefarbene Spektrum zeigt eine Dominanz bei kleineren Massen, das grüne bei größeren Massen. $\text{PL}(\text{Bi}_3^+)$; $t_p = 30\text{ ns}$; $\lambda = 157\text{ nm}$

und bei längeren Delayzeiten eine erhöhte Signalintensität bei größeren Massen (Masse 86 u und 130 u). Die starke Abhängigkeit der Signale vom Extraktionsdelay deutet wie im Fall des Pyrens auf unterschiedliche Bildungswege der Fragmente hin. Da sich dieses Kapitel auf den Nachweis und die Charakterisierung der Gramicidinfragmente konzentriert, wird dieser Sachverhalt hier nicht weiter betrachtet.

6.4.2.3 Fragmentyields des Gramicidins in Abhängigkeit der Primärionenspezies

Um den Einfluss von monoatomaren und polyatomaren Primärionen auf die Gramicidinsignale zu untersuchen, werden im Folgenden die erreichbaren Yields für die unterschiedlichen charakteristischen Fragmente diskutiert. Dabei wurden unter den gleichen Nachionisierungsbedingungen Spektren mittels Bi_1^+ -, Bi_3^+ - und Bi_5^+ -Primärionen aufgenommen. Um eine vollständige Separierung der einzelnen PI-Spezies zu erreichen und im HC-Modus eine nicht zu hohe Belastung der Probe zu generieren, wurde im HC-Modus eine Pulslänge von 30 ns gewählt. Da wie zuvor erwähnt kein einheitliches Extraktionsdelay gewählt werden kann, bei dem alle Fragmente optimal detektiert werden können, wird das Extraktionsdelay auf den Nach-

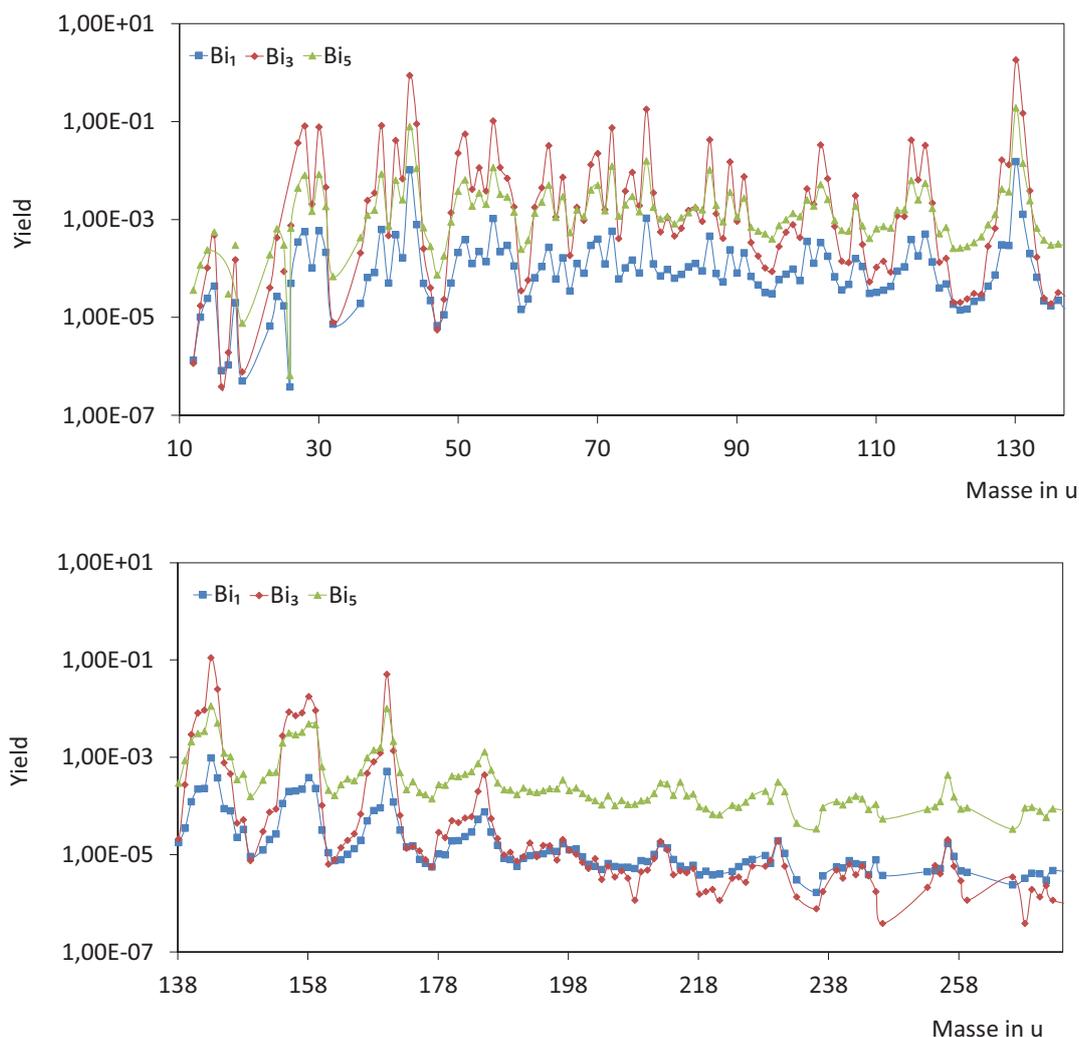


Abbildung 6.36: Auftragung der erreichbaren Yields aller Signale des Gramicidins bei der Verwendung von $PL(Bi_1^+)$ -, $PL(Bi_3^+)$ -, $PL(Bi_5^+)$ -Massenfiltereinstellungen. $t_p = 30$ ns; $\lambda = 157$ nm

weis des dominanten C_9H_8N -Fragments eingestellt. Da aufgrund des unterschiedlichen Stroms der einzelnen Bismutspezies keine direkte Vergleichbarkeit des Massenspektrums gegeben ist, ist in Abbildung 6.36 statt der Intensität der Yield jedes Fragments bei der Verwendung von Bi_1^+ -, Bi_3^+ - bzw. Bi_5^+ -Primärionen aufgetragen. Es zeigt sich, dass bei nahezu allen Fragmenten der geringste Yield durch monoatomaren Beschuss mit Bi_1^+ -Ionen erreicht wird. Dagegen ergibt sich eine eindeutige Yieldsteigerung durch die polyatomaren Primärionen Bi_3^+ und Bi_5^+ . Dabei fällt auf, dass etwa bis Masse 180 u die Verwendung von Bi_3^+ -Ionen gegenüber Bi_5^+ -Ionen zu einem höheren Yield führt. Im Massenbereich oberhalb von 180 u zeigt sich jedoch ein höherer Yield bei der Verwendung von Bi_5^+ -Ionen. Demnach werden durch die Verwendung von Bi_5^+ -Ionen verstärkt größere Fragmente des Gramicidins gesputtert, die durch die Photofragmentierung auch zu Teilchen über 180 u zerfallen können, damit aber in den Kanälen im Massenbereich bis 180 u fehlen.

Eine genaue Betrachtung der Yields einzelner charakteristischer Fragmente des Gramacidins ist in Abbildung 6.37 gegeben. Dabei konzentriert sich die Betrachtung auf die bereits im Spektrum gezeigten Fragmente aus den einzelnen im Gramacidin enthaltenen Aminosäuren Glycin, Alanin, Valin, Leucin und Tryptophan.

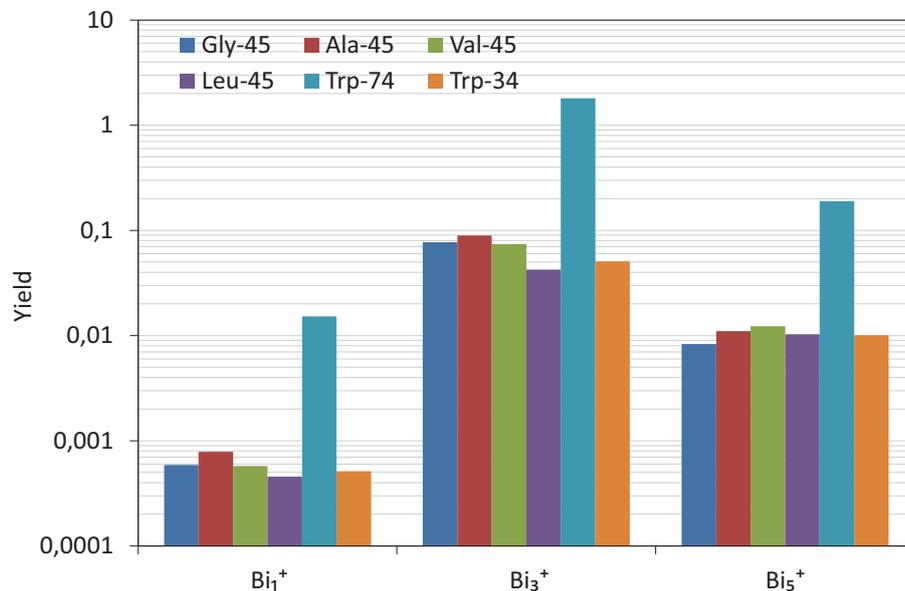


Abbildung 6.37: Yields einiger charakteristischer Gramacidinfragmente bei $PL(Bi_1^+)$ -, $PL(Bi_3^+)$ - und $PL(Bi_5^+)$ -Einstellungen. $t_p = 30\text{ ns}$; $\lambda = 157\text{ nm}$

Betrachtet man zunächst die einzelnen Fragmentyields zeigt sich die Dominanz des Tryptophanfragments (Try-74) gegenüber den anderen Fragmenten. Dies lässt sich durch den Einphotonenprozess erklären, durch den bei einer Nachionisierungswellenlänge von 157 nm das Tryptophan über Herausschlagen eines Elektrons aus dem aromatischen Teil ionisiert werden kann. Dieser Prozess ist gegenüber einem Zweiphotonenprozess aufgrund des erhöhten Absorptionsquerschnitts begünstigt und führt zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit das Molekül zu ionisieren. Wie aus Tabelle 6.2 zu entnehmen ist, ergibt sich für alle anderen Aminosäuren ein Multiphotonenprozess für die Ionisierung. Desweiteren ist das System über das Extraktionsdelay auf die Masse des Try-74 optimiert, so dass dadurch zusätzlich eine Erhöhung des Signals stattfindet.

PI	Gly-45	Ala-45	Val-45	Leu-45	Try-74	Try-31
Bi_3^+ / Bi_1^+	131,11	113,73	129,21	93,02	118,80	98,83
Bi_5^+ / Bi_1^+	14,11	14,00	21,30	22,59	12,49	19,59
Bi_5^+ / Bi_3^+	0,11	0,12	0,16	0,24	0,11	0,20

Tabelle 6.3: Verhältnisse der Yields für verschiedene charakteristische Gramacidinsignale bei der Verwendung unterschiedlicher PI-Arten. $t_p = 30\text{ ns}$; $\lambda = 157\text{ nm}$

Betrachtet man den Einfluss unterschiedlicher Primärionen, zeigt sich eine Yieldsteigerung von monoatomaren zu polyatomaren Beschussteilchen, wobei beim Tryptophan eine Steigerung von Bi_1^+ zu Bi_5^+ von über einer Dekade und von Bi_1^+ zu Bi_3^+ sogar von über 2 Dekaden stattfindet. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung anderer Signale des Gramicidins, wobei die Yields gegenüber dem Tryptophan geringer ausfallen. In Tabelle 6.3 sind für die verschiedenen Signale die Verhältnisse der Yields bei unterschiedlichen Primärionenarten zusammengefasst.

6.4.3 Untersuchungen an Silbernanopartikeln in Lösung

Da eine gefriergebrochene hydrierte Zellprobe mit Ag-Nanopartikeln ein hochkomplexes Probensystem darstellt, sollen zunächst die Laser-SNMS-Signale der reinen Nanopartikel herausgearbeitet werden. Die daraus gewonnenen Kenntnisse sollen auf die Identifizierung der Partikel in den Zellen (Makrophagen) angewendet werden.

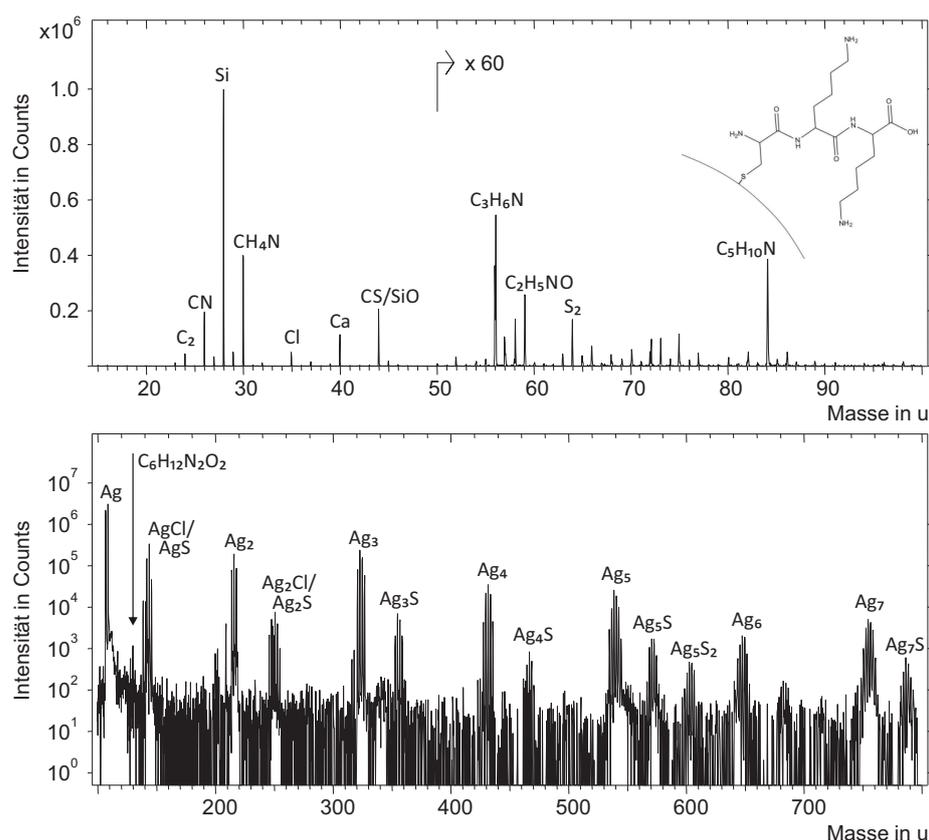


Abbildung 6.38: Laser-SNMS Massenspektrum einer reinen Ag-Nanopartikellösung. Als Stabilisator der Partikel wurde ein Peptid bestehend aus $(\text{Lys-Lys-Cys})_2$ verwendet. Ab Masse 50 u sind die Intensitäten um das 60-fache verstärkt dargestellt. $t_p = 100 \text{ ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193 \text{ nm}$

Die Untersuchung der Ag-Nanopartikel erfolgte in Zusammenarbeit mit A. Pelster im Rahmen seiner Diplomarbeit an einer vom BfR zur Verfügung gestellten Nanopartikellösung, die durch eine Tropfenpräparation auf Siliziumwafer aufgebracht und unter flüssigem Propan kryofixiert wurde. Aufgrund der sehr starken Bindung zwischen dem Silber und dem Schwefel des Peptidcoatings ist neben dem Ag- ein starkes AgS-Signal zu erwarten. Weitere vom Peptidcoating stammende Fragmente sollten ebenfalls detektierbar sein. Abbildung 6.38 zeigt ein Laser-SNMS Spektrum der auf einen reinen Siliziumwafer aufgetragenen Ag-Nanopartikellösung. Das Spektrum ist im vorderen Bereich durch das Substratsignal (*Si*) und Signale kleinerer Kohlenstoffverbindungen (C_2 , CN , CH_4N) dominiert. Die kleinen kohlenstoffhaltigen Fragmente sind für das Peptid unspezifische Signale, da diese auch bei der Untersuchungen von Zellen ohne Nanopartikel erzeugt werden. Das *Cl*- und das *Ca*-Signal stammen aus der Nährlösung und geben keinerlei Auskunft über die Nanopartikel. Bei Massen über 50u zeigen sich größere molekulare Verbindungen (C_3H_6N , C_2H_5NO , $C_5H_{10}N$, $C_6H_{12}N_2O_2$). Bei der Betrachtung der chemischen Struktur des Peptids auf der Ag-Nanopartikeloberfläche und der dazugehörigen Aminosäuren Lysin und Cystein (s. Abb. 6.39) zeigt sich, dass diese Signale charakteristisch für das Peptidcoating sind. Das $C_6H_{12}N_2O_2$ -Fragment stammt dabei aus dem Lysin, das $C_5H_{10}N$ -Fragment aus seiner Kohlenwasserstoffkette. Kleinere Fragmente wie das C_2H_5NO ergeben sich zum einen aus dem mittleren Teil des Peptids oder aber aus dem Cystein. Schwefelhaltige Signale wie das *CS*-Signal können zwar dem Cystein zugeordnet werden, aufgrund der geringen Massenauflösung ist dieses Signal jedoch nicht eindeutig von der oxidierten Form des Siliziums (*SiO*) zu trennen.

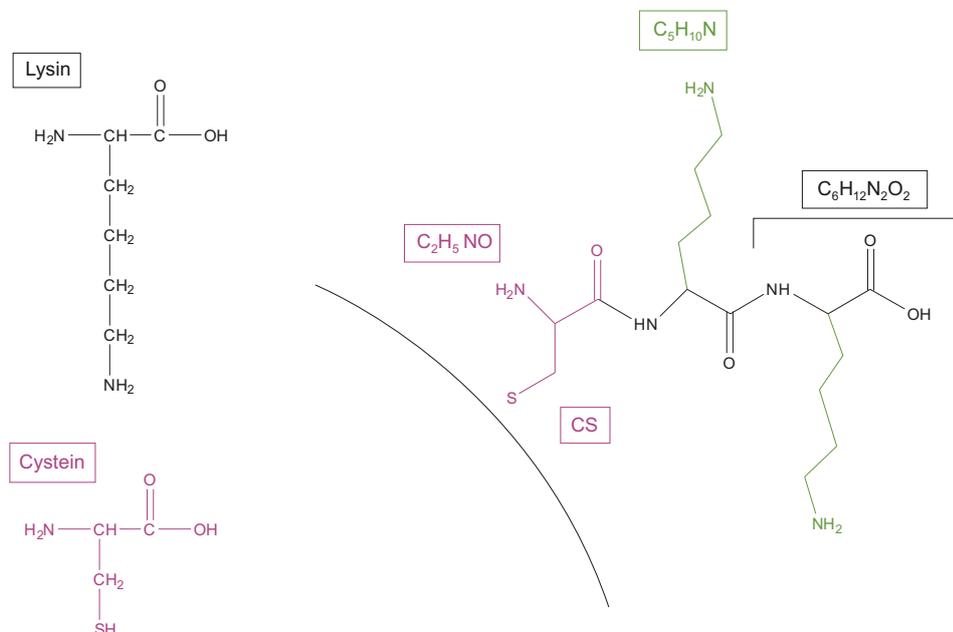


Abbildung 6.39: Chemische Struktur der Aminosäuren Lysin, Cystein und des Peptids (Lys-Lys-Cys), welches an die Oberfläche der Ag-Nanopartikel angebunden ist.

Im Massenbereich oberhalb von 100u zeigt sich eine Dominanz der reinen Ag- und Ag-Clustersignale. Dabei sind Clustersignale bis zu Ag_7 noch detektierbar. Zusätzlich ergeben sich Signale von Silberschwefelverbindungen der Form Ag_xS_y bis hin zu Ag_7S um Masse 790u.

Insgesamt können die Ag-Nanopartikel durch das hohe Ag-Signal sowie die Silberschwefelverbindungen eindeutig identifiziert werden. Durch zusätzliche Molekülfragmente können Aussagen über das Coating gemacht werden. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Signale des Coatings allein und ohne Berücksichtigung der Silberschwefelverbindung nur mit geringer Intensität detektierbar sind und somit überwiegend die Silber- und SnS -Verbindungen Aufschluss über die Partikel geben.

6.4.4 Untersuchungen an mit Silbernanopartikeln behandelten Makrophagen

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse von Makrophagen, die bei ihrer Kultivierung Ag-Nanopartikeln ausgesetzt waren, vorgestellt werden. Die Makrophagen wurden vom BfR bereitgestellt, die massenspektrometrischen Untersuchungen in Zusammenarbeit mit A. Pelster im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt.

Es soll zunächst auf die verwendeten experimentellen Randbedingungen für die Untersuchung eingegangen werden. Desweiteren werden Signale zur Identifizierung der Zellen in der Laser-SNMS definiert. Durch eine 3D-Analyse der Makrophagen sollen außerdem die Nanopartikel innerhalb der Zelle identifiziert und deren Verteilung dargestellt werden.

6.4.4.1 Experimentelle Randbedingungen für die Analyse von hydratisiert gefrorenen Makrophagen

Da es sich bei dem zu untersuchenden Makrophagensystem um komplexe hydratisierte Substanzen handelt, müssen für die Untersuchung eines solchen Systems einige experimentelle Analysebedingungen festgelegt werden. Insbesondere bei hydratisierten Probensystemen ist überwiegend die Proben temperatur ausschlaggebend für ein intensives Zellsignal. Dabei muss die Temperatur so gewählt werden, dass einerseits keine Überlagerung der Probe durch gefrorenes Wasser stattfindet und andererseits bei höheren Temperaturen kein Gefriertrocknungsprozess einsetzt. Untersuchungen bestimmter Zellsignale bei unterschiedlichen Proben temperaturen wurden von [Kriegeskotte, 2010] durchgeführt und ergaben einen optimalen Temperaturbereich von -115°C bis -110°C .

Für die massenspektrometrischen Analysen wurden $PL(Bi_3^+)$ -Einstellungen und eine Pulslänge von 500ns gewählt, da hierfür in den Untersuchungen an molekularen

Proben der höchste Yield erreicht werden konnte (vgl. Kapitel 6.2.3.2). Da der Fokus auf dem Nachweis der Ag-Nanopartikel liegt und die Peptidsignale des Gramacidins (nach Abb. 6.34) für steigende Bestrahlungsstärken keine Abnahme zeigen, wird im Bestrahlungsstärkenbereich des gesättigten Ag-Signals bei einer Nachionisierungswellenlänge von 157 nm gemessen.

6.4.4.2 Charakteristische Signale biologischer Zellen

Neben den Signalen der Nanopartikel sind zur Darstellung der Zellen spezifische charakteristische Signale der Zellsubstanz wichtig. Die hier verwendeten eukaryotischen Zellen sind durch die außen liegende Zellmembran begrenzt, die aus einer Lipiddoppelschicht besteht, aus der sich bestimmte molekulare Signale zur Charakterisierung der Zelle ergeben. Innerhalb der Zelle befindet sich das Zellplasma, welches zum großen Teil aus Wasser, Proteinen und ionischen Verbindungen besteht. Weiterhin existieren im Zellplasma der Zellkern und weitere durch Membranen umgebene Organellen. Eine Übersicht molekularer Verbindungen, aus denen sich die Zelle zusammensetzt, und deren prozentualer Anteile ist bei Fartmann [2004] gegeben. Demnach kommen in der Zelle neben dem großen Wasseranteil (70%) Proteine (17%), RNA (8%), DNA, Zucker, Lipide, Nucleotide und andere Aminosäuren und ionische Verbindungen sowie anorganische Salze vor. Da sich die Untersuchung der Makrophagen auf die Aufnahme von Ag-Nanopartikeln beschränkt, reichen einige wenige charakteristische Signale der Zellen aus, um diese zu identifizieren und deren Struktur ausreichend darzustellen. Einige dieser Signale sind in Tabelle 6.4 dargestellt, wobei zusätzlich für die Nanopartikel charakteristische Signale aufgelistet sind.

Verbindung	Signale	Herkunft
Ionen	$Na^+, K^+, Ca^+, Fe^{+..}$	Zellplasma, Ionenkanäle
Peptide	CH_4, C_2H_6N	Proteine
Lipide	$C_3H_8N, C_2H_4N, C_5H_{12}N$	Zellmembran
Pyridin, Pyrimidin	CN	Zellkern
Silber, Peptidcoating	$Ag, Ag_2, AgS, C_5H_{10}N, CS, C_2H_5NO$	Nanopartikel

Tabelle 6.4: Charakteristische Zell- und Ag-Nanopartikel-Signale in der Laser-SNMS nach Kriegeskotte [2010].

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Ursprung einiger molekularer Verbindungen nicht eindeutig festgestellt werden kann, beispielsweise ob das Signal protein- oder phospholipidbasiert ist. Zusätzlich führt eine nicht ausreichende Massentrennung zu einer Überlagerung von unterschiedlichen Fragmentensignalen im Spektrum und erschwert dadurch die Interpretation. Nach Bourdos [2001] und Fartmann [2004] ist es notwendig, die laterale Verteilung der Fragmente bestimmter Makromoleküle in der Zelle zu betrachten, um Aufschluss über deren Herkunft zu erhalten.

6.4.4.3 3D-Abbildung

Im Folgenden soll an den mit Nanopartikeln inkubierten Makrophagen eine 3D-Abbildung einer Zelle durch Betrachtung der Oberfläche in unterschiedlichen Tiefen der Zelle generiert werden. Abbildung 6.40 zeigt schematisch den Vorgang dieser Untersuchung. Durch das Brechen der hydratisierten Zelle werden zunächst Nährlösung und andere Rückstände wie adsorbiertes Eis entfernt. Der Gefrierbruch verläuft dabei häufig entlang der Membran der Zelle, ist jedoch ein statistischer Prozess, so dass auch Zellen gefunden werden, die in anderen Bereichen gebrochen sind. Ein Abreißen der Membran führt zu einem Öffnen der Zelle, so dass der innere Bereich der Zelle der Analyse zugänglich gemacht wird (s. Abb. 6.40). Durch ein gezieltes Abtragen von Material können tiefere Schichten der Zelle freigelegt und analysiert werden. Bei Wiederholung des Sputter-Analyse-Zyklus kann somit eine 3D-Abbildung der Zelle erzeugt werden. Eine Untersuchung ohne Gefrierbruch wäre nicht möglich, da sich über den Zellen eine dicke Schicht an Nährlösung und Eis befindet.

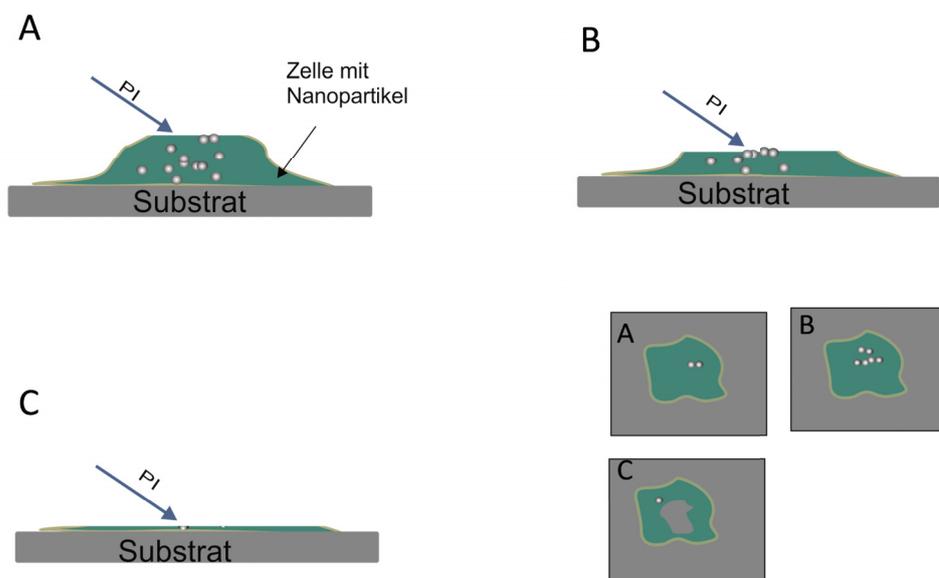


Abbildung 6.40: Schematische Darstellung des Prozesses der 3D-Abbildung. Dargestellt ist eine biologische Zelle (grün) nach Aufnahme von Nanopartikeln (grau). A) Analyse der ungesputterten gefriergebrochenen Oberfläche. B) Durch Materialabtrag können innen liegende Schichten freigelegt und analysiert werden. C) Nach ausreichender Sputterzeit kann die Zelle komplett abgetragen werden. D) Mögliche Ionenverteilungsbilder der Prozessstufen A bis C.

Hinsichtlich des Sputterprozesses sollte berücksichtigt werden, dass einige Substanzen unterschiedliche Sputterraten besitzen, was zu einem unterschiedlich starken Abtrag des Materials und somit möglicherweise zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führt. Substanzen mit geringeren Sputterraten könnten als Material aus einer tieferen Schicht interpretiert werden, wurden aber gegenüber anderen

Materialien nur weniger schnell abgebaut.

Abbildung 6.41 zeigt die Laser-SNMS-Ionenverteilungsbilder von mit Ag-Nanopartikel präparierten und gefriergebrochenen Makrophagen, die mit einer Wellenlänge von 157 nm und unter Verwendung von Bi_3^+ -Primärionen mit einer Pulslänge von 500 ns aufgenommen wurden [Draude u. a., 2013]. Dabei wurden durch den Materialabtrag Ebenen innerhalb der Zelle in unterschiedlichen Tiefen freigelegt und analysiert (horizontale Anordnung der Bilder). Da hierbei keine genaue Abtragsrate für das Zellsystem bekannt ist bzw. aufgrund der Vielfalt der Substanzen in einer Zelle eine Bestimmung der Rate nicht möglich ist, kann keine genaue Schichttiefe innerhalb der Zelle angegeben werden. Als Anhaltspunkt für den Abtrag kann nur die aufgebrachte Menge an Primärionen durch die Primärionendosisdichte angegeben werden. In vertikaler Richtung sind unterschiedliche Laser-SNMS-Signale dargestellt, die charakteristisch für das Probensystem sind. Zellspezifische Signale sind dabei das Signal des ionischen Kalium K^+ , das molekulare Signale CN und die größeren, zum Teil membranbasierten Signale C_2H_4N und C_3H_8N . Die Signale Ag sowie Ag_2 sind charakteristisch für die Ag-Nanopartikel und das Si -Signal für das Substrat. In der ersten Spalte zeigen sich eindeutig intensive Signale der zellcharakteristischen Fragmente in den Bereichen, in denen das Si -Signal des Substrats minimal wird. Dadurch lässt sich der Zellbereich eindeutig identifizieren und eingrenzen. Unterschiedliche Intensitäten eines Signals innerhalb der Zelle können dabei auf topografische Effekte zurückgeführt werden, die aufgrund des Gefrierbruchprozesses entstanden sind.

Mit steigender Anzahl aufgebrachter Sputterionen, also in tieferen Schichten der Zelle, ist in einigen Bereichen eine Intensitätsabnahme der zellcharakteristischen Signale bis hin zum völligen Einbrechen erkennbar. Gleichzeitig kann bei einer Primärionendosisdichte von $4,7 \cdot 10^{15}$ PI/cm² ein eindeutiger Anstieg des Si -Signals im Zellbereich verzeichnet werden. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass der zelluläre Bereich vollkommen abgetragen ist. Vergleicht man das K -Signal mit den Signalen der molekularen Verbindungen zeigt sich bei den Molekülen eine stärkere Abnahme der Intensität mit steigender Primärionendosisdichte. Dies kann durch die unterschiedlichen Abtragsraten der Materialien erklärt werden. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass bei einer hohen Sputterbelastung molekulare Signale aufgrund von Sputterfragmentierung zusätzlich abnehmen können.

Die Verteilungsbilder der nanopartikelspezifischen Signale Ag und Ag_2 zeigen, dass die Nanopartikel sich in Bereichen innerhalb der Zelle befinden und nicht außerhalb angelagert sind. Dabei sind eher größere Agglomerate von Silber in der Größenordnung von einigen μm erkennbar, die eher homogen in der Zelle verteilt sind und sich nicht speziell an bestimmten Strukturen der Zelle anlagern. Darüber hinaus sind keine Silber-Peptidverbindungen im dazugehörigen Spektrum zu finden. Demnach muss davon ausgegangen werden, dass das Peptidcoating der Ag-Nanopartikel nicht mehr vorhanden ist und somit die Nanopartikel agglomerieren können.

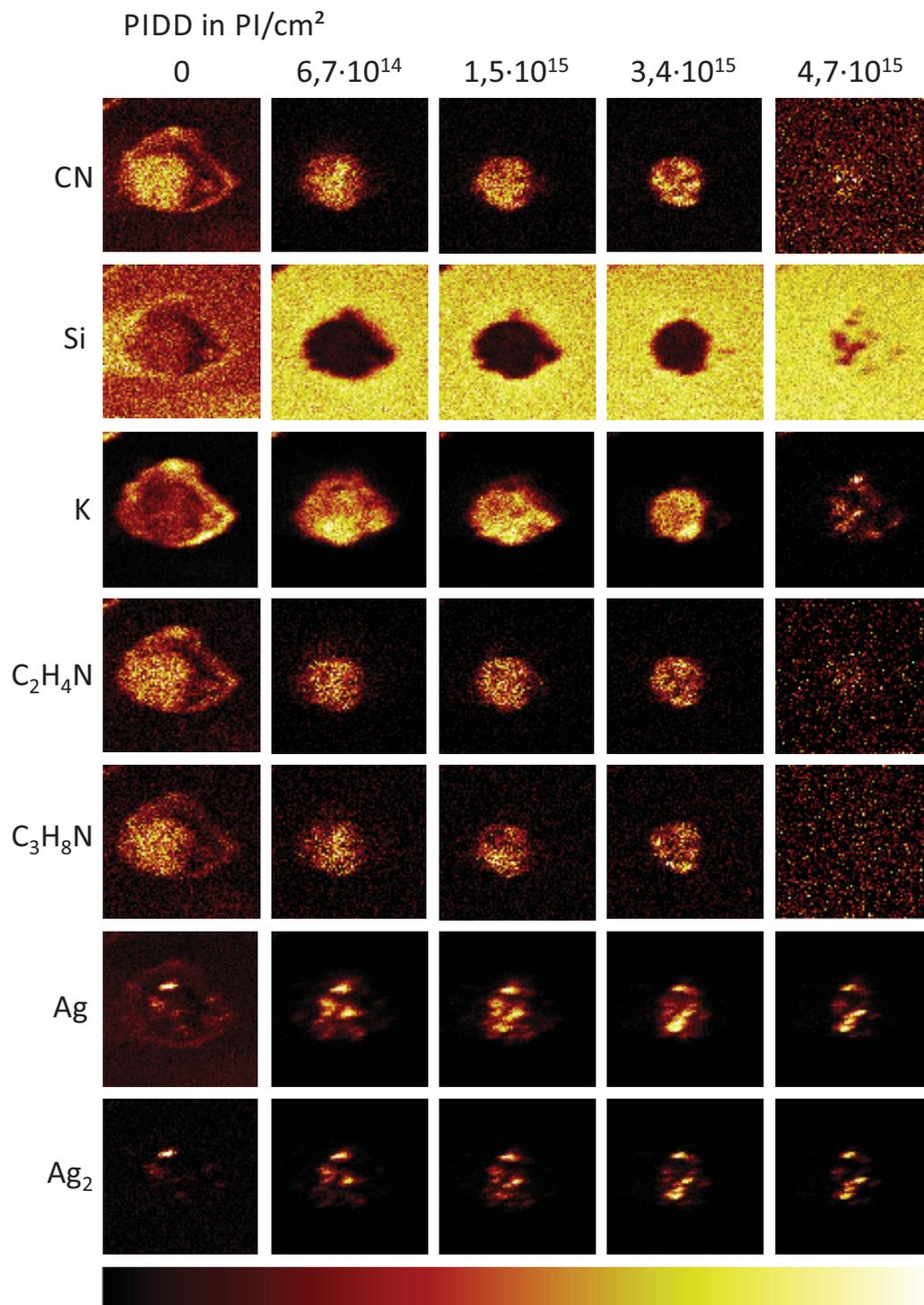


Abbildung 6.41: Laser-SNMS Untersuchung eines hydratisierten, gefrorenen Makrophagensystems nach Behandlung mit Silbernanopartikeln [Draude u. a., 2013]. $\text{PL}(\text{Bi}_3^+)$; $t_p = 500\text{ ns}$; $\lambda = 157\text{ nm}$; Fläche: $75 \times 75\ \mu\text{m}$; Raster: $128 \times 128\text{ Pixel}$. Gezeigt sind Ionenverteilungsbilder bestimmter Signale der Probe (vertikal) in Abhängigkeit der aufgetragenen Primärionendosisdichte (horizontal), wobei die maximale Intensität in gelb und die minimale in schwarz dargestellt ist.

Um zu verdeutlichen, dass sich die Nanopartikel überwiegend im Zellbereich befinden, ist zusätzlich in Abbildung 6.42 eine Überlagerung aus dem *Si*-Substratsignal (blau), dem *K*-Signal (grün) und dem *Ag₂*-Signal (rot) dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Silberagglomerate nur innerhalb der Zelle befinden, während außerhalb der zellulären Struktur ein erhöhtes *Si*-Signal detektierbar ist. Betrachtet man die *Ag*- und *Ag₂*-Signale aus unterschiedlichen Tiefen der Zelle wird deutlich, dass einige *Ag*-Agglomerate aus weiter unten liegenden Schichten, die zuvor mit nur geringerer Intensität detektierbar waren, nach dem Abtrag von Material intensivere Intensitäten aufweisen. Dieser Sachverhalt deutet daraufhin, dass die Nanopartikel bzw. Agglomerate nicht nur lateral in einer Zellschicht verteilt sind, sondern auch in unterschiedlichen Tiefen der Zelle zu finden sind.

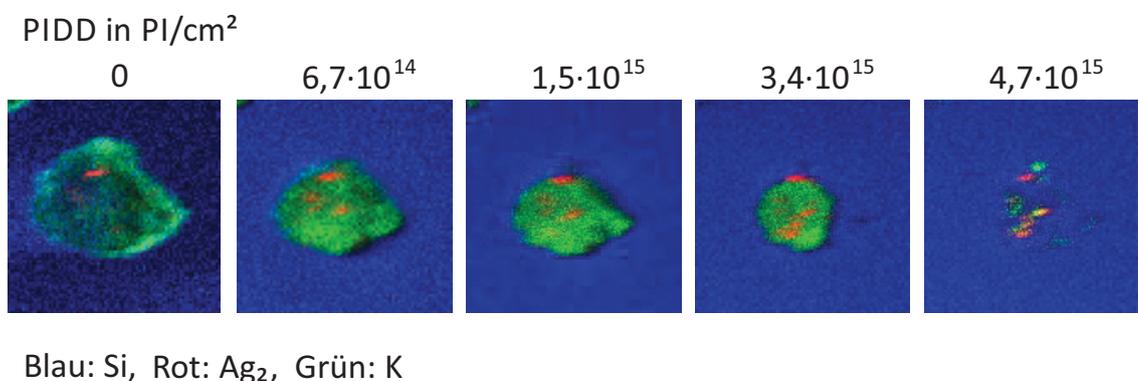


Abbildung 6.42: Überlagerte Ionenverteilungsbilder von *Si* (blau), *Ag₂* (rot) und *K* (grün) aus den in Abbildung 6.41 dargestellten Verteilungsbildern. Durch das *K*-Signal ist die Zelle eindeutig eingrenzbar, wobei das *Si*-Signal nur außerhalb der Zelle auftritt. Das *Ag₂*-Signal ist den Nanopartikeln zuzuordnen und tritt eindeutig im Inneren der Zelle auf. Im letzten Bild ist durch den Abtrag der Zelle ein verstärktes Substratsignal auch im Bereich der Zelle zu sehen.

Bei einer Primärionendosisdichte von $4,7 \cdot 10^{15}$ PI/cm² ist neben einem angestiegenen *Si*-Signal immer noch ein deutliches *Ag*-Signal zu erkennen. Das kann auf unterschiedliche Abtragsraten der einzelnen Materialien zurückgeführt werden oder auf eine bevorzugte Ionisierung des Silbers.

Die Größe der Agglomerate kann mittels eines Linescans bestimmt werden. Dabei werden Intensitäten entlang einer im Image ausgewählten Linie in einem XY-Diagramm dargestellt. Abbildung 6.43 zeigt die Intensitätsverteilung des *Ag₂*-Signals entlang der im Image gekennzeichneten Linie. Hohe Signalintensitäten sind dabei Nanopartikeln oder deren Agglomeraten zuzuordnen. Es muss jedoch beachtet werden, dass einige Agglomerate überlagern oder aus weiter unten liegenden Bereichen

zusätzliche Ag-Signale entstehen können. Entlang dieses Linescans sind vier Agglomerate erkennbar, die eine Größe von $2,5\mu\text{m}$ bis $3,5\mu\text{m}$ haben.

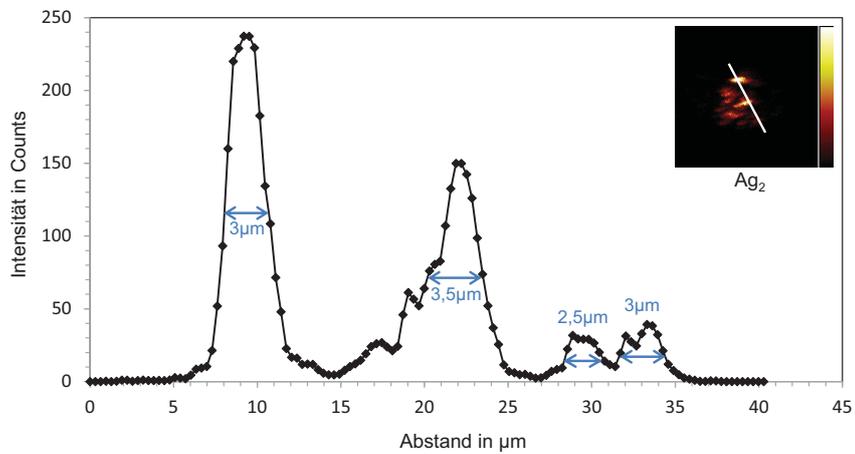


Abbildung 6.43: Linescan entlang der im Ionenverteilungsbild des Silbers (Ag_2) dargestellten weiße Linie. Hohe Intensitäten deuten auf Silberagglomerate hin und lassen eine Bestimmung der Größe der Agglomerate zu.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Materialien, deren Eigenschaften über die Oberfläche bestimmt sind, finden in vielen unterschiedlichen Bereichen wie beispielsweise in der Halbleitertechnologie, der Elektronik, der Medizin bis hin zur Biologie ihre Anwendung. Aufgrund der ständigen Weiterentwicklung in diesen Bereichen werden immer wieder neue Anforderungen an die Verfahren zur Charakterisierung der Oberflächen dieser Materialien gestellt. Die zu untersuchenden Substanzen reichen hierbei von einkomponentigen, elementaren Systemen bis hin zu komplexen, mehrkomponentigen Molekülsystemen. Zusätzlich führt die Miniaturisierung von Bauteilen und die Verwendung von kleinsten Mengen einer Substanz, wie beispielsweise von Nanopartikeln in Materialien des alltäglichen Lebens, zu der Forderung nach immer sensitiveren Analyseverfahren. Diese müssen gleichzeitig atomare sowie molekulare Informationen liefern und zusätzlich die Möglichkeit bieten, lateral aufgelöst die chemische Zusammensetzung der Oberfläche darzustellen.

Die SIMS und Laser-SNMS, die sich durch den simultanen Nachweis von Elementen und Molekülen auszeichnen, zeigen Empfindlichkeiten im niedrigen ppm-Bereich, wobei speziell mit der Laser-SNMS hinsichtlich des Nachweises bestimmter Elemente und in einigen Fällen auch bestimmter Moleküle noch höhere Sensitivitäten erreicht werden können. Dadurch ist die Laser-SNMS eine hochempfindliche Technik zur Oberflächenanalytik.

Durch die Kombination von Primärionenquellen zur Desorption von Teilchen aus der Oberfläche und speziellen Lasersystemen zur Nachionisierung neutraler Sekundärteilchen ergeben sich für die Laser-SNMS durch die stetige Weiterentwicklung dieser Komponenten immer neue Einsatzgebiete. Herkömmliche für die Laser-SNMS verwendete Primärionenquellen wurden mittels monoatomarer Primärteilchen wie beispielsweise der Edelgasionen Xe^+ bzw. Ar^+ oder aber Metallionen wie Ga^+ betrieben. Aufgrund der guten Fokussierbarkeit des Primärionenstrahls werden allerdings Flüssigmetallionenquellen in der SIMS und Laser-SNMS bevorzugt eingesetzt. Bei der Weiterentwicklung dieser Quellen setzte sich Bismut als Primärionenart durch, das neben reinem atomarem Bismut Bi_1^+ zusätzlich auch polyatomare Cluster als Primärionen bildet. Insbesondere bei der Verwendung von polyatomaren Primärionen zeigt sich in der SIMS bei der Untersuchung intrinsisch geladener molekularer Teilchen eine geringere Fragmentierung. Zusätzlich ergibt sich mit der Anzahl an Konstituenten der Primärionencluster eine nichtlineare Steigerung des Molekülsignals.

Um den Einfluss polyatomarer Primärionen in der Laser-SNMS auf neutrale Sekundärteilchen zu untersuchen, wurde als Ausgangspunkt dieser Arbeit eine für die SIMS konzipierte herkömmliche Bismut-Flüssigmetallionenguelle an eine bestehende, mit einer Galliumquelle betriebene, kombinierte ToF-SIMS/Laser-SNMS Anlage für die Laser-SNMS integriert und in Betrieb genommen. Für die Nachionisierung der durch die Primärionen desorbierten Teilchen wurde ein UV- bzw. ein VUV-Lasersystem verwendet, welches bei einer Wellenlänge von 193nm bzw. 157nm arbeitet.

Bei der Implementierung der Bismutquelle für die Laser-SNMS stand zunächst die Ansteuerung gepulster Komponenten und dabei insbesondere die des Massenfilters, die mit Hilfe einer speziell für diese Anwendung entwickelten Timingbox erreicht werden konnte, im Vordergrund. Diese erlaubt es, die Komponenten des Massenfilters einzeln und separat anzusteuern und die in der Laser-SNMS häufig verwendeten längeren Primärionenpulse von bis zu mehreren 1000ns einzustellen.

Jedoch zeigte sich aufgrund der für die SIMS konzipierte und darauf angepasste Geometrie der Bismutquelle, dass nur bis zu einer Pulslänge von 140ns einzelne Bismutspezies separierbar sind. Längere Primärionenpulse führen zu einer Überlagerung von mehreren Primärionenspezies im Puls. Über spezielle Einstellungen des Massenfilters ist es jedoch möglich, die Zusammensetzung des Primärionenpulses bei langen Pulsen gezielt zu beeinflussen. Beispielsweise können Primärionenpakete erzeugt werden, die sich überwiegend aus polyatomaren Bismutclustern oder aber aus monoatomaren Bi_1^+ -Ionen zusammensetzen. Mit Hilfe einer Berechnungsformel lässt sich diese Zusammensetzung für die verwendeten Massenfildereinstellungen unter Berücksichtigung der jeweiligen Pulslänge einer Spezies an der Gesamtpulslänge und des anteiligen Stroms am Gesamtstrom vorhersagen.

Für einen ausreichend sensitiven Nachweis einer bestimmten Substanz müssen unterschiedliche Quellenparameter wie Pulslänge und Primärionenspezies sowie Laserparameter wie Wellenlänge, Bestrahlungsstärke und Extraktionsdelay aufeinander abgestimmt werden. Um eine optimale Füllung des Ionisierungsvolumens zu erreichen, wurden für verschiedene Probensysteme sogenannte Flugzeitverteilungen durch Betrachtung des Laser-SNMS Signals bei unterschiedlichen Extraktionsdelay-Einstellungen aufgenommen. In einem weiteren Schritt wurden dann bei vergleichbaren Nachionisierungsbedingungen die Yields in Abhängigkeit unterschiedlicher Bismutspezies und Primärionenpulslängen ermittelt und verglichen.

Als anorganisches Probensystem wurde zunächst reines Silber untersucht, welches bei der Zerstäubung neben dem atomaren Silber zusätzlich Silbercluster bildet. Dabei konzentrierten sich die Untersuchungen zunächst auf die Verwendung kurzer Primärionenpulse von 100ns, so dass jede Bismutspezies ohne Überlappung mit einer anderen separat betrachtet werden konnte.

Anhand der Flugzeitverteilungen zerstäubter Ag-Spezies, die mittels der unterschiedlichen Primärionenarten Ga^+ , Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ aufgenommen wurden, konnten Ti-

mingeinstellungen zur jeweiligen Maximierung des Signals festgelegt werden, um anschließend bei vergleichbaren Lasernachionisierungsbedingungen den erreichten Yield für unterschiedliche Bismutspezies zu analysieren. Es zeigte sich bei kurzen Pulsen eine Yieldsteigerung zwischen monoatomarem und polyatomarem Bismutbeschuss von >20 , wobei der maximale Yield bei der Verwendung von Bi_5^+ erreicht worden ist. Durch die Verwendung einer Nachionisierungswellenlänge von 157 nm konnte im Vergleich zu einer Wellenlänge von 193 nm eine weitere Steigerung des Signals erreicht werden, was insbesondere auf den bei 157 nm stattfindenden Einphotonenprozess der Ionisierung und die Nutzung eines größeren Ionisierungsvolumens zurückzuführen ist.

Die Verwendung von kurzen Primärionenpulsen führte jedoch zu keiner optimalen Füllung des Ionisierungsvolumens. Bei einer Verlängerung der Primärionenpulse zeichnete sich eine Intensitätssteigerung des Silbersignals ab. Aufgrund der bei langen Primärionenpulsen im Puls befindlichen Vielfalt an Bismutspezies ergab sich in den Flugzeitverteilungen aber keine Sättigung des Laser-SNMS Signals, vielmehr zeigten sich Verteilungen mit einem weit ausgedehnten Maximum. Die Betrachtung des Silbersignals in Abhängigkeit der Pulslänge unter Berücksichtigung des verwendeten Stroms ergab den effektivsten Nachweis bei einer Pulslänge von 800 ns bei Bi_1^+ - und 400 ns bei Bi_3^+ -Massenfiltereinstellungen.

Da die Verwendung von polyatomaren Primärionen im Vergleich zu atomaren in der SIMS für organische Probensysteme einen erhöhten Yield zeigt, wurde in einem weiteren Schritt dieser Arbeit mittels der Bismut-Laser-SNMS das Pyren als ein molekulares System untersucht. Mit Hilfe von Flugzeitverteilungen wurde zunächst bei kurzen Pulsen und unterschiedlichen Bismutspezies jeweils das Extraktionsdelay ermittelt, bei dem das Pyrensignal maximal wird. Die Untersuchung der erreichten Yields erfolgte für Bi_1^+ -, Bi_3^+ - und Bi_5^+ -Primärionen bei vergleichbaren Nachionisierungsbedingungen. Dabei zeigte sich bei der Verwendung von polyatomaren Primärionen ein erhöhter Yield im Vergleich zu monoatomaren Primärionen. Der maximale Yield wurde bei Bi_3^+ -Primärionen erreicht und wies eine Steigerung gegenüber Bi_1^+ um das Zehnfache auf. Die Betrachtung des Molekül-zu-Fragmentverhältnisses ergab jedoch für die Verwendung von Bi_1^+ den größten Wert. Dieser Sachverhalt konnte durch die erhöhte Bildung von Pyrenclustern bei der Verwendung von Bi_3^+ und insbesondere Bi_5^+ als Primärionen erklärt werden, durch die die Bildung größerer molekularer Sekundärteilchen begünstigt, das Pyrensignal allerdings vermindert wird.

Bei einer Verlängerung der Pulse ergaben die Flugzeitverteilungen einen zum Silber ähnlichen Verlauf. Auch hier wiesen die Verteilungen keine Sättigung auf, sondern breite Maxima. Die Betrachtung des Yields des Pyrensignals ergab bei einem hohen polyatomaren Anteil im Primärionenpuls einen deutlich erhöhten Yield gegenüber Pulsen mit hohem monoatomarem Anteil. Es zeigte sich ein maximaler Yield für Bi_3^+ -Massenfiltereinstellungen bei einer Pulslänge von 500 ns. Eine Verlängerung über diese Pulslänge hinaus führte wie beim Silber zu einem weniger effektiven Nachweis des

Moleküls und demnach zu einer Abnahme des Yields.

Eine weitere Optimierung des Pyrensignals konnte neben der Verlängerung der Pulse über die Variation der Bestrahlungsstärke sowie über die verwendete Nachionisierungswellenlänge erreicht werden. Es ergab sich ein mit der Bestrahlungsstärke ansteigendes Pyrensignal, welches bei der Verwendung der 157nm Strahlung in eine Sättigung überging. Desweiteren konnte bei dieser Wellenlänge im Vergleich zu 193nm ein erhöhter Yield des Pyrensignals festgestellt werden. Über die Bestrahlungsstärke sowie über die Wellenlänge konnte zusätzlich das Molekül-zu-Fragmentverhältnis beeinflusst werden. Mittels der 193nm Strahlung ergab sich ein maximales Verhältnis von $<0,2$, was auf eine übermäßige Fragmentierung des Moleküls hindeutet. Bei der Verwendung von 157nm dagegen zeigte sich aufgrund des Einphotonenprozesses eine geringere Fragmentierung bei einem maximalen Molekül-zu-Fragmentverhältnis von >80 .

Neben der separaten Betrachtung einzelner Sekundärteilchen-Spezies ist oftmals ein gleichzeitiger Nachweis von Elementen und Molekülen gefordert. Die an reinem Silber und Pyren durchgeführten Flugzeituntersuchungen ergaben bei kurzen Primärionenspulsen schmale Verteilungen mit klar definierten Intensitätsmaxima. Bei kurzen Pulsen war demnach ein gleichzeitiger effektiver Nachweis beider Substanzen in einem Gemisch nicht möglich. Durch eine Verlängerung der Pulse auf 1500ns ergab sich aufgrund der Verbreiterung der Verteilungen ein größerer Zeitbereich, in dem sich die Verteilungen überlappen. Dadurch konnten beide Signale mit deutlich erhöhter Intensität gleichzeitig nachgewiesen werden.

Um den Einfluss der Bismutquelle in der Laser-SNMS an einem gegenüber dem Pyren größeren Biomolekül zu untersuchen, wurden weitere Analysen an dem Molekül Gramacidin mit einer Masse von etwa 1800u durchgeführt. Dieses Molekül besteht aus unterschiedlichen, über Peptidbindungen zusammengesetzten Aminosäuren. Da es bisher in der Laser-SNMS nicht als intaktes Molekül nachgewiesen werden konnte, wurden zunächst grundlegende Untersuchungen an einzelnen Aminosäuren durchgeführt. Dabei konnten Fragmentierungsmechanismen dieser Aminosäuren offen gelegt werden, die eine Vorhersage über die Bildung spezifischer Fragmente erlauben. Mittels der Untersuchung an einem Dipeptid zeigte sich, dass auch bei über Peptidbindungen verankerten Aminosäuren ähnliche spezifische Fragmente entstehen. Alle im Gramacidin enthaltenen Aminosäuren konnten demnach über ihre Fragmente identifiziert werden, so dass Schlüsse auf das Gesamtmolekül gezogen werden konnten.

Wie bei der Untersuchung von Silber und Pyren wurde auch hier der Yield in Abhängigkeit der Primärionenspezies analysiert. Ein Vergleich der Yields spezifischer Fragmente des Gramacidins zeigte eine Yieldsteigerung von über zwei Dekaden zwischen der Verwendung von Bi_1^+ und Bi_3^+ als Primärionen.

Hinsichtlich der Optimierung der Signalintensität durch Variation der Bestrahlungsstärke ergab sich für spezifische Fragmente eine Sättigung der Signalintensität mit

der Bestrahlungsstärke. Demnach ist für einen optimalen Nachweis des Gramacidins über charakteristische Fragmente eine hohe Bestrahlungsstärke zu verwenden.

Aufgrund der hohen Nachweisempfindlichkeit für Silber und molekulare Substanzen, kombiniert mit einer hohen lateralen Auflösung, ist die Bismut-Laser-SNMS ein geeignetes neuartiges Verfahren zum Nachweis und zur Darstellung der lateralen Verteilung kleinster Mengen einer Substanz in komplexen Probensystemen. In Verbindung mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) wurde dieses Verfahren erfolgreich zum Nachweis von Silbernanopartikeln in biologischen Zellen eingesetzt. Dazu wurden Makrophagen, die einer Silbernanopartikellösung ausgesetzt waren, kryofixiert und im gefrorenen Zustand mittels eines speziellen Aufbaus im Vakuum gefriergebrochen und im gefrorenen Zustand analysiert. Dabei konnten anhand von Ionenverteilungsbildern typischer zellspezifischer Fragmente zunächst einzelne Zellbereiche identifiziert werden. Verteilungsbilder des Silbers zeigten in der Zelle befindliche agglomerierte Silberpartikel mit einer Größe von 2,5-3,5 μm . Durch gezieltes Sputtern konnte Material von der Oberfläche entfernt werden und darunter liegende Schichten analysiert werden. Die so erzeugte dreidimensionale Abbildung zeigte eine Verteilung von Silberagglomeraten auch in tieferen Schichten der Zelle.

Insgesamt ergibt die Implementierung der Bismutquelle in die Laser-SNMS in Verbindung mit UV- bzw. VUV-Excimer-Lasern zur nichtresonanten Nachionisierung ein für Elemente und Moleküle hoch sensitives Nachweisverfahren. Die Bismut-Laser-SNMS ermöglicht es, den Einfluss mono- und polyatomarer Primärionen auf den Desorptionsprozess und die übertragene Energie sowie auf den erreichbaren Yield neutraler Sekundärteilchen zu studieren. Dabei zeigte sich in der Laser-SNMS durch die Verwendung von polyatomaren Primärionen hinsichtlich des Nachweises von Elementen und spezifischen Molekülen ein erhöhter Yield im Vergleich zur Verwendung monoatomarer Primärionen. Zusätzlich bietet die Bismut-Laser-SNMS neben der hohen Nachweisempfindlichkeit für atomare und molekulare Substanzen auch eine sehr hohe laterale Auflösung ($<100\text{nm}$), so dass neben der Identifizierung und Detektion geringster Mengen einer Substanz die Möglichkeit besteht, ihre laterale Verteilung zu analysieren. Durch gezieltes Abtragen von Material ist es außerdem möglich, eine 3D-Abbildung einer Probe zu erstellen. Dies führt zu einem extrem empfindlichen Oberflächen-Analyseverfahren, welches z.B. in Gebieten der Nanoanalytik einsetzbar ist.

8 Summary and Outlook

Materials with defined physical surface properties are used in different areas of research and in applications such as semiconductor technology, electronics, medicine and biology. Due to the fast development in these areas the need of new technologies to characterize surface properties is a continuing challenge. The samples under investigation cover a broad range from one-component elemental systems to complex multi-component molecular systems. Moreover, due to the decreasing size of electronic devices and due to the demand to analyze small structures and even nanoparticles more sensitive analytical techniques have to be developed. These techniques should yield information on an atomic as well as a molecular level and allow a laterally resolved characterization of the surface components.

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and Laser-Secondary Neutral Mass Spectrometry (Laser-SMNS) make the simultaneous detection of elements and molecules possible. Both exhibit a high sensitivity in the lower ppm-regime, whereby especially the Laser-SNMS can reach even higher sensitivities in some cases. It has proven to be an excellent surface analysis tool due to the combination of the primary ion source for the desorption of surface particles and the laser system allowing the ionization of neutral secondary elements or molecules. The continuous development of these components (laser, primary ion source) leads to new applications in the field of surface analysis.

Commonly used primary ion sources in SIMS and Laser-SNMS were based on monoatomic noble-gas primary ions such as Xe^+ or Ar^+ and on metal ions such as Ga^+ . Especially the use of metal ions leads to a good focusability of the primary ion beam, so that liquid metal ion sources have been established. Thereby more recently developed ion sources use bismuth as primary ions, because of its ability to form metal clusters next to the pure metal atom. In SIMS polyatomic primary ions were shown to lead to lower fragmentation of the target molecules and to enhance the signal of the intact molecule under consideration.

To allow the use of polyatomic primary ions in Laser-SNMS, within this thesis a conventional bismuth liquid metal ion source used in SIMS was integrated into an existing ToF-SIMS/Laser-SNMS setup formerly equipped with a gallium source. To allow the ionization of desorbed neutral elements and molecules two laser systems have been used working at 193 nm or 157 nm correspondingly.

The first goal during the implementation of the bismuth source for the Laser-SNMS was to control the pulsed components of the primary ion source and especially the

mass filter for the use of long primary ion pulses. This was reached by the development of a new timing box that allows triggering independently and separately the single components of the mass filter. With this it was possible to reach primary ion pulses of several thousand nanoseconds which are commonly used in Laser-SNMS. However, during the experiments it was noticed, that due to the special geometry originating from the SIMS-technology only pulses with duration up to 140ns allowed the separation of different bismuth species. Longer primary ion pulses lead to a superposition of different ion species within the puls. However, using special adjustments of the mass filter it became possible to yield long primary ion pulses of defined composition. Applying a special algorithm allowed the determination of the composition of a given total primary ion puls with respect to the pulse width of each bismuth species within the pulse and their corresponding contribution to the measured current.

Beside the timing box, for a sufficient signal intensity different Laser-SNMS parameters like pulse width, primary ion species, laser wavelength, laser power density and extraction delay had to be adapted to each other. To allow an optimal filling of the ionization volume time-of-flight distributions for various samples were determined by measuring the SNMS signal using different extraction delays followed by a quantification of the yield under the corresponding conditions.

First the Bismuth-Laser-SNMS was applied to a silver surface as an example for an easy-to-handle inorganic system which is able to emit Ag^+ -ions and Ag-clusters. First 100ns primary ion pulses were used to allow a separate consideration of different bismuth species (Bi_1^+ , Bi_3^+ , Bi_5^+). A gallium source was used for comparison. Considering the time-of-flight distribution the extraction delay was adapted to a maximum signal intensity in order to allow the determination of the yield obtained for different bismuth species under given laser ionization conditions. Using polyatomic ions with short pulses the yield was increased by a factor of up to 20 reaching the maximum yield with Bi_5^+ . A further increase of the signal was achieved by using a laser wavelength of 157nm compared to 193nm which is based on a single-photon-ionization process and an enlarged ionization volume for the 157 nm laser. Short pulses however do not completely fill up the ionization volume. The use of long pulses leads to an increased signal intensity. Since a broad variety of bismuth species is present in the long primary ion pulse, no saturation of the Laser-SNMS signal was reached, but instead an extended broad maximum was found in the time-of-flight distributions. With respect to the primary ion current the optimized detection condition was found to be a pulse width of 800ns for Bi_1^+ and 400ns for Bi_3^+ mass filter adjustments.

In literature it was shown that in SIMS the use of polyatomic primary ions increases the yield of secondary ions for organic samples compared to atomic primary ions. Thus in this work the Bismuth-Laser-SNMS was also applied to pyrene as an example for an organic molecular system. Using short pulses the extraction delay leading to the maximal pyrene signal was identified from the determination of the time-of-flight

distributions for different bismuth species. An increased yield was found for polyatomic primary ions leading to an increase by a factor of 10 going from Bi_1^+ to Bi_3^+ . It has to be noted however, that the ratio of molecules to fragments was highest with Bi_1^+ . This fact is explained by the formation of pyrene clusters thus leading to a decreased pyrene molecule signal by using Bi_3^+ or Bi_5^+ .

With an extension of the pulse width the time-of-flight distributions resemble that obtained for silver. The distributions show broad maxima instead of saturated pyrene intensity. The yield of the pyrene signal was found to be drastically increased if the fraction of polyatomic ions compared to monoatomic ions was increased in the primary ion pulse. A maximum yield was obtained using pulse widths of 500 ns and mass filter adjustments optimized for Bi_3^+ . Even longer pulses lead, as was also obtained for silver, to a lower effective detection of the molecule and thus to a lower yield.

An additional optimization of the pyrene signal could be reached by the variation of the laser power density and the post ionization laser wavelength. By using a wavelength of 157 nm compared to 193 nm an increased yield of the pyrene signal was achieved. The molecule-to-fragment ratio was found to be < 0.2 at 193 nm whereas at 157 nm a much lower fragmentation was found due to the single-photon-ionization process leading to ratios > 80 . Beside the distinct determination of different secondary neutral species there is a need to prove the appearance of elements as well as molecules at the same time. The time-of-flight experiments of this thesis showed for both, silver and pyrene, that short primary ion pulses yield a narrow distribution exhibiting a well-defined intensity maximum. Thus within a mixture of such substances it is not possible to analyze both substances with a maximum efficiency. Prolonging the pulse to a width of 1500 ns leads to a broader overlapping distribution and a broader time interval for the overlap. Thus the parallel detection of both signals was increased by using longer primary ion pulses.

The Bismuth-Laser-SNMS was also applied to Gramicidin as an example of a complex biomolecule. Gramicidin is a peptide with a molecular weight of 1800 u consisting only of amino acids. Since it could not be detected as intact molecule in Laser-SNMS before, basic experiments have been performed with the corresponding amino acids. From their fragmentation behavior it became possible to predict the formation of specific fragments. By the use of dipeptides it was proven, that similar fragments were obtained also in the presence of peptide bonds. Therefore all amino acids present in gramicidine could be detected by their fragments leading to conclusions about the fragmentation of the molecule. Yield investigations of the specific fragments of the gramicidine molecule showed an enhancement of nearly 2 decades from using Bi_1^+ to using Bi_3^+ as primary ions. Moreover it was shown, that increased laser power density is also favorable for the analysis of gramicidin.

Due to the high sensitivity for silver and molecular compounds combined with a high resolution, the Bismuth-Laser-SNMS is a new surface analysis technique to detect low concentrations and analyze the lateral distribution of a special substance in

complex samples like biological cells. In collaboration with the Federal Institute for Risk Assessment (BfR) this technique was successfully applied to the detection of silver nanoparticles in biological cells. Therefore macrophages have been incubated with the nanoparticles. After cryofixation the cells have been freeze fractured in high vacuum and were analyzed in the frozen state. The lateral distribution of silver showed aggregated particles ranging from 2.5 – 3.5 μm and could be located within the cells. With a defined sputter process it was possible to remove upper layers and to analyze lower levels within the cells leading to a 3-dimensional image of the silver distribution within the cells. In this context agglomerated silver particles could also be detected in deeper layers of the cells.

In summary this thesis shows that the implementation of the bismuth primary ion source in combination with lasers suitable for nonresonant post ionization renders the Laser-SNMS into a highly sensitive technique for the analysis of elements and molecules. It was shown that the use of mono- and polyatomic primary ions is an important feature to study the desorption process as well as to improve the yield of neutral secondary particles. Polyatomic primary ions have been proven to be especially suited to gain high yields. Moreover the Bismuth-Laser-SNMS has been proven to exhibit beside the high sensitivity a high lateral resolution ($< 100\text{nm}$). This makes the technique especially useful for 3D-analysis of biological cells and tissues in all areas of nanotechnology.

Literaturverzeichnis

- [Ammosov u. a. 1986] AMMOSOV, M. V. ; DELONE, N. B. ; KRAINOV, V. P.: Tunnel ionization of complex atoms and atomic ions in a varying electromagnetic-field. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 91 (1986), Dezember, Nr. 6, S. 2008–2013
- [Anderson u. Bay 1981] ANDERSON, H. H. ; BAY, H. L.: Sputtering Yield Measurements. In: BEHRISCHMART, R. (Hrsg.): *Sputtering by particle bombardment I: physical sputtering of single-element solids*. Berlin : Springer Verlag, 1981, S. 145–218
- [Appelhans u. Delmore 1989] APPELHANS, A. D. ; DELMORE, J. E.: Comparison of polyatomic and atomic primary beams for secondary ion mass spectrometry of organics. In: *Anal. Chem.* 61 (1989), Nr. 10, S. 1087–1093
- [Arlinghaus u. a. 1990] ARLINGHAUS, H. F. ; SPAAR, M. T. ; THONNARD, N.: Sputter-initiated resonance ionization spectroscopy - A matrix-independent sub-parts-per-billion sensitive technique applied to diffusion studies in SiO₂-Inp interfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990), Mai, Nr. 3, S. 2318–2322
- [Bartłomiejczyk u. a. 2013] BARTŁOMIEJCZYK, Teresa ; LANKOFF, Anna ; KRUSZEWSKI, Marcin ; SZUMIEL, Irena: Silver nanoparticles—allies or adversaries. In: *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 20 (2013), Nr. 1, S. 48–54
- [Becker 1991] BECKER, C. H.: Laser Resonant and Nonresonant Photoionization of Sputtered Neutrals. In: CZANDERNA, A.W. (Hrsg.) ; HERCULES, David M. (Hrsg.): *Ion Spectroscopies for Surface Analysis* Bd. 2. Springer US, 1991, S. 273–310
- [Bendel 1994] BENDEL, C.: *Optimierung einer gepulsten Gallium-Flüssigmetallionenquelle für die Mikrobereichsanalyse mit Flugzeit-Massenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 1994
- [Benguerba u. a. 1991] BENGUERBA, M. ; BRUNELLE, A. ; DELLA-NEGRA, S. ; DEPAUW, J. ; JORET, H. ; LE BEYEC, Y. ; BLAIN, M. G. ; SCHWEIKERT, E. A. ; BEN ASSAYAG, G. ; SUDRAUD, P.: Impact of slow gold clusters on various solids – nonlinear effects in secondary ion emission. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 62 (1991), November, Nr. 1, S. 8–22
- [Benninghoven 1975] BENNINGHOVEN, A.: Developments in secondary ion mass spectrometry and applications to surface studies. In: *Surf. Sci.* 53 (1975), S. 596–625

- [Benninghoven 1981] BENNINGHOVEN, A.: Secondary ion mass spectrometry of organic compounds. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.) ; GIBER, J. (Hrsg.) ; LASZLO, J. (Hrsg.) ; RIEDEL, M. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS III)*, 1981
- [Benninghoven 1983] BENNINGHOVEN, A.: Some aspects of secondary ion mass spectrometry of organic compounds. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53 (1983), S. 85–99
- [Bergmann u. a. 1990] BERGMANN, T. ; MARTIN, T. P. ; SCHABER, H.: High-resolution time-of-flight mass spectrometers. Part III. Reflector design. In: *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990), Nr. 10, S. 2592–2600
- [Blain u. a. 1989] BLAIN, MG ; DELLA-NEGRA, S ; JORET, H ; LE BEYEC, Y ; SCHWEIKERT, EA: Secondary-ion yields from surfaces bombarded with keV molecular and cluster ions. In: *Physical review letters* 63 (1989), Nr. 15, S. 1625
- [Boesl u. a. 1980] BOESL, U. ; NEUSSER, H. J. ; SCHLAG, E. W.: Visible and UV multiphoton ionization and fragmentation of polyatomic-molecules. In: *J. Chem. Phys.* 72 (1980), Nr. 8, S. 4327–4333
- [Bouneau u. a. 2002] BOUNEAU, S. ; BRUNELLE, A. ; DELLA-NEGRA, S. ; DEPAUW, J. ; JACQUET, D. ; LE BEYEC, Y. ; PAUTRAT, M. ; FALLAVIER, M. ; POIZAT, J. C. ; ANDERSEN, H. H.: Very large gold and silver sputtering yields induced by keV to MeV energy Au_n clusters ($n = 1 - 13$). In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), April, Nr. 14, S. 144106
- [Bourdós 2001] BOURDOS, N.: *Ortsaufgelöste massenspektrometrische Analyse von Lipid- und Lipid-Protein-Monoschichten als Modelle des alveolaren Surfactants*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2001
- [Breitmaier u. Jung 2012] BREITMAIER, E. ; JUNG, G.: *Organische Chemie*. Thieme (Verlag), 2012. – ISBN 9783135415079
- [Brunelle u. a. 2005] BRUNELLE, A. ; TOUBOUL, D. ; LAPREVOTE, O.: Biological tissue imaging with time-of-flight secondary ion mass spectrometry and cluster ion sources. In: *J. Mass Spectrom.* 40 (2005), August, Nr. 8, S. 985–999. – ISSN 1076–5174
- [Campbell u. a. 1992] CAMPBELL, Sherrie ; BEAUCHAMP, J.L. ; REMPE, Mara ; LICHTENBERGER, D.L.: Correlations of lone pair ionization energies with proton affinities of amino acids and related compounds. Site specificity of protonation. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 117 (1992), Nr. 0, S. 83 – 99
- [Chandra u. a. 1986] CHANDRA, Subhash ; MORRISON, George H. ; WOLCOTT, Christine C.: Imaging intracellular elemental distribution and ion fluxes in cultured cells

- using ion microscopy: a freeze-fracture methodology. In: *Journal of microscopy* 144 (1986), Nr. 1, S. 15–37
- [Chandra u. a. 2000] CHANDRA, Subhash ; SMITH, Duane R. ; MORRISON, George H.: Peer Reviewed: A Subcellular Imaging by Dynamic SIMS Ion Microscopy. In: *Analytical Chemistry* 72 (2000), Nr. 3, S. 104 A–114 A
- [Chen u. a. 2006] CHEN, J ; HAN, CM ; LIN, XW ; TANG, ZJ ; SU, SJ: [Effect of silver nanoparticle dressing on second degree burn wound]. In: *Zhonghua wai ke za zhi [Chinese journal of surgery]* 44 (2006), Nr. 1, S. 50–52
- [Cramer u. a. 2012] CRAMER, S ; REMPE, R ; GALLA, H-J: Exploiting the properties of biomolecules for brain targeting of nanoparticulate systems. In: *Current medicinal chemistry* 19 (2012), Nr. 19, S. 3163–3187
- [Daly 1960] DALY, N. R.: Scintillation type mass spectrometer ion detector. In: *Rev. Sci. Instrum.* 31 (1960), Nr. 3, S. 264–267
- [Dambach 2009] DAMBACH, S.: *Laser-SNMS-Analysen an Aerosol-Partikeln mit Hilfe eines neu implementierten VUV-Excimer-Lasersystems zur Einphotonenionisierung*. Münster, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2009
- [Demtroeder 2000] DEMTROEDER, W.: *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000. – ISBN 3540667903
- [Dennis u. Macdonald 1973] DENNIS, E. ; MACDONALD, R.J.: The energy spectra of sputtered ions. In: *Radiat. Eff. Defects Solids* 13 (1973), Nr. 3-4, S. 249–255
- [Dietz u. a. 1982] DIETZ, W. ; NEUSSER, H. J. ; BOESL, U. ; SCHLAG, E. W. ; LIN, S. H.: A model for multi-photon ionization mass-spectroscopy with application to benzene. In: *Chem. Phys.* 66 (1982), Nr. 1–2, S. 105–127
- [Draude u. a. 2013] DRAUDE, F. ; GALLA, S. ; PELSTER, A. ; TENTSCHEIT, J. ; JUNGNI-CKEL, H. ; HAASE, A. ; MANTION, A. ; THÜNEMANN, A. F. ; TAUBERT, A. ; LUCH, A. ; ARLINGHAUS, H. F.: ToF-SIMS and Laser-SNMS analysis of macrophages after exposure to silver nanoparticles. In: *Surface and Interface Analysis* 45 (2013), Nr. 1, S. 286–289
- [Echlin 1992] ECHLIN, P.: *Low-Temperature Microscopy and Analysis*. Plenum Press, New York, 1992
- [Fartmann 2004] FARTMANN, M.: *Darstellung subzellulärer Strukturen und quantitative Abbildung borhaltiger Krebsmedikamente in kryopräparierten Zellkulturen und Geweben mittels Laser-SNMS und TOF-SIMS*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2004

- [Fartmann u. a. 2003] FARTMANN, M. ; DAMBACH, S. ; KRIEGESKOTTE, C. ; LIPINSKY, D. ; WIESMANN, H. P. ; WITTIG, A. ; SAUERWEIN, W. ; ARLINGHAUS, H. F.: Subcellular imaging of freeze-fractured cell cultures by TOF-SIMS and Laser-SNMS. In: *Appl. Surf. Sci.* 203 (2003), Januar, S. 726–729
- [Galla 2006] GALLA, S.: *Einfluss unterschiedlicher Laserparameter auf die Photoionisierung und Photofragmentierung von Carbonsäuren in der Gasphase und nach Zerstäubung von Ag-Oberflächen*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2006
- [Ge u. a. 2014] GE, Liangpeng ; LI, Qingtao ; WANG, Meng ; OUYANG, Jun ; LI, Xiaojian ; XING, Malcolm M.: Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity. In: *International journal of nanomedicine* 9 (2014), S. 2399
- [Gedanken u. a. 1982] GEDANKEN, A. ; ROBIN, M. B. ; KUEBLER, N. A.: Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organo-metallic systems. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), Nr. 21, S. 4096–4107
- [Gillen u. Roberson 1998] GILLEN, G. ; ROBERSON, S.: Preliminary evaluation of an SF_5^+ polyatomic primary ion beam for analysis of organic thin films by secondary ion mass spectrometry. In: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 12 (1998), Nr. 19, S. 1303–1312
- [Gobeli u. a. 1985] GOBELI, D. A. ; YANG, J. J. ; EL-SAYED, M. A.: Laser multiphoton ionization dissociation mass-spectrometry. In: *Chem. Rev.* 85 (1985), Dezember, Nr. 6, S. 529–554. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00070a002>. – DOI 10.1021/cr00070a002. – ISSN 0009–2665
- [Gogoi u. a. 2006] GOGOI, Sonit K. ; GOPINATH, P. ; PAUL, Anumita ; RAMESH, A. ; GHOSH, Siddhartha S. ; CHATTOPADHYAY, Arun: Green Fluorescent Protein-Expressing Escherichia coli as a Model System for Investigating the Antimicrobial Activities of Silver Nanoparticles. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 22, S. 9322–9328
- [Govorkov u. a. 2001] GOVORKOV, K.W. ; VOGLER, W.K. ; VOSS, F. ; PÄTZEL, R.: *Beam delivery system for molecular Fluorine (F₂) Laser*. 12 2001
- [Graf u. a. 2009] GRAF, Philipp ; MANTION, Alexandre ; FOELSKE, Annette ; SHKILNYY, Andriy ; MAŠIĆ, Admir ; THÜNEMANN, Andreas F. ; TAUBERT, Andreas: Peptide-Coated Silver Nanoparticles: Synthesis, Surface Chemistry, and pH-Triggered, Reversible Assembly into Particle Assemblies. In: *Chemistry-A European Journal* 15 (2009), Nr. 23, S. 5831–5844
- [Grottemeyer u. Schlag 1989] GROTEMEYER, Juergen ; SCHLAG, Edward W.: Biomolecules in the gas phase: multiphoton ionization mass spectrometry. In: *Accounts of Chemical Research* 22 (1989), Nr. 11, S. 399–406

- [Haase u. a. 2011] HAASE, A. ; ARLINGHAUS, H.F. ; TENTSCHERT, J. ; JUNGNICHEL, H. ; GRAF, P. ; MANTION, A. ; DRAUDE, F. ; GALLA, S. ; PLENDL, J. ; GOETZ, M. E. ; MASIC, A. ; MEIER, W. ; THÜNEMANN, A.F. ; TAUBERT, A. ; LUCH, A.: Application of Laser Postionization Secondary Neutral Mass Spectrometry/Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry in Nanotoxicology: Visualization of Nanosilver in Human Macrophages and Cellular Responses. In: *ACSNANO* 5 (2011), Nr. 4, S. 3059–3068
- [Hagenhoff 1994] HAGENHOFF, B.: *Sekundärionenmassenspektrometrie an molekularen Oberflächenstrukturen*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1994
- [Hager u. Wallace 1988] HAGER, James W. ; WALLACE, Stephen C.: Two-laser photoionization supersonic jet mass spectrometry of aromatic molecules. In: *Analytical Chemistry* 60 (1988), Nr. 1, S. 5–10
- [Heile 2011] HEILE, A.: *Vergleich und Kombination unterschiedlicher Methoden zur Erhöhung der Sekundärionen-Ausbeute von Molekülschichten bei der Sekundärionenmassenspektrometrie*. Münster, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2011
- [Hellweg 2007] HELLWEG, S.: *Einfluss unterschiedlicher Primärionenparameter auf den Nachweis hybridisierter, markierungsfreier DNA mit der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2007
- [Hesse u. a. 2005] HESSE, M. ; MEIER, C. ; ZEEH, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart New York : Thieme Verlag, 2005
- [Hill 2001] HILL, R. (Hrsg.): *Primary Ion Beam Systems*. In: *Vickerman J.C and Briggs D.: ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*. IM Publications LLP, 2001
- [Ilkov u. a. 1992] ILKOV, F. A. ; DECKER, J. E. ; CHIN, S. L.: Ionization of Atoms in the Tunneling Regime With Experimental-evidence Using Hg Atoms. In: *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 25 (1992), Oktober, Nr. 19, S. 4005–4020
- [IonTof-GmbH] IONTOF-GMBH: *Betriebsanleitung ToF-SIMS Software Ion-Spec Version 4.1*. Heisenbergstr. 15 48149 Münster,
- [Kaur u. Tikoo 2013] KAUR, J. ; TIKOO, K.: Evaluating cell specific cytotoxicity of differentially charged silver nanoparticles. In: *Food Chem Toxicol* 51 (2013), S. 1–14
- [Kersting u. a. 2004] KERSTING, R. ; HAGENHOFF, B. ; KOLLMER, F. ; MÖLLERS, R. ; NIEHUIS, E.: Influence of primary ion bombardment conditions on the emission of molecular secondary ions. In: *Appl. Surf. Sci.* 231 (2004), S. 261–264

- [Kim u. Choi 2012] KIM, Seungjae ; CHOI, In-Hong: Phagocytosis and endocytosis of silver nanoparticles induce interleukin-8 production in human macrophages. In: *Yonsei medical journal* 53 (2012), Nr. 3, S. 654–657
- [Kollmer 1997] KOLLMER, F.: *Aufbau und Erprobung eines Flugzeitmassenspektrometers mit gitterlosem Reflekttron*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 1997
- [Kollmer 2001] KOLLMER, F.: *Abbildende Nanobereichsanalyse mit der Flugzeitmassenspektrometrie zerstäubter Ionen (TOF-SIMS) und Neutralteilchen (Laser-SNMS)*, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2001
- [Kollmer 2004] KOLLMER, F.: Cluster primary ion bombardment of organic materials. In: *Appl. Surf. Sci.* 231 (2004), S. 153–158
- [Kriegeskotte 2010] KRIEGESKOTTE, C.: *Entwicklung von Methoden zur Analyse von biologischen Gewebeproben mittels Laser-SNMS für die Differentialdiagnose und pharmakokinetische Untersuchungen.*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Diss., 2010
- [Lambert u. a. 2012] LAMBERT, B.L. ; GRONERT, S. ; SHURVELL, H. F. ; A., Lightner D.: *Spektroskopie-Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*. Pearson, 2012. – ISBN 9783868941463
- [LASEROPTIK-GmbH] LASEROPTIK-GMBH: *Berechneter Transmissionsverlauf in Abhängigkeit des Einfallswinkels eines dielektrischen Abschwächers für eine Wellenlänge von 157 nm bei einer optimale Beschichtung*. Horster Str. 20 30826 Garbsen - Germany,
- [Letokhov 1987] LETOKHOV, V. S.: *Laser Photoionization Spectroscopy*. Orlando : Academic Press, 1987
- [Lide 1992] LIDE, D.R.: *Ionization potentials of atoms and atomic ions in Handbook of Chem. and Phys.* CRC Press, 1992. – 10–211 S.
- [Lok u. a. 2006] LOK, Chun-Nam ; HO, Chi-Ming ; CHEN, Rong ; HE, Qing-Yu ; YU, Wing-Yiu ; SUN, Hongzhe ; TAM, Paul Kwong-Hang ; CHIU, Jen-Fu ; CHE, Chi-Ming: Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. In: *Journal of Proteome research* 5 (2006), Nr. 4, S. 916–924
- [Lok u. a. 2007] LOK, Chun-Nam ; HO, Chi-Ming ; CHEN, Rong ; HE, Qing-Yu ; YU, Wing-Yiu ; SUN, Hongzhe ; TAM, PaulKwong-Hang ; CHIU, Jen-Fu ; CHE, Chi-Ming: Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. In: *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* 12 (2007), Nr. 4, S. 527–534
- [Lubman 1988] LUBMAN, David M.: Analytical multiphoton ionization mass spectrometry. Part I. Theory and instrumentation. In: *Mass Spectrometry Reviews* 7 (1988), Nr. 5, S. 535–554

- [Matsunami u. a. 1984] MATSUNAMI, N. ; YAMAMURA, Y. ; ITIKAWA, Y. ; ITOH, N. ; KAZUMATA, Y. ; MIYAGAWA, S. ; MORITA, K. ; SHIMIZU, R. ; TAWARA, H.: Energy dependence of the ion-ion-induced sputtering yields of monoatomic solids. In: *Atom. Data Nucl. Data Tables* 31 (1984), Nr. 1, S. 1–80
- [McLafferty u. a. 2013] MCLAFFERTY, F.W. ; TURECEK, F. ; SCHENK, B.: *Interpretation von Massenspektren*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 9783642398483
- [Möller 2001] MÖLLER, J.: *Aufbau einer Kombinationsapparatur für die Sekundärionen- und die resonante Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2001
- [Möller 2008] MÖLLER, J.: *Analysen kryopräparierter nicht-dehydrierter Probensysteme mit Hilfe eines neu entwickelten ToF-SIMS-Instruments mit integrierter Hochvakuumkryoschnittapparatur*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2008
- [Möllers 1996] MÖLLERS, R.: *Flugzeitmassenspektrometrische Untersuchungen zur Zerstäubung und Photoionisierung organischer Moleküle*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1996
- [Nagy u. a. 2005] NAGY, G. ; GELB, L. D. ; WALKER, A. V.: An investigation of enhanced secondary ion emission under Au_n^+ ($n = 1 - 7$) bombardment. In: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 16 (2005), Mai, Nr. 5, S. 733–742
- [Nel u. a. 2006] NEL, Andre ; XIA, Tian ; MÄDLER, Lutz ; LI, Ning: Toxic potential of materials at the nanolevel. In: *Science* 311 (2006), Nr. 5761, S. 622–627
- [Niehuis 1988] NIEHUIS, E.: *Entwicklung und Anwendung von hochauflösenden Flugzeit-spektrometern für die statische Sekundärionen-Massenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1988
- [NIST, National Institute of Standards and Technology] NIST, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *NIST Net Home Page*. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=pyrene&Units=SI>, (11.10.2014),
- [Otto 2011] OTTO, M.: *Analytische Chemie*. John Wiley & Sons, 2011. – ISBN 9783527328819
- [Pachuta u. Cooks 1987] PACHUTA, S. J. ; COOKS, R. G.: Mechanisms in molecular SIMS. In: *Chem. Rev.* 87 (1987), Nr. 3, S. 647–669
- [Pelster 2011] PELSTER, A.: *Laser-SNMS- und ToF-SIMS-Untersuchungen der lateralen Verteilung von Silber-Nanopartikel in Makrophagen*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2011

- [Posthumus 2004] POSTHUMUS, J. H.: The dynamics of small molecules in intense laser fields. In: *Rep. Prog. Phys.* 67 (2004), Mai, Nr. 5, S. 623–665
- [Rinnen 2009] RINNEN, S.: *Theoretische Beschreibung und experimentelle Optimierung der raum-zeitlichen Überlagerung zerstäubter Sekundärneutralteilchen mit gepulster Laserstrahlung*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2009
- [Robin 1980] ROBIN, MB: Multiphoton fragmentation and ionization. In: *Applied optics* 19 (1980), Nr. 23, S. 3941–3947
- [Samartsev u. a. 2005] SAMARTSEV, A. V. ; DUVENBECK, A. ; WUCHER, A.: Sputtering of indium using Au_m projectiles: Transition from linear cascade to spike regime. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), September, Nr. 11, S. 115417
- [Schnieders 1999] SCHNIEDERS, A.: *Quantitative Surface Analysis by Laser Postionization of Sputtered Neutrals*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1999
- [Schröder 2006] SCHRÖDER, M.: *Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie an Thio self assembly Monolagen auf Gold*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2006
- [Seah 2007a] SEAH, M. P.: Analysis of cluster ion sputtering yields: correlation with the thermal spike model and implications for static secondary ion mass spectrometry. In: *Surf. Interface Anal.* 39 (2007), Juli, Nr. 7, S. 634–643
- [Seah 2007b] SEAH, M. P.: Cluster ion sputtering: molecular ion yield relationships for different cluster primary ions in static SIMS of organic materials. In: *Surf. Interface Anal.* 39 (2007), November, Nr. 11, S. 890–897
- [Sigma Aldrich] SIGMA ALDRICH: *Material Safety Data Sheet*.
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=P6258&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigma%2Fp6258%3Flang%3Dde>, (11.10.2014),
- [Sigmund 1969] SIGMUND, P.: Theory of sputtering: I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. Errata. In: *Phys. Rev.* 187 (1969), Nr. 2, S. 768
- [Sigmund u. Claussen 1981] SIGMUND, P. ; CLAUSSEN, C.: Sputtering from elastic-collision spikes in heavy-ion-bombarded metals. In: *J. Appl. Phys.* 52 (1981), Nr. 2, S. 990–993

- [Sohn 2011] SOHN, Sascha: *Integration eines durchstimmbaren Femtosekundenlasersystems in eine Laser-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie-Apparatur zur Nachionisierung von zerstäubten Atomen und Molekülen*. Münster, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Diss., 2011
- [Stiller u. Johnston 1985] STILLER, Steven W. ; JOHNSTON, Murray V.: Competitive fragmentation processes in multiphoton ionization: the role of ladder switching. In: *The Journal of Physical Chemistry* 89 (1985), Nr. 13, S. 2717–2719
- [Suliman Y u. a. 2013] SULIMAN Y, A.O. ; ALI, D. ; ALARIFI, S. ; HARRATH, A.H. ; MANSOUR, L. ; ALWASEL, S.H.: Evaluation of cytotoxic, oxidative stress, proinflammatory and genotoxic effect of silver nanoparticles in human lung epithelial cells. In: *Environ Toxicol* (2013)
- [Swanson 1983] SWANSON, L. W.: Liquid-metal ion sources - mechanism and applications. In: *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res.* 218 (1983), Nr. 1–3, S. 347–353
- [Swanson 1994] SWANSON, L. W.: Use of the liquid metal ion source for focused beam applications. In: *Appl. Surf. Sci.* 76-77 (1994), März, Nr. 1–4, S. 80–88
- [Taylor 1964] TAYLOR, G. I.: Disintegration of water drops in electric field. In: *Proc. Roy. Society of London A* 280 (1964), Nr. 138, S. 383–397
- [Terhorst 1994] TERHORST, M.: *Laserionisierung und Flugzeitmassenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen: Grundlagen, Geräteentwicklung und Anwendung in der Oberflächen- und Mikrobereichsanalytik*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1994
- [Thompson 1981] THOMPSON, D. A.: High-density cascade effects. In: *Radiat. Eff. Defects Solids* 56 (1981), Nr. 3-4, S. 105–150
- [Thompson 1987] THOMPSON, M. W.: The velocity distribution of sputtered atoms. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 18 (1987), Februar, Nr. 4, S. 411–429
- [Touboul u. a. 2005] TOUBOUL, D. ; KOLLMER, F. ; NIEHUIS, E. ; BRUNELLE, O. A. a. A. and Laprévotte: Improvement of biological time-of-flight-secondary ion mass spectrometry imaging with a bismuth cluster ion source. In: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 16 (2005), Oktober, Nr. 10, S. 1608–1618. – ISSN 1044–0305
- [Vering 2008] VERING, G.: *Entwicklung einer Methodik zur Charakterisierung der Zusammensetzung des Ionenbeschussinduzierten Sekundärteilchenflusses durch Vergleich der Ausbeuteanteile photoinduzierter Ionenbildungsprozesse*. Münster, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2008
- [Vickerman u. Briggs 2013] VICKERMAN, John C. ; BRIGGS, David: *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*. IM Publications LLP, 2013. – ISBN 978–1–906715–17–5

- [Vorsa u. a. 1999] VORSA, V. ; KONO, T. ; WILLEY, K. F. ; WINOGRAD, N.: Femtosecond photoionization of ion beam desorbed aliphatic and aromatic amino acids: Fragmentation via alpha-cleavage reactions. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), September, Nr. 37, S. 7889–7895
- [Wang u. a. 1987] WANG, Y. L. ; LEVI-SETTI, R. ; CHABALA, J.: A proposal for a high-resolution scanning ion microprobe based on laser nonresonant post-ionization of sputtered atoms. In: *Scanning Microsc.* 1 (1987), März, Nr. 1, S. 1–11. – ISSN 0891–7035
- [Wehbe u. a. 2008a] WEHBE, N. ; DELCORTE, A. ; HEILE, A. ; ARLINGHAUS, H. F. ; BERTRAND, P.: Molecular ion yield enhancement induced by gold deposition in static secondary ion mass spectrometry. In: *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008), Dezember, Nr. 4, S. 824–827
- [Wehbe u. a. 2008b] WEHBE, N. ; HEILE, A. ; ARLINGHAUS, H. F. ; BERTRAND, P. ; DELCORTE, A.: Effects of metal nanoparticles on the secondary ion yields of a model alkane molecule upon atomic and polyatomic projectiles in secondary ion mass spectrometry. In: *Anal. Chem.* 80 (2008), August, Nr. 16, S. 6235–6244
- [Weinkauf u. a. 1994] WEINKAUF, R. ; AICHER, P. ; WESLEY, G. ; GROTEMEYER, J. ; SCHLAG, E. W.: Femtosecond versus nanosecond multiphoton ionization and dissociation of large molecules. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), Nr. 34, S. 8381–8391
- [Wucher 1995] WUCHER, A.: Oberflächenanalytik mit dem Laser. In: *Colloquia Academica (Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mainz)*. Stuttgart : Franz Steiner Verlag, 1995, S. 55–91
- [Wucher 2001] WUCHER, A.: Laser Post-Ionisation: Fundamentals. In: VICKERMAN, J. C. (Hrsg.) ; BRIGGS, D. (Hrsg.): *ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*. Chichester : IM Publications and SurfaceSpectra, 2001, S. 347–373

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der Zerstäubung atomarer und molekularer Substanzen von einer Oberfläche. Das Primärion ist in orange dargestellt, positiv bzw. negativ geladene Teilchen sind mit einem + bzw. - gekennzeichnet. Neutrale Teilchen bilden den Rest.	4
2.2	Darstellung der Bildung geladener Sekundärteilchen bei der SIMS bzw. Laser-SNMS	5
2.3	Single-Knock-On Mechanismus: Das Primärion (orange) trifft auf die Oberfläche und direkt getroffene Teilchen (Primary-Recoils) werden desorbiert. Dabei kann das Primärion auch an tiefer liegenden Atomlagen reflektiert werden.	7
2.4	Stoßkaskaden Mechanismus: Das Primärion (orange) trifft auf die Oberfläche und gibt Impuls und Energie an die Primary-Recoils (rot) weiter, die wiederum mit weiteren Teilchen, den Secondary-Recoils (grün), in Wechselwirkung treten usw. Es entsteht eine Stoßkaskade, wodurch Recoilatome unterschiedlicher Generationen entstehen. . . .	8
2.5	Spike Mechanismus: Die Energiedichte an der Oberfläche ist hoch genug, so dass der überwiegende Teil der Festkörperatome in Bewegung ist, was durch schwarze Pfeile angedeutet ist. Es entsteht ein lokal stark erhitztes Volumen, welches Probenmaterial verdampfen lässt.	10
2.6	Betrachtung der Stoßkaskaden bei monoatomaren (links) und polyatomaren Primärionen (rechts). Bei geringen monoatomaren Primärionenströmen können die Stoßkaskaden als unabhängige Prozesse angesehen werden. Bei polyatomaren Primärionen erfolgt eine örtliche und zeitliche Überlappung der einzelnen Kaskaden, so dass örtlich eine hohe Energiedichte erreicht wird.	12
2.7	Energieverteilung nach Thompson (blau) mit $E_B = 3$ eV und nach Maxwell (rot) mit $E_M = 0.5$ eV.	14
2.8	Schematische Darstellung der Energieverteilung auf der Oberfläche zur Erläuterung der Fragmentierung molekularer Substanzen nach Benninghoven [1983]. r_F begrenzt den Bereich, aus dem überwiegend Fragmente stammen, und r_B den Bereich, aus dem intakte Moleküle desorbiert werden können.	16
2.9	Übersicht über die Ionisierungsmechanismen in der Laser-SNMS. . .	18

- 2.10 Übersicht über die nichtresonanten und resonanten Ionisierungsmechanismen in der Laser-SNMS. Zu jedem Prozess sind schematisch der Grundzustand des Atoms und seiner äußersten Valenzelektronen aufgetragen. Zusätzlich sind energetisch höher liegende Zwischenzustände des Atoms und das Ionisierungskontinuum dargestellt. 19
- 2.11 Mechanismen der Feldionisierung: Tunnelionisierung (links): Durch das Laserfeld erfolgt eine Verzerrung des Coulombpotentials $\phi(r)$. Valenzelektronen können die entstehende Potentialbarriere durch Tunnelprozesse überwinden. Over-the-Barrier-Ionisierung (rechts): das Coulombfeld wird derart verzerrt, dass Valenzelektronen sich nicht mehr in einem gebundenen Zustand befinden. 23
- 2.12 Darstellung der SPI und RMPI organischer Moleküle. Prozesse, die in Konkurrenz zur Ionisierung stehen, sind in sogenannten Verlustkanälen festgehalten (gewellte Pfeile). 25
- 2.13 Übersicht über die elektronischen Übergänge bei der Photoabsorption in Molekülbindungen. MO: Molekülorbital 26
- 2.14 Jablonski-Diagramm: Pfeile kennzeichnen die einzelnen intramolekularen Prozesse. Durchgezogene Pfeile bedeuten Strahlungsprozesse: Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz. Gepunktete Pfeile verdeutlichen strahlungslose Prozesse: Inter System Crossing, Internal Conversion. Vibronische Abregungsprozesse sind durch gewellte Pfeile visualisiert. Elektronische Grundzustände (Singulett, Triplett) sind durch dicke, vibronische durch dünne Querlinien gekennzeichnet. Auf rotatorische Zustände wurde aufgrund der Übersicht verzichtet. 28
- 2.15 Ladder-Switching Modell: In der Molekülleiter erfolgt die Absorption von Photonen. Übergänge auf Fragmentleitern erfolgen aus unterschiedlichen Zuständen des Moleküls durch Dissoziation. Unterschieden wird dabei zwischen DI (Dissoziation vor Ionisierung) und ID (Ionisierung vor Dissoziation). Molekülzustände sind durch M , Fragmente durch F gekennzeichnet. * beschreibt einen angeregten und + einen ionisierten Zustand. 31
- 2.16 Beschreibung der Zusammensetzung des Sekundärteilchenflusses in der Laser-SNMS. X_0 stellen die Ausgangsteilchen auf der Oberfläche dar, X_j die aus dem Sputterprozess desorbierten Teilchen und X_i die durch die Lasernachionisierung gebildeten Teilchen. Der Ladungszustand ist durch 0 (neutral) und q (geladen) gekennzeichnet. 36
- 2.17 Darstellung geometrischer Größen zur Berechnung der Raum-Zeit-Verteilung desorbierten Teilchen in Abhängigkeit des Radius r und der Winkel ϕ und ϑ im Bezug zum Auftreffpunkt der Primärionen. 40

2.18 Theoretische Berechnung der relativen Füllung des Ionisierungsvolumens für Silber in Abhängigkeit des Laserdelays t_l für unterschiedliche Primärionenpulslängen bei einer Laserfokushöhe von $400\ \mu\text{m}$ und einer Ausdehnung der Laserstrahlung von $\Delta r = 500\ \mu\text{m}$ 43

2.19 Schematische Darstellung der Überlagerung einzelner Flugzeitverteilungen und der daraus resultierenden Verteilung bei Verlängerung der Primärionenpulse. Die ersten PI (grün) erzeugen Sekundärteilchen der Spezies A mit einer Geschwindigkeitsverteilung $N_a(A, t)$. Die mittleren PI erzeugen die in grau dargestellten Verteilungen. Die letzten PI (blau) erzeugen eine Verteilung $N_b(A, t)$, dessen Maximum um $\Delta t = t_a - t_b$ verschoben ist. Die Überlagerung der Kurven ist in rot dargestellt. Zum Zeitpunkt t_1 befinden sich schnelle Sekundärteilchen der Spezies A (blau), mittlere (grau) und langsame (grün) gleichzeitig im Ionisierungsvolumen. 44

2.20 Theoretische Berechnung der relativen Füllung des Ionisierungsvolumens für unterschiedliche Bindungsgeschwindigkeiten anhand der Elemente Silizium, Chrom und Silber in Abhängigkeit des Laserdelays t_l bei einer Primärionenpulslänge von $100\ \text{ns}$ (oben) und $1000\ \text{ns}$ (unten). Laserfokushöhe: $400\ \mu\text{m}$, Fokusgröße: $\Delta r = 500\ \mu\text{m}$ 45

2.21 Schematische Darstellung der Bildung eines Molekülions M^+ ($A - B - C - D$) und eines Fragments F^+ ($A - B$) nach dem Beschuss einer mit dem Molekül M bedeckten Substratoberfläche. Das Molekülion kann nur durch eine intakte Desorption und Lasernachionisierung gebildet werden. Das Fragment F kann jedoch sowohl durch Sputter- als auch Photofragmentierung entstehen. Um die beiden Bildungsmechanismen zu unterscheiden, wird der Index ph für Photo- und sp für Sputterfragmentierung verwendet. Zusätzlich ist in Klammern das Molekül bzw. Molekülfragment angegeben, aus dem das Fragment $A - B$ gebildet wurde. 46

2.22 Schematische Darstellung der Flugzeitverteilung des Moleküls M und des Fragments $A - B$, wobei bei der Betrachtung des Fragments zwischen dem Photofragment F_{ph} und dem Sputterfragment F_{sp} unterschieden wird. Aufgrund unterschiedlicher Massen des Moleküls M und des Fragments F treten die Flugzeitverteilungen zueinander versetzt auf. Zusätzlich dazu kann aufgrund unterschiedlicher Bildungswege zwischen den Verteilungen von F_{ph} und F_{sp} unterschieden werden, sowie zwischen den Verteilungen der einzelnen Photofragmente $F_{ph,ABCD}$ bzw. $F_{ph,ABC}$, die aus unterschiedlichen Ausgangsmolekülen entstanden sind. Die Überlagerung aller Fragmentverteilungen ist in rot dargestellt. 47

3.1 Darstellung der kombinierten ToF-SIMS/Laser-SNMS Apparatur. 52

3.2	Darstellung des UV- bzw. VUV-Lasersystems bestehend aus dem Laser LPX 120i (193 nm) (1) mit einem an Raumatmosphäre geführten Strahlengang und dem Laser LPF 200 (157 nm) (2) mit einer gekapselten, von der Raumluft getrennten Strahlführung (3) und dessen Integrierung an den Hauptrezipienten (2) der ToF-SIMS \ Laser-SNMS Apparatur.	56
3.3	Transmission der dielektrischen Abschwächer für 157 nm Strahlung in Abhängigkeit des Winkel nach LASEROPTIK-GmbH. Der Winkel α stellt den halben Winkel zwischen beiden Abschwächern dar.	60
3.4	Zeitlicher Ablauf eines Analysezyklusses in der Laser-SNMS.	63
4.1	Struktur des Pyrens mit Orbital- und Elektronensystem.	66
4.2	Mesomeriestabilisierung des Pyren-Kations.	66
4.3	Grundstruktur von Aminosäuren (links) und Struktur der Aminosäuren Phenylalanin, Tryptophan, Valin und Prolin (rechts).	67
4.4	Prinzip der α -Spaltung: Durch Elektronen oder Photonen zugeführte Energie führt durch Herausschlagen eines Elektrons aus einer bestehenden Doppelbindung oder einem nichtbindenden Zustand eines Atoms zu einer Radikalbildung. Besitzt das Radikal nun eine erhöhte Tendenz Elektronen abzugeben und demnach eine hohe Donorkapazität, so bildet sich eine zusätzliche Bindung zum Nachbaratom unter einer Bindungsspaltung aus. a) Die Restgruppe R wird durch Ausbildung einer Doppelbindung zwischen dem Stickstoffatom der Aminogruppe und dem C_{α} -Kohlenstoff vom Molekül getrennt. b) Die Carboxylgruppe wird durch Spaltung der Bindung zwischen dem C_{α} -Kohlenstoff und der Carboxylgruppe separiert.	68
4.5	Chemische Struktur des Dipeptides (Phe-Pro) bestehend aus den Aminosäuren Phenylalanin (Phe) und Prolin (Pro).	69
4.6	Oben: Zusammensetzung des Gramacidins D. Unten: Chemische Struktur des Gramacidins A mit R_1 (Valin) und R_2 (Tryptophan).	70
4.7	Silbernanopartikel (links) geben über die Oberfläche Ag^+ -Ionen ab, die keimtötend wirken können. Die rechte Abbildung zeigt schematisch ein Bakterium, an dessen Oberfläche normale Antibiotika nur an Punkt A und Punkt B angreifen können. Silbernanopartikel jedoch besitzen mehr Angriffspunkte und verstärken somit die antibakterielle Wirkung.	72
4.8	Übersicht des Peptides für die Nanopartikelbildung und dessen Anbindung an die Silberoberfläche.	73
4.9	Schematische Darstellung des Sprayverfahrens. Über einen N_2 -Fluss am hinteren Teil eines Sprayaufsatzes erfolgt die Spraywirkung auf die Moleküllösung.	75
4.10	Prozess des UHV-Gefrierbruches.	77

5.1 Links: Aufbau einer herkömmlichen, für die SIMS verwendeten Bismutquelle nach [IonTof-GmbH]. Ungepulste Komponenten der Quelle sind in grau dargestellt, gepulste Komponenten des Massenfilters in blau. Der graue Bereich um die optische Achse beschreibt die mögliche Flugbahn der Primärionen im HC-Mode mit zwei Crossover. Rechts: Timingschema des Massenfilters. Prechopper und Chopper werden durch den Prechopperlead Δt_{pl} zeitlich versetzt gepulst angesteuert. Die Pulslänge der Ablenkereinheiten ist durch die Länge Δt_{pc} für den Prechopper und Δt_{ch} für den Chopper regelbar. 81

5.2 Links: Separierung von Bi_3^+ (orange) im Massenfiter einer Bismutquelle. Der Massenfiter besteht aus den zwei Ablenkerpaaren Prechopper und Chopper und einer dazwischen liegenden Flugstrecke. Rechts: Das Timing beschreibt, wann an den jeweiligen Ablenkerpaaren eine gepulste Spannung anliegt. 82

5.3 Links: Separierung von Bismutspezies durch den Massenfiter bei langen Primärionenpulsen. Eine Trennung von nur einer Spezies ist hier aufgrund der langen PI-Pulse und der zu kurzen Flugstrecke zwischen den Ablenkerpaaren nicht möglich. Es kommt zu einer Überlagerung von mehreren Bismutspezies im Puls. Rechts: Timing der Spannungspulse an den Ablenkerpaaren. 83

5.4 Darstellung der Flugzeit einzelner Bismutspezies zwischen Prechopper und Chopper bei einer Primärionenpulslänge von 100ns. 84

5.5 Schematische Darstellung der Ansteuerung gepulster Komponenten der Ga- bzw. Bi-Quelle, der Extraktion und des Lasers für die Laser-SNMS. 86

5.6 Timingschema der Bismut-Laser-SNMS, aufgeteilt in die zeitliche Abfolge der gepulsten Komponenten für die Bismutquelle (oben), das Timing des Triggersignals zur zeitgenauen Ansteuerung des Laserpulses (Mitte) und das Timing des Gegenfeldes bzw. der Extraktion (unten). 87

5.7 Bestimmung der relativen Auftreffzeitpunkte von Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ auf der Oberfläche einer Silberprobe. Durch die Überlagerung der Ag^+ -Signale nicht kalibrierter SIMS-Spektren können durch den Abstand der ansteigenden Flanken des jeweiligen Silbersignals die Flugzeitunterschiede der Primärionen in der Quelle und bis zur Probenoberfläche angegeben werden. 89

5.8 Theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Flugzeiten der Primärionen zwischen Prechopper und Chopper für unterschiedliche Primärionenarten. Experimentell gibt der Prechopperlead die Flugzeit der Ionen zwischen Prechopper und Chopper wieder. Theoretische Werte basieren auf der Berechnung der Energie und Masse der Teilchen. 92

- 5.9 Darstellung der Zusammensetzung des PI-Pulses für PL(Bi_1^+)-Einstellungen bei einer PI-Pulslänge von 400 ns nach Durchlaufen des Chopperbereichs. Im Bereich des Choppers werden Bi_1^+ - und Bi_3^{++} -Ionen heraus geschnitten, was durch die senkrecht gestrichelten Linien gekennzeichnet ist. Daraus resultiert für Bi_1^+ eine volle Pulslänge von 400 ns und für Bi_3^{++} eine verminderte Pulslänge von 120 ns. 93
- 5.10 Darstellung der Zusammensetzung des PI-Pulses für PL(Bi_3^+)-Einstellungen bei einer PI-Pulslänge von 400 ns nach Durchlaufen des Chopperbereichs. Hierbei existieren neben Bi_3^+ mit einer Pulslänge von 400 ns zusätzlich schnellere Bi_5^{++} -Teilchen und langsamere Bi_7^{++} mit einer verringerten Pulslänge von 216 ns bzw. 231 ns im Puls. 94
- 5.11 Darstellung der zeitlichen Abstände zur Berechnung der effektiven Pulslänge t_{eff} einer Bismutspezies Bi_n^q bei Chopperpulsen der Länge Δt_{ch} . Primärteilchen, die sich zum Zeitpunkt des Chopperpulses im Chopperbereich befinden, werden auf die Probenoberfläche gelenkt und bilden den Primärionenpuls. Dargestellt ist die Situation für PL(Bi_3^+)-Einstellungen, wodurch der Bi_3^+ -Primärionenpuls eine Länge von t_p besitzt. Alle weiteren Bismutspezies sind mit geringerer Pulslänge t_{eff} vertreten. V_{ch} beschreibt die am Chopper angelegte Spannung und $\frac{dN}{dt}(Bi_n^q)$ die pro Zeit in den Chopperbereich eintretenden Bismutionen Bi_n^q 96
- 5.12 Darstellung der Zusammensetzung des Primärionenpulses aus unterschiedlichen Bismut-Spezies für unterschiedliche Pulslängen ausgehend von PL(Bi_1^+)-Massenfiltereinstellungen. Farblich dargestellte Querbalken definieren jeweils die Grenze des herausgeschnittenen Pulses bei der jeweiligen Pulslänge. Für 100 ns ergibt sich beispielsweise nur Bi_1^+ als PI-Spezies, für 400 ns kommt zusätzlich Bi_3^{++} dazu usw. 97
- 5.13 Anteile der Bismutspezies am Gesamtpuls von 1000 ns bei unterschiedlichen Prechopperlead-Einstellungen für Bi_1^+ (oben), Bi_3^+ (Mitte) und Bi_5^+ (unten). In die Berechnung geht nach Formel 5.6 die effektive Pulslänge und der jeweilige effektive Stromanteil am Gesamtstrom mit ein. 99
- 5.14 Theoretische Berechnung der Anzahl der Primärionen pro Puls für jede einzelne Bismutspezies und die Summe aller Spezies bei Verlängerung der Primärionenpulse ausgehend von PL(Bi_3^+)-Einstellungen. 101
- 5.15 Flugzeitverteilungen von Silber unter Verwendung von Bi_1^+ , Bi_3^+ und Bi_5^+ als Primärionen. $t_p = 100$ ns; $\lambda = 193$ nm 102
- 5.16 Flugzeitverteilung von Silber mit Unterdrückung des Chopperpulses. $t_p = 100$ ns; $\lambda = 193$ nm. Einzelne Maxima der Verteilung sind unterschiedlichen Bismutspezies zuzuordnen. Als Vergleich wurden zusätzlich die Verteilungen für Bi_1^+ (blau), Bi_3^+ (rot) und Bi_5^+ (grün) aus Abbildung 5.15 in das Diagramm integriert. 103

6.1 Flugzeitverteilungen der nachionisierten Sekundärneutralteilchen Ag , Ag_2 , Ag_3 unter der Verwendung unterschiedlicher PI-Spezies mit a) Ga^+ ; b) Bi_1^+ ; c) Bi_3^+ und d) Bi_5^+ . $t_p = 100\text{ns}$; $\lambda = 193\text{nm}$ 105

6.2 Auf den Strom normiertes Laser-SNMS Signal des Silbers unter Verwendung von Ga^+ , Bi_1^+ , Bi_3^+ , Bi_5^+ als Primärionen und einer Wellenlänge von 193nm (grau) bzw. 157nm (blau). $t_p = 100\text{ns}$. Das Laserdelay für die Laser-SNMS Messungen wurde jeweils auf die in den Flugzeitverteilungen ermittelten Maxima eingestellt, um bei einer Pulslänge von 100ns eine maximale Füllung des Ionisierungsvolumens zu garantieren. 107

6.3 Flugzeitverteilungen von Silber bei einer PI-Pulslänge von 100ns (oben) und 400ns (unten) unter Verwendung von $PL(Bi_1^+)$ -Massenfiltereinstellungen. $\lambda = 193\text{nm}$ 110

6.4 Darstellung zweier zueinander zeitlich versetzter, theoretisch berechneter Flugzeitverteilungen bei der Verwendung unterschiedlicher PI-Pulslängen von 400ns (blau) und 120ns (grün) für das Element Silber und der Gesamtverteilung (rot), die sich aus der Überlagerung beider Einzelkurven ergibt. Aufgetragen ist die Teilchenzahl N_{IV} im Ionisierungsvolumen basierend auf einer Thompson-Geschwindigkeitsverteilung für gesputterte Ag -Sekundärneutralteilchen. Die dargestellte Situation entspricht der Flugzeitverteilung unter Verwendung eines 400ns Pulses mit $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen. Die blaue Kurve entspricht einer Verteilung unter Verwendung von Bi_1^+ -Primärionen, die grüne einer Verteilung unter der Verwendung von Bi_3^{++} -Primärionen. Der Versatz beider Kurven entspricht dem zeitlichen Unterschied des Auftreffens der Primärionen auf der Probenoberfläche. 111

6.5 Experimentell ermittelte Flugzeitverteilungen von Silber bei unterschiedlichen Primärionenpulslängen für $PL(Bi_1^+)$ -Massenfiltereinstellungen. $\lambda = 193\text{nm}$ 112

6.6 Experimentell ermittelte Flugzeitverteilung von Silber bei unterschiedlichen Primärionenpulslängen für $PL(Bi_3^+)$ -Massenfiltereinstellungen. $\lambda = 193\text{nm}$ 113

6.7 Auf den Strom und das jeweilige Maximum normierte Intensitäten des Silbers in Abhängigkeit der Pulslänge für a) $PL(Bi_1^+)$ - und b) $PL(Bi_3^+)$ -Massenfiltereinstellungen. 114

6.8 Oben: Ausschnitt eines Laser-SNMS Massenspektrums des Pyrens ($C_{16}H_{10}$) im Massenbereich von 0u bis 250u . $t_p = 1500\text{ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{nm}$. Unten: Darstellung des Massenbereichs von 40u bis 195u . 117

6.9 Ausschnitt des Laser-SNMS Massenspektrums aus Abbildung 6.8 im Massenbereich um 202u . $t_p = 1500\text{ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{nm}$. Darstellung der Signalreihe des Pyrens $C_{16}H_X$ und des Signals des Isotops $^{13}C_{16}H_{10}$. 118

- 6.10 Ausschnitt des Laser-SNMS Massenspektrums des Pyrens im Massenbereich von 250 u bis 500 u. $t_p = 1500$ ns; PL(Bi_3^+); $\lambda = 193$ nm 119
- 6.11 Mögliche Bildungswege der Signale des Pyrens in der Laser-SNMS. M_n bezeichnet gebildete Cluster des Pyrens, M das Pyrenmolekül und F_i durch den Sputterprozess bzw. Photofragmentierung entstandene Fragmente. Die Bezeichnung $F_{i,j}$ soll die Bildung weiterer Fragmente aus schon gebildeten beschreiben. 120
- 6.12 Intensitäten der einzelnen Fragmentensignale C_XH_Y (blau), des Moleküls $C_{16}H_X$ (rot) und der Summe aller Fragmente (dunkelblau). $t_p = 1500$ ns; PL(Bi_3^+); $\lambda = 193$ nm 121
- 6.13 Laser-SNMS-Signalintensität des $C_{16}H_X$ -Moleküls in Abhängigkeit der Anzahl der Messungen auf einer Probenstelle bei unterschiedlichen PI-Pulslängen (100 ns-1500 ns). Die Quelle wurde dabei im BA-Modus bei einem für die Aufnahme von Flugzeitverteilungen üblichen Strom verwendet. PL(Bi_1^+); $\lambda = 193$ nm 122
- 6.14 Verhältnisse der Laser-SNMS-Signalintensitäten des Moleküls $C_{16}H_X$ und des Fragments C_7H_X in Abhängigkeit der Anzahl der Messungen auf einer Probenstelle bei unterschiedlichen PI-Pulslängen. BA-Modus; PL(Bi_1^+); $\lambda = 193$ nm 123
- 6.15 Oben: Flugzeitverteilungen des Pyrens $C_{16}H_{10}$, des Clustersignals (Pyren)₂ und des Si-Signals. Unten: Flugzeitverteilungen des Pyrens $C_{16}H_{10}$ und der Fragmente $C_{15}H_7$ und C_6H_2 bei einem Abstand zwischen Oberfläche und Fokus von $1000 \mu\text{m}$. $t_p = 50$ ns; PL(Bi_3^+); $\lambda = 193$ nm 125
- 6.16 Yields für das Molekül $C_{16}H_X$, die Summe der Fragmente und die Summe der Cluster bei der Verwendung unterschiedlicher PI-Spezies. Die Intensitäten wurden bei Extraktionsdelays für eine jeweils maximale Füllung des Ionisierungsvolumens aufgenommen, welche zuvor anhand von Flugzeitverteilungen ermittelt worden waren. Zusätzlich sind die Molekül-zu-Fragment-Verhältnisse dargestellt. $t_p = 100$ ns; $\lambda = 157$ nm 127
- 6.17 Flugzeitverteilungen von Pyren $C_{16}H_{10}$ bei unterschiedlichen PI-Pulslängen. PL(Bi_1^+); $\lambda = 193$ nm 129
- 6.18 Flugzeitverteilungen von Pyren $C_{16}H_{10}$ bei unterschiedlichen PI-Pulslängen. PL(Bi_3^+); $\lambda = 193$ nm 130
- 6.19 Flugzeitverteilungen von Pyren $C_{16}H_{10}$ bei unterschiedlichen PI-Pulslängen. PL(Bi_5^+); $\lambda = 193$ nm 131
- 6.20 Übersicht der Yields des Pyrens $C_{16}H_X$ bei unterschiedlichen PI-Pulzusammensetzungen. $\lambda = 157$ nm 132

6.21 Entstehung der Gesamtflugzeitverteilung (gestrichelt) bei der Verwendung von langen PI-Pulsen. Jede im PI-Puls vorhandene Bismutspezies erzeugt beim Auftreffen auf der Oberfläche der Probe Sekundärteilchen, die jeweils einer eigenen Flugzeitverteilung unterliegen. t_{LP} beschreibt den Zeitpunkt des Laserpulses, zu dem sich nur ein Teil erzeugter Sekundärteilchen im Ionisierungsvolumen befindet. Die restlichen Sekundärteilchen tragen nicht zum Signal bei. 134

6.22 Verhältnisse aus den Yields des Pyrens $C_{16}H_X$ bei der Verwendung von $PL(Bi_3^+)$ - und $PL(Bi_1^+)$ - bzw. $PL(Bi_5^+)$ - und $PL(Bi_1^+)$ -Einstellungen für unterschiedliche PI-Pulslängen. $\lambda = 157\text{ nm}$ 135

6.23 Intensitäten des Molekülsignals $C_{16}H_X$ (a), der Summe der Fragment-signale (b), der Summe der Clustersignale (c) und das Molekül-zu-Fragmentverhältnis (d) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke. $t_p = 100\text{ ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{ nm}$ 137

6.24 Intensitäten des Molekülsignals $C_{16}H_X$ (a), der Summe der Fragment-signale (b), der Summe der Clustersignale (c) und das Molekül-zu-Fragmentverhältnis (d) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke. $t_p = 100\text{ ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 157\text{ nm}$ 138

6.25 Massenspektren des Pyrens mit unterschiedlichen Molekül-zu-Fragmentverhältnissen. Oben: $M/F = 0,75$ bei einer Bestrahlungsstärke von $1 \cdot 10^8\text{ W/cm}^2$; unten: $M/F = 84$ bei einer Bestrahlungsstärke von $5 \cdot 10^6\text{ W/cm}^2$; $t_p = 100\text{ ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 157\text{ nm}$ 139

6.26 Yields des Pyrensignals $C_{16}H_X$ bei unterschiedlichen PI-Spezies, Puls-längen und Nachionisierungswellenlängen. Das Extraktionsdelay und die Bestrahlungsstärke wurden so gewählt, dass ein jeweils maximales Signal erreicht wurde. $\lambda = 157\text{ nm}$ (blau); $\lambda = 193\text{ nm}$ (rot) 140

6.27 Überlagerung der jeweils auf das Maximum normierten Flugzeitverteilungen von Silber (Ag) und Pyren ($C_{16}H_{10}$) bei den PI-Pulslängen $t_p = 100\text{ ns}$ (oben) und $t_p = 1500\text{ ns}$ (unten). $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{ nm}$ 142

6.28 Laser-SNMS Massenspektren der Aminosäure Tryptophan bei hoher (oben) und reduzierter Bestrahlungsstärke (unten). $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{ nm}$ 146

6.29 Laser-SNMS Massenspektren unterschiedlicher Aminosäuren aufgebracht auf einem Aluminiumsubstrat: Prolin (oben), Valin (Mitte), Phenylalanin (unten). $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{ nm}$. Dabei sind die Fragmente durch den Namen der Aminosäure abzüglich der Masse des abgespaltenen Fragments gekennzeichnet. 147

6.30 Darstellung des α -Spaltungsmechanismus für a) Tryptophan und b) Phenylalanin. Aufgrund unterschiedlicher Ionisierungspotentiale sind die positiven Ladungen beim Tryptophan im aromatischen Teil und beim Phenylalanin an der Aminogruppe zu finden. 149

- 6.31 Laser-SNMS Massenspektrum einer Lösung aus Prolin, Valin und Tryptophan aufgebracht auf einem Aluminiumsubstrat. $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{nm}$ 149
- 6.32 Laser-SNMS Massenspektrum des Dipeptids Phe-Pro aufgebracht auf einem Aluminiumsubstrat. $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{nm}$ 150
- 6.33 Laser-SNMS Spektrum des Gramicidins. $t_p = 100\text{ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 157\text{nm}$. Dargestellt sind die Fragmente, die den im Gramicidin enthaltenen Aminosäuren zugeordnet werden können. 151
- 6.34 Intensitäten einiger charakteristischer (Trp-74, Ala-45, Leu-45) und uncharakteristischer (CH , C_2) Fragmente des Gramicidins in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke. $PL(Bi_3^+)$; $t_p = 30\text{ns}$; $\lambda = 157\text{nm}$ 153
- 6.35 Überlagerung zweier Laser-SNMS Massenspektren des Gramicidins D bei den unterschiedlichen Extraktionsdelays $ED = 4500\text{ns}$ (orange) und $ED = 4950\text{ns}$ (grün). Das orangefarbene Spektrum zeigt eine Dominanz bei kleineren Massen, das grüne bei größeren Massen. $PL(Bi_3^+)$; $t_p = 30\text{ns}$; $\lambda = 157\text{nm}$ 154
- 6.36 Auftragung der erreichbaren Yields aller Signale des Gramicidins bei der Verwendung von $PL(Bi_1^+)$ -, $PL(Bi_3^+)$ -, $PL(Bi_5^+)$ -Massenfiltereinstellungen. $t_p = 30\text{ns}$; $\lambda = 157\text{nm}$ 155
- 6.37 Yields einiger charakteristischer Gramicidinfragmente bei $PL(Bi_1^+)$ -, $PL(Bi_3^+)$ - und $PL(Bi_5^+)$ -Einstellungen. $t_p = 30\text{ns}$; $\lambda = 157\text{nm}$ 156
- 6.38 Laser-SNMS Massenspektrum einer reinen Ag-Nanopartikellösung. Als Stabilisator der Partikel wurde ein Peptid bestehend aus $(\text{Lys-Lys-Cys})_2$ verwendet. Ab Masse 50 u sind die Intensitäten um das 60-fache verstärkt dargestellt. $t_p = 100\text{ns}$; $PL(Bi_3^+)$; $\lambda = 193\text{nm}$ 157
- 6.39 Chemische Struktur der Aminosäuren Lysin, Cystein und des Peptids (Lys-Lys-Cys) , welches an die Oberfläche der Ag-Nanopartikel angebunden ist. 158
- 6.40 Schematische Darstellung des Prozesses der 3D-Abbildung. Dargestellt ist eine biologische Zelle (grün) nach Aufnahme von Nanopartikeln (grau). A) Analyse der ungesputterten gefriergebrochenen Oberfläche. B) Durch Materialabtrag können innen liegende Schichten freigelegt und analysiert werden. C) Nach ausreichender Sputterzeit kann die Zelle komplett abgetragen werden. D) Mögliche Ionenverteilungsbilder der Prozessstufen A bis C. 161
- 6.41 Laser-SNMS Untersuchung eines hydratisierten, gefrorenen Makrophagensystems nach Behandlung mit Silbrenanopartikeln [Draude u. a., 2013]. $PL(Bi_3^+)$; $t_p = 500\text{ns}$; $\lambda = 157\text{nm}$; Fläche: $75 \times 75 \mu\text{m}$; Raster: 128×128 Pixel. Gezeigt sind Ionenverteilungsbilder bestimmter Signale der Probe (vertikal) in Abhängigkeit der aufgetragenen Primärionendosisdichte (horizontal), wobei die maximale Intensität in gelb und die minimale in schwarz dargestellt ist. 163

- 6.42 Überlagerte Ionenverteilungsbilder von *Si* (blau), *Ag₂* (rot) und *K* (grün) aus den in Abbildung 6.41 dargestellten Verteilungsbildern. Durch das *K*-Signal ist die Zelle eindeutig eingrenzbar, wobei das *Si*-Signal nur außerhalb der Zelle auftritt. Das *Ag₂*-Signal ist den Nanopartikeln zuzuordnen und tritt eindeutig im Inneren der Zelle auf. Im letzten Bild ist durch den Abtrag der Zelle ein verstärktes Substratsignal auch im Bereich der Zelle zu sehen. 164
- 6.43 Linescan entlang der im Ionenverteilungsbild des Silbers (*Ag₂*) dargestellten weiße Linie. Hohe Intensitäten deuten auf Silberagglomerate hin und lassen eine Bestimmung der Größe der Agglomerate zu. . . . 165

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die Absorptionsbereiche einzelner chromophorer Gruppen.	27
2.2	Übergänge und Übergangsraten der im Jablonski-Diagramm dargestellten intramolekularen Prozesse.	30
3.1	Kenndaten des Lasersystems LPX 120i mit zusätzlich eingebauten optischen Komponenten.	58
3.2	Kenndaten des Lasersystems LPF 200 mit zusätzlichen eingebauten optischen Komponenten.	59
4.1	Verwendete Aminosäuren mit Summenformel und für diese Arbeit wichtigen physikalischen Eigenschaften. Unterschieden wird hierbei zwischen der geringsten adiabatischen Ionisierungsenergie IP und der Energie zum Entfernen eines Elektrons aus der Aminogruppe IP_N . . .	68
5.1	Oben: Theoretisch berechnete Flugzeiten einzelner Bismutspezies zwischen Prechopper und Chopper bei einer Teilchenenergie von 25 kV. Der Abstand zwischen den Ablenkern beträgt 0,189 m. Unten: Flugzeitunterschiede zwischen einzelnen Bismutspezies.	85
5.2	Stromanteile einzelner Bismutspezies am Gesamtstrom nach Hellweg [2007]. Ströme von Bi_9^{++} und Bi_7^+ wurden nicht gemessen.	98
6.1	Verhältnisse der normierten Signalintensitäten des Silbers bei der Verwendung unterschiedlicher Primärionenarten. Die Intensitäten zur Berechnung der Verhältnisse entsprechen denen aus Abbildung 6.2. . . .	108
6.2	Ionisierungsenergien einzelner Aminosäuren aus Campbell u. a. [1992]. Unterschieden wird hierbei zwischen der geringsten adiabatischen Ionisierungsenergie IP und der Energie zum Entfernen eines Elektrons aus der Aminogruppe IP_N	148
6.3	Verhältnisse der Yields für verschiedene charakteristische Gramacidin-signale bei der Verwendung unterschiedlicher PI-Arten. $t_p = 30$ ns; $\lambda = 157$ nm	156
6.4	Charakteristische Zell- und Ag-Nanopartikel-Signale in der Laser-SNMS nach Kriegeskotte [2010].	160

Danksagung

Mein Dank gilt den Personen, die mich während der Anfertigung der Arbeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. H.F. Arlinghaus danke ich für die interessante Aufgabenstellung, für die Bereitstellung aller dafür nötigen Materialien und die Möglichkeit, die Ergebnisse auf internationalen Fachtagungen vorzustellen.

Dr. D. Lipinsky für hilfreiche Anregungen während der Anfertigung dieser Arbeit.

S. Dambach, J. Möller, C. Kriegeskotte, A. Pelster, F. Draude und M. Körsgen für die Hilfe bei der Instandhaltung der Anlage und für die ständige Diskussionsbereitschaft bei Fragen zur SIMS und Laser-SNMS.

Meinem Bürokollegen S. Rinnen danke ich für das freundliche Arbeitsklima und die ständige Unterstützung bei wissenschaftlichen Themen sowie die Anschaffung eines Kaffeefullautomaten.

Allen weiteren Mitarbeitern der AG-Arlinghaus für den freundlichen und hilfsbereiten Umgang.

Bei den Projektpartnern vom Bundesinstitut für Risikobewertung bedanke ich mich für die freundliche Zusammenarbeit und die Herstellung spezieller Probensysteme.

Allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des physikalischen Institut, insbesondere Herrn W. David, danke ich für die Beratung bzw. Anfertigung von wichtigen Komponenten für den experimentellen Aufbau.

W. Mai für die Herstellung und Reparatur elektronischer Bauteile und die Bereitschaft, auch während seines Urlaubs kurzfristig einzuspringen, sowie allen weiteren

Mitarbeitern der elektronischen Werkstatt.

H. Wensing für die Hilfe bei der Reparatur von Vakuumkomponenten.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern, an meine Brüder und meine Großeltern, die immer an mich geglaubt haben und ohne die das Ganze nicht möglich gewesen wäre.

Meiner Freundin Chrissy möchte ich von ganzem Herzen für die unendliche Unterstützung und Geduld danken und dafür, dass sie an meiner Seite ist und mir die Kraft gegeben hat diese Arbeit anzufertigen.

