

Ralf Kamischke

**Abbildende TOF-SIMS und Laser-SNMS
nanostrukturierter Oberflächen**



2001

Experimentelle Physik

**Abbildende TOF-SIMS und Laser-SNMS
nanostrukturierter Oberflächen**

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

vorgelegt von
Ralf Kamischke
aus Münster

2001

Dekan:

Prof. Dr. W. Lange

Erster Gutachter:

Prof. Dr. A. Benninghoven

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. H. Fuchs

Tage der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

Inhalt

1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN	6
2.1 TOF-SIMS / Laser-SNMS	6
2.1.1 Zerstäubung	6
2.1.1.1 Atomare Oberflächen	6
2.1.1.2 Molekulare Oberflächen	11
2.1.2 Ionisierung	12
2.1.2.1 Intrinsische Ionisierung	13
2.1.2.2 Photoionisierung	15
2.1.3 Flugzeitmassenspektrometrie	22
2.1.4 Quantitative Beschreibung	24
2.1.5 Abbildende TOF-SIMS / Laser-SNMS	26
2.2 Kraftmikroskopie	28
3 TOF-SIMS / LASER-SNMS APPARATUR	31
3.1 Aufbau	31
3.2 Betriebsarten	35
4 PROBEN	38
4.1 Nanoextraktion	38
4.2 Chemische Oberflächenmodifizierung	39
4.3 Montage der AFM-Sensoren	42
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	43
5.1 Empfindlichkeiten	43
5.1.1 Reinmetalle	43
5.1.2 Proteine	49
5.2 Nanoextraktion	55
5.2.1 Materialtransfer	55
5.2.2 Charakteristik der Substratsignale	67
5.3 Chemische Oberflächenmodifizierung	71
5.3.1 Leerproben	71
5.3.2 Fibronectin	76
5.4 Netzkatalysator	81
6 ZUSAMMENFASSUNG	88
GLOSSAR	93
LITERATUR	95

1 Einleitung

Die detaillierte Kenntnis der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche ist oft der entscheidende Schlüssel zur Lösung wissenschaftlicher und technischer Fragestellungen. Eine besondere Bedeutung besitzt die Kontrolle lateral strukturierter Oberflächen, wie sie im Bereich der Mikroelektronik, Biosensorik oder auch bei biologischen Präparaten und bei der Umweltanalytik vorzufinden sind. Die sukzessive Reduktion der lateralen Dimensionen der letzten Jahre stellt zunehmende Ansprüche an ein geeignetes Verfahren zur Oberflächenanalyse. Benötigt wird ein universell abbildendes Verfahren, mit dem quantitativ gleichermaßen elementare wie auch organische Oberflächenspezies mit hoher Empfindlichkeit und Ortsauflösung nachgewiesen werden können. Das Verfahren sollte sowohl auf leitende wie auch auf nicht leitende Materialien angewendet werden können.

Die Elektronenmikroskopie und die diversen Nahfeld-Rastersondenmethoden¹ können Oberflächen mit sehr hoher Ortsauflösung abbilden. Insbesondere die Nahfeld-Rastersondenmethoden bieten hohe Auflösungen bis in den atomaren Bereich und finden als vielseitig einsetzbare Analysewerkzeuge eine breite Anwendung [1]. Das Signal dieser Methoden wird zwar von der Chemie der Oberfläche beeinflusst, zur generellen Analyse des chemischen Oberflächenzustands sind sie aber nicht geeignet.

Zur abbildenden chemischen Charakterisierung einer Oberfläche werden insbesondere die Photonen- und Elektronenspektroskopie sowie massenspektrometrische Verfahren eingesetzt.

Eine breite Anwendung findet die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX²), bei der Proben mittels einer fokussierten Elektronenquelle, in der Regel die eines

¹ Insbesondere Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, optische sowie akustische Nahfeld-Mikroskopie

² EDX = *energy dispersive x-ray analysis*

Rasterelektronenmikroskops, angeregt werden. Dies führt zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung, welche hinsichtlich ihrer Energie analysiert wird. Neben der charakteristischen Röntgenstrahlung tritt ein kontinuierlicher Untergrund in Folge der Bremsstrahlung auf. Die Austrittstiefe liegt bei etwa 1 μm , wodurch auch die laterale Auflösung und die Tiefenauflösung begrenzt werden [2]. Erfasst werden alle Elemente außer Wasserstoff, Helium und Lithium bei Nachweisgrenzen bestenfalls im Promillbereich [3]. Eine Quantifizierung ist relativ einfach möglich. Die Meßzeiten, die für eine Abbildung benötigt werden, liegen im Bereich von Stunden. Insbesondere die geringe Auflösung der EDX schränkt ihre Eignung für die Analyse kleinster Strukturen ein.

Zunehmende Bedeutung gewinnt auch die abbildende Auger-Elektronenmikroskopie (SAM³). Bei diesem Verfahren werden Augerelektronen, welche durch den Beschuß einer Oberfläche mit hochenergetischen Elektronen freigesetzt werden, zur Analyse genutzt. Zugänglich sind im wesentlichen Elemente, jedoch nicht Wasserstoff und Helium. Dieses Verfahren zeichnet sich insbesondere durch seine hohe laterale Auflösung von bis zu 12 nm und eine einfache Quantifizierung aus [4]. Durch ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis ist die Nachweisgrenze jedoch auf 10^{-2} bis 10^{-4} begrenzt. Zusammen mit der seriellen Erfassung der Massen führt dies für sehr kleine Strukturen zu Meßzeiten von bis zu mehreren Stunden [5]. Die mögliche laterale Auflösung dieses Verfahrens sinkt drastisch mit einer Zunahme der Oberflächentopographie [6]. Die Analyse von Nichtleitern ist nicht ohne eine Bedampfung mit Metallen möglich, was eine chemische Analyse erschwert.

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS⁴) und die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS⁵) unterscheiden sich in ihrer Charakteristik von den bisher betrachteten Methoden. Beim Beschuß einer Oberfläche mit einem feinfokussierten Ionenstrahl werden sowohl atomare wie auch molekulare Ober-

³ SAM = *scanning auger microscopy*

⁴ SIMS = *secondary ion mass spectrometry*

⁵ SNMS = *secondary neutral mass spectrometry*

flächenspezies aus den ersten Monolagen desorbiert. Der zugängliche Massenbereich ist prinzipiell unbegrenzt, alle Elemente einschließlich ihrer Isotope können nachgewiesen werden. Eine Aufladungskompensation mit niederenergetischen Elektronen ermöglicht auch die Analyse nichtleitender Oberflächen. Die Verwendung eines Flugzeit-Massenspektrometers (TOF⁶-Massenspektrometer) garantiert eine parallele Erfassung aller Massen und eine hohe Transmission. Möglich sind Nachweisgrenzen von weniger als 10^{-6} und laterale Auflösungen von unter 100 nm. Die Meßzeiten für eine Abbildung liegen bei einigen Minuten pro Bilddurchlauf.

Der überwiegende Teil der zerstäubten Teilchen ist neutral. Eine effiziente Nachionisierung der zerstäubten Neutralteilchen mittels eines Laserstrahls und die Nutzung eines Flugzeit-Massenspektrometers (Laser-SNMS⁷) ermöglichen eine Analyse der Neutralteilchen mit einer gesteigerten Empfindlichkeiten für die meisten Elemente gegenüber einer Analyse der Ionen.

In der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) erweist sich eine quantitative Analyse zumeist als sehr umständlich, da die Sekundärionen-ausbeute stark von der jeweiligen Oberflächenchemie abhängig ist (Matrixeffekt). Der Fluß der Neutralteilchen im Ionisierungsvolumen ist nur in geringem Maße von dem chemischen Zustand der Oberfläche abhängig. Daher ist eine Quantifizierung mittels Laser-SNMS mit geringerem Aufwand möglich.

Für organische Oberflächen ist die TOF-SIMS der Laser-SNMS vorzuziehen, da Moleküle intakt desorbiert und analysiert werden können. Bei der Verwendung hoher Laserleistungsdichten in der Laser-SNMS fragmentieren Moleküle bei der Wechselwirkung mit der Laserstrahlung. Im allgemeinen ist das resultierende Signal daher nicht spezifisch für die Oberfläche, in Ausnahmen erweist sich aber auch die Laser-SNMS als geeignet und wertvoll für die molekulare Oberflächenanalyse [7].

⁶ TOF = *time of flight*

⁷ Der Begriff Laser-SNMS steht abgekürzt für Laser-TOF-SNMS.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Eigenschaften und die Potentiale der Verfahren TOF-SIMS und Laser-SNMS für die Analyse lateral wie vertikal strukturierter Oberflächen zu evaluieren. Um die Leistungsfähigkeit der Verfahren für die Analyse elementarer wie auch organischer Oberflächen zu demonstrieren, werden zunächst die Empfindlichkeiten der Verfahren für Reinmetalle und Proteine vorgestellt (Kapitel 5.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wird anschließend erstmalig ein Ansatz vorgestellt, mit dem prinzipiell eine chemische Analyse von Strukturen in der Dimension einiger weniger Nanometer möglich ist. Dazu wird auf der einen Seite die höchste laterale Auflösung der Kraftmikroskopie (AFM⁸) und auf der anderen Seite die chemische Sensibilität der Flugzeit-Massenspektrometrie genutzt. Von Interesse ist insbesondere die Idee, chemische Informationen, welche für die AFM nicht zugänglich sind, aus Bereichen zu erhalten, die für die Massenspektrometrie jenseits der lateralen Auflösungsgrenze liegen. Mit der Nanospitze eines AFM-Sensors wird Material einer Oberfläche aufgenommen (Nanoextraktion), welches anschließend massenspektrometrisch analysiert werden kann (Kapitel 5.2). Dazu kommen drei massenspektrometrische Betriebsarten zum Einsatz (siehe auch Kapitel 3.2). Für die TOF-SIMS können zwei Betriebsarten genutzt werden. Bei der ersten liegt das Potential, mit dem die Ionen in Richtung des Analysators extrahiert werden, während des gesamten Meßvorganges an (TOF-SIMS mit statischer Extraktion), bei der zweiten wird dieses jeweils erst nach dem Zerstäubungsvorgang angelegt (TOF-SIMS mit gepulster Extraktion). Als drittes kommt die Laser-SNMS zum Einsatz, wobei ein gepulstes Extraktionspotential verwendet wird. Die verschiedenen Eigenschaften der drei Betriebsarten werden ausführlich dargelegt und mittels Simulationen bestätigt. Aufgrund des Empfindlichkeitsvorteils und der geringen Abhängigkeit des Signals von der Probengeometrie erscheint die Laser-SNMS für die orts aufgelöste Elementanalyse besonders geeignet.

⁸ AFM = *atomic force microscopy*

Eine chemische Modifizierung der Tastfeder (*cantilever*) von AFM-Sensoren findet eine breite Anwendung in der Kraftmikroskopie. Eine direkte Kontrolle der tatsächlichen Oberflächenchemie der wechselwirkenden Fläche fehlt jedoch in den meisten Fällen. TOF-SIMS und Laser-SNMS erweisen sich hier als wertvolle Werkzeuge, um die Oberflächenchemie des *cantilevers* zu analysieren. Demonstriert wird dies an unbehandelten, gereinigten sowie mit Proteinen modifizierten AFM-Sensoren (Kapitel 5.3).

Die Charakteristika der drei Betriebsarten werden abschließend am Beispiel eines Netzkatalysators verdeutlicht und durch Simulationen bestätigt (Kapitel 5.4). Insbesondere wird der Einfluß der Probengeometrie auf die Transmission der Sekundärteilchen betrachtet.

2 Grundlagen

2.1 TOF-SIMS / Laser-SNMS

Die Sekundärteilchen-Massenspektrometrie basiert auf der Zerstäubung von Oberflächenteilchen als Folge der Anregung einer Festkörperoberfläche mit Ionen. Die intrinsisch ionisiert zerstäubten Teilchen, die Sekundärionen, können direkt massenspektrometrisch analysiert werden (SIMS). Um hingegen die zerstäubten Neutralteilchen einer Massenanalyse zuführen zu können, müssen diese extrinsisch ionisiert werden (SNMS), d.h. Zerstäubung und Ionisation werden räumlich und zeitlich entkoppelt. Neben den fundamentalen Prozessen Zerstäubung (Kapitel 2.1.1), intrinsische Ionisierung (Kapitel 2.1.2.1), extrinsische Ionisierung über Photoionisation (Kapitel 2.1.2.2) und Flugzeit-Massenanalyse (Kapitel 2.1.3), werden in Kapitel 2.1.4 einige quantitative Größen diskutiert. Kapitel 2.1.5 befaßt sich mit den Eigenschaften einer abbildenden Analyse.

2.1.1 Zerstäubung

2.1.1.1 Atomare Oberflächen

Ionen, die mit einer Energie einiger keV auf eine Festkörperoberfläche treffen, geben, abgesehen von einem geringen Anteil reflektierter Primärteilchen, ihre Energie vollständig über elastische und inelastische Stöße an die Festkörperatome ab und werden in oberflächennahe Bereiche implantiert. Dies führt zur Anregung von elektronischen Zuständen, Vibrations- und Rotationszuständen und zu chemischen und strukturellen Veränderungen des Festkörpers. Als Folge des Energieübertrags werden Photonen, Elektronen, Atome, Cluster und Moleküle emittiert (Abbildung 1). Diese zerstäubten Spezies können zur Analyse der Oberfläche genutzt werden.

Die Schädigung der Oberfläche durch Durchmischung, Fragmentierung molekularer Oberflächenkomponenten und Zerstäubung ist natürlich stark abhängig von der Primärionendosisdichte. Soll stets ein nicht bereits geschädigter

Oberflächenbereich analysiert werden, so muß die Gesamtzahl der aufgebrauchten Primärionen so gering gehalten werden, daß es sehr unwahrscheinlich ist, eine Probenstelle mehrfach zu treffen. Aus dieser Forderung entwickelte sich die von BENNINGHOVEN vorgestellte Statische SIMS [8, 9]. Insbesondere zur Analyse organischer Oberflächen sind statische Beschußbedingungen erforderlich, um eine Fragmentierung der Oberflächenmoleküle zu verhindern [10]. Dazu im Gegensatz steht die Dynamische SIMS, bei der die Ionendosis so hoch gewählt wird, daß mehrere Atomschichten abgetragen werden, um Tiefenprofile generieren zu können.

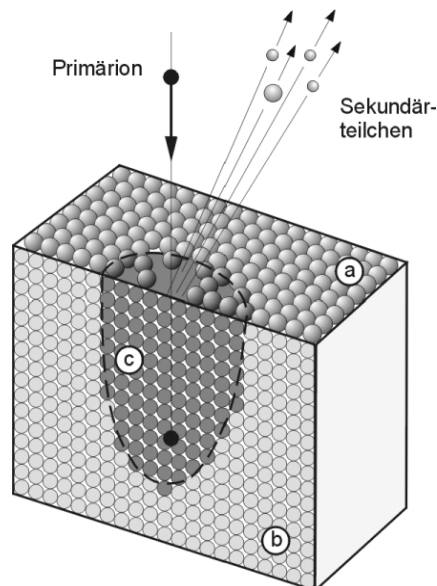


Abbildung 1: Wechselwirkung eines Primärions mit einem Festkörper. a: oberste Monolage; b: ungeschädigter Festkörperbereich; c: geschädigter Festkörperbereich

Der Wechselwirkungsprozeß von Primärion und Festkörperatomen wurde unter der Voraussetzung binärer Stöße von SIGMUND beschrieben [11, 12]. In Abhängigkeit von der Energie tragen sowohl elastische als auch inelastische Stoßprozesse zum Energieverlust der Primärionen bei. Für Primärionenenergien im keV-Bereich dominieren elastische Stöße über Coulomb-Wechselwirkung (*nuclear stopping*). Für Energien im MeV-Bereich hingegen überwiegen inelastische Wechselwirkungen zwischen den Hüllenelektronen der Festkörperatome und den Primärteilchen (*electronic stopping*).

Die Emission von Teilchen metallischer Oberflächen erfolgt in erster Linie über direkte elastische Stöße (*knock-on sputtering*). Eine Emission von Teilchen aufgrund elektronischer Anregung tritt nicht auf, da die Relaxationszeit der Elektronen im Leitungsband um Größenordnungen unterhalb der Wechselwirkungsdauer zwischen Primärion und Festkörperatomen liegt. Bei Isolatoren jedoch kann — aufgrund der hohen Lebensdauer angeregter elektronischer Zustände — auch eine elektronische Anregung zur Emission von Teilchen führen.

Beim *knock-on sputtering* werden drei Prozesse unterschieden:

- *single knock-on*: Beschreibt die Emission von Teilchen ausschließlich aufgrund eines direkten Energieübertrages von Primärteilchen auf Festkörperatome (Primärionenenergie im unteren bis mittleren eV-Bereich).
- *linear collision cascade*: Primär angeregte Festkörperatome (*primary recoils*) regen ihrerseits weitere Atome an (*secondary recoils*), so daß sich eine lineare Stoßkaskade durch den Festkörper ausbreitet. Ausläufer dieser Stoßkaskade können an die Oberfläche zurück gelangen und dort zur Emission oberflächennaher Teilchen führen, falls die übertragene Energie zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie ausreicht. Zu vernachlässigen sind Überlagerungen der Stoßkaskaden, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß beide Stoßpartner in Bewegung sind, ist sehr gering (Primärionenenergie im keV- bis MeV-Bereich).
- *spike regime*: Aufgrund einer hohen Anzahl an *secondary recoils* sind innerhalb eines Volumens nahezu alle Festkörperatome in Bewegung, so daß sich die Stoßkaskaden überlagern (Primärionen mit hoher Masse und hoher Energie).

Beim Beschuß von Oberflächen mit Primärionen im keV-Energiebereich und verwendeten Stromdichten von $<10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ findet die Zerstäubung im wesentlichen über lineare Stoßkaskaden statt. Die Stoßkaskade breitet sich in einer Zeitspanne von 10^{-11} s bis 10^{-12} s aus und besitzt eine laterale Ausdehnung von 5 nm bis 10 nm [13]. Zerstäubte Teilchen stammen zum größten Teil aus den ersten zwei Monolagen der Oberfläche [14].

Das Modell der linearen Stoßkaskade von SIGMUND [11, 15] und THOMSON [16] führt quantitative Größen des Zerstäubungsprozesses ein. Es beschränkt sich auf einelementige polykristalline Festkörper und macht keine Aussage über den Ladungszustand der emittierten Teilchen. Dieses Modell findet eine breite Zustimmung und dient vielfach als Basis für andere Zerstäubungsmodelle.

Zerstäubungsausbeute

Die Zerstäubungsausbeute Y_s beschreibt die mittlere Anzahl an emittierten Teilchen pro einfallendem Primärion. Sie ist proportional zum Energieverlust des Primärteilchens pro zurückgelegter Wegstrecke $(dE_{PI}/dx)_n$ (*nuclear stopping power*) und umgekehrt proportional zur Bindungsenergie E_B .

$$Y_s = -\frac{3 \cdot \alpha}{4\pi^2 \cdot C_0} \cdot \frac{(dE_{PI}/dx)_n}{n \cdot E_B} \quad (1)$$

Die Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von der Energie der Primärionen ist durch die Energieabhängigkeit der *nuclear stopping power* gegeben. Der Faktor α ist abhängig von dem Verhältnis der Primärionenmasse (m_{PI}) zur Masse der Festkörperatome (m_t), von dem Einfallswinkel der Primärionen (θ_{PI}) und, bei nicht zu vernachlässigender *electronic stopping*, von der Primärionenenergie. n entspricht der Teilchenzahldichte im Festkörper, und C_0 ist eine Konstante, welche für Primärionenenergien im keV-Bereich einen Wert von $1,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$ besitzt [11].

Ist der Beschußwinkel θ_{PI} der Primärionen zur Oberflächennormalen > 0 , berechnet sich die Zerstäubungsausbeute gemäß:

$$Y_s(\theta_{PI}) = Y_s(\theta_{PI} = 0) \cdot \cos^{-f}(\theta_{PI}) \quad (2)$$

Der Parameter f hängt im wesentlichen von dem Verhältnis m_t/m_{PI} ab. Für $m_t/m_{PI} < 3$ beträgt f annähernd $5/3$, für $m_t/m_{PI} > 3$ nimmt der Wert ab und nähert sich auf < 1 an. Bei stark streifendem Einfall der Primärionen verliert Gleichung 2 ihre Gültigkeit.

Für Primärionenenergien von 10 keV bis 30 keV liegen übliche Werte der Zerstäubungsausbeute zwischen 1 und 10. Monte-Carlo-Simulationen [17, 18] und

experimentelle Ergebnisse für glatte, einelementige Festkörper [19] zeigen eine gute Übereinstimmung.

Bei einem Festkörperbeschuß mit polyatomaren Primärionen ist ein Anstieg der Zerstäubungsausbeute im Vergleich zum Beschuß mit monoatomaren Ionen gleicher Gesamtenergie zu beobachten [20]. Das Molekül fragmentiert beim Auftreffen auf die Oberfläche, und die Gesamtenergie verteilt sich auf die einzelnen Konstituenten. Deren Stoßkaskaden überlappen zeitlich und räumlich, was zu einer höheren Energiedichte im oberflächennahen Bereich des Festkörpers führt [21].

Winkelverteilung emittierter Teilchen

Bei senkrechtem Beschuß der Oberfläche kann die Winkelverteilung $dN/d\Omega$ der emittierten Teilchen bei Annahme einer isotropen Stoßkaskaden durch eine Kosinusverteilung beschrieben werden:

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{1}{\pi} \cdot \cos \theta_s . \quad (3)$$

θ_s beschreibt den Emissionswinkel der Sekundärteilchen zur Probennormalen. Bei großen Beschußwinkeln existiert eine Vorzugsrichtung der Zerstäubung in Richtung der Reflexion der Primärteilchen [22]. Des weiteren nimmt mit dem Beschußwinkel auch der reflektierte Teil der Primärionen zu.

Energieverteilung emittierter Teilchen

Aufgrund der Richtungsisotropie der Stoßkaskade im Festkörper besteht eine $1/E_{kin}^2$ -Abhängigkeit der Energieverteilung. Die Energie atomar zerstäubter Teilchen wird durch eine Thompson-Verteilung beschrieben:

$$\frac{dN}{dE_{kin}} = 2E_B \cdot \frac{E_{kin}}{(E_{kin} + E_B)^3} . \quad (4)$$

Das Maximum der Verteilung liegt bei der halben Bindungsenergie ($E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot E_B$) bei einigen eV. Teilchen, deren kinetische Energie gleich der Bindungsenergie ist, können den Festkörper nur verlassen, wenn ihre Bewegung in Richtung der Ober-

flächennormalen verläuft. Mit steigender Energie nimmt der Winkel zur Oberflächennormalen, unter dem Teilchen den Festkörper verlassen können, zu.

2.1.1.2 Molekulare Oberflächen

Neben der Emission von Atomen kann der Ionenbeschuß einer Festkörperoberfläche auch zur Emission von Clustern [23], Oxiden [24] und intakten Molekülen [25] führen. Eine allgemeingültige Theorie zur Beschreibung des Zerstäubungsprozesses molekularer Spezies existiert jedoch nicht. Begründet ist dies in erster Linie durch die weitgehend unbekanntes intra- und intermolekulare Wechselwirkungen und die zahlreichen Möglichkeiten der elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Anregung der Moleküle.

Es existiert eine Vielzahl an Modellen zur Beschreibung der molekularen Zerstäubung, welche jeweils spezielle Aspekte betrachten. Eine Gruppe von Modellen beruht auf der Annahme, daß die Emission von Molekülen auf thermische Effekte und auf die Anregung von Schwingungsfreiheitsgraden zurückzuführen ist [26, 27]. Anderen Autoren dient die Theorie der linearen Stoßkaskade als Grundlage für ihre Modellvorstellungen, von denen nachfolgend zwei zusammenfassend wiedergegeben werden.

Das *classic dynamics model* von Garrison [28] berechnet unter der Annahme binärer Wechselwirkungen die Hamiltonschen Bewegungsgleichung der an den Stößen beteiligten Teilchen. Für molekulare Adsorbatsysteme wird die intakte Emission von Molekülen vorhergesagt. Erklärt wird dies mit der Annahme, daß die hohe Energie des Primärteilchens durch eine Vielzahl an Stößen auf die Molekül-atome verteilt wird und zur Anregung rotatorischer und vibratorischer Niveaus führt. Da die Metallatome des Substrates größer als die einzelnen Kohlenstoffatome des Moleküls sind, werden mehrere Kohlenstoffatome gleichzeitig angestoßen, so daß sich das gesamte Molekül bewegt. Der Emissionsprozeß ist den Berechnungen zufolge nach etwa 0,2 ps abgeschlossen. Die Bildung metallkationisierter Molekülionen wird durch Rekombination oberhalb der Probe erklärt.

Das empirisch entwickelte *precursor* Modell von BENNINGHOVEN [29] eignet sich insbesondere für die Betrachtung organischer Adsorbate. Es erklärt die Emission und Ionisierung (siehe Kapitel 2.1.2.1) intakter organischer Moleküle über ein bereits vor dem Beschuß vorliegendes, präformiertes Molekül des später emittierten Moleküls auf der Oberfläche (*precursor*). Entscheidend für den Energieübertrag auf ein Molekül der Oberfläche ist dessen Abstand vom Auftreffpunkt des Primärteilchens. Nahe dem Auftreffpunkt ist die durch direkte Stöße mit dem Primärteilchen oder aber mit hochenergetischen *recoil*-Atomen übertragende Energie groß gegen die innere Bindung, so daß Moleküle fragmentieren. Intakte Moleküle werden aus weiter entfernten Bereichen desorbiert, solange die übertragende Energie ausreicht, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden. Schwach gebundene (physisorbierte) Moleküle werden aus größeren Bereichen um den Auftreffpunkt emittiert als stark gebundene (chemisorbierte) Moleküle. Charakteristisch für die Zerstäubung organischer Moleküle ist eine Anregung innerer Freiheitsgrade, was zur Fragmentierung intakt emittierter Moleküle in der Gasphase führen kann [30]. Dies hat zur Folge, daß die Energieverteilung für zerstäubte Moleküle zu höheren Energien früher abklingt und insgesamt schmaler ist als die für zerstäubte Atome. Die Energieverteilung zerstäubter Moleküle entspricht näherungsweise einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{dN}{dE_{kin}} = \sqrt{\frac{4 E_{kin}}{\pi E_m^3}} \exp\left(-\frac{E_{kin}}{E_m}\right). \quad (5)$$

E_m ist ein Verteilungsparameter mit der Dimension einer Energie. Das Maximum der Verteilung bei $\frac{1}{2} \cdot E_m$ liegt in der Regel unterhalb von 1 eV. Experimentell bestätigt wurde diese Energieverteilung von MÖLLERS [7].

2.1.2 Ionisierung

Der Zerstäubungsprozeß liefert sowohl Sekundärionen als auch Sekundärneutralteilchen. Um zerstäubte Teilchen einer Massenanalyse zuführen zu können, müssen diese in einem geladenen Zustand sein. Schon 1910 erkannte THOMSON

[31], daß beim Zerstäuben einer Kathodenplatte der überwiegende Teil der Teilchen neutral emittiert wird und nur ein geringer Teil in einem geladenen Zustand ist. Spätere Arbeiten bestätigen diese Aussage für eine Reihe von Oberflächen wie Metalle und Halbleiter [32, 33]. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen ionisiert zu zerstäuben, ist stark abhängig von dem Probensystem und dem chemischen Zustand einer Oberfläche. Je nach Kondition der Oberfläche kann sich die Ionenausbeute um mehrere Dekaden ändern. Dieser sogenannte Matrixeffekt behindert eine quantitative Analyse der Sekundärionen erheblich und macht interne Standards und definierte Oberflächenbedingungen zur Quantifizierung erforderlich. Da der dominierende Teil der zerstäubten Teilchen neutral ist, ist ihr Anteil an dem Zerstäubungsvolumen von Änderungen des chemischen Oberflächenzustands nicht so sehr beeinflusst wie die geringe Zahl der zerstäubten Ionen [34]. Unter der Voraussetzung einer effizienten Nachionisierung sollte die Analyse der Sekundärneutralteilchen im Vergleich zu den Sekundärionen sowohl empfindlicher als auch quantitativer sein. Im folgenden sollen die intrinsische Ionisierung der Sekundärionen sowie die extrinsische Ionisierung der Sekundärneutralteilchen über Laser-Photoionisierung beschrieben werden.

2.1.2.1 Intrinsische Ionisierung

Die Sekundärionenemission ist bis heute ein nicht vollständig verstandener Prozeß. Neben den mechanischen Prozessen der Stoßkaskade sind für die Ionisierung elektronische Wechselwirkungsprozesse im Festkörper sowie elektronische Anregungsprozesse zu berücksichtigen. Es existiert kein allgemeingültiger Ansatz zur Erklärung der ionisierten Zerstäubung wie er nötig wäre, um den Matrixeffekt zu berücksichtigen und quantitative Aussagen treffen zu können. Es existiert eine Reihe von Modellen für die molekulare und atomare Ionenemission, welche sich jeweils auf spezielle Probensysteme beschränken. Prinzipiell gehen die unterschiedlichen Modelle auf zwei Ansätze zurück: auf die Ionenbildung direkt in der Stoßkaskade mit anschließender Emission geladener Teilchen oder die Ionisierung eines neutral zerstäubten Teilchens im oberflächennahen Bereich. Im allgemeinen lassen sich die Erklärungen zur Ionenemission in thermodynamische, quantenmechanische und semiempirische Modelle klassifizieren. Im

folgenden soll eine kurze Übersicht über weithin anerkannte Ionisierungsmodelle gegeben werden. Eine detaillierte Übersicht über atomare und molekulare Ionisierungsmodelle geben PACHUTA et al. [35] und HAGENHOFF [36].

Das *bond breaking* Modell dient dazu, die Ionenemission aus ionischen Kristallen zu erklären [37]. Es wird davon ausgegangen, daß die Teilchen im Gitter bereits als Ionen vorliegen und direkt als solche emittiert werden. Zur Emission eines neutralen Atoms müßte ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband gehoben werden. Ist die Bandlücke größer als die halbe Gitterenergie, so ist dies jedoch energetisch ungünstiger und somit unwahrscheinlicher als die Emission eines Ions. Dieses recht einfache Modell berücksichtigt nicht die diversen elektronischen Wechselwirkungen, die bei der Zerstäubung von Alkali-Halogeniden zu beachten sind [38, 39] und wird auch nicht der Zerstäubung einer bedeckten Oberfläche (z. B. mit Sauerstoff) gerecht.

Das *precursor* Modell überträgt in gewisser Weise die Vorstellungen des *bond breaking* Modells auf organische Oberflächen [29]. Es basiert auf der Annahme, daß der *precursor* aufgrund des schnellen Energieübertrags (< 1 ps) mit hoher Wahrscheinlichkeit intakt und unter Beibehaltung seines Ladungszustandes desorbiert werden kann. Entscheidend für die Ionenbildung sind die Schichtdicke, die Reaktivität des Substrat und die Zahl freier Protonen. Bei Multilagenpräparationen sind die obersten Atomlagen physisorbiert, so daß ein Protonentransfer zwischen den Molekülen möglich ist und die Bildung protonierter Molekülionen vorherrscht. Monolagen auf reaktiven Metallen sind chemisorbiert, so daß die Emission intakter metallkationisierter Moleküle wahrscheinlich ist.

Das *surface excitation* Modell ist auf die Zerstäubung von Metallen, Metalloxiden und Isolatoren anwendbar [40]. Durch die Ausbildung der Stoßkaskaden wird ein Bereich im Festkörper amorphisiert und elektronisch hoch angeregt. Dort können in den Bandlücken Zustände besetzt werden, welche ohne Anregung nicht zur Verfügung stehen. Beim Verlassen des Festkörpers wechselwirken die elektronischen Systeme des emittierten Teilchens mit den Atomen des angeregten Bereiches bis zu einem kritischen Abstand von etwa 1 nm miteinander. Den Ladungszustand, den das zerstäubte Teilchen beim Überschreiten dieses kritischen

Punktes besitzt, behält es bei. Dieses Modell beinhaltet die Erklärung des Einflusses von Sauerstoff auf die Sekundärionenausbeute und gibt auch deren Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie richtig wieder.

Thermodynamische Modelle erklären die Emission und Ionisierung von Teilchen über eine lokale Erwärmung des Festkörpers nahe des Auftreffpunktes des Primärions (*thermal spike*) [41, 42]. Dies führt zu einer explosiven Ausdehnung des erwärmten Bereiches und darüber hinaus zur Emission von Teilchen in die Gasphase. Die Ionisierung erfolgt durch die Emission schon präformierter Ionen, Kationisierung entsteht durch Rekombination direkt über der Oberfläche. Auch Umlagerungsreaktionen und ein Austausch funktioneller Gruppen sind möglich. Der Matrixeffekt wird durch unterschiedliche *thermal spikes* bei unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen erklärt.

2.1.2.2 Photoionisierung

Um das Potential der SNMS ausschöpfen zu können, ist eine effiziente Nachionisierung der zerstäubten Neutralteilchen von entscheidender Bedeutung. Bei ersten Experimenten im Jahre 1958 von HONIG [43] wurden Neutralteilchen mittels Elektronenstoßionisierung der Analyse zugänglich gemacht. Es entwickelten sich zahlreiche Techniken zur Ionisierung zerstäubter Neutralteilchen, deren Empfindlichkeiten jedoch zumeist nicht mit denen der SIMS zu konkurrieren vermochten. Erst die Entwicklung leistungsfähiger Laser ermöglichte eine effiziente Nachionisierung der Neutralteilchen, so daß die potentiellen Vorteile der SNMS auch experimentell umsetzbar wurden. Eine Übersicht über lasergestützte Ionisierungsverfahren gibt BECKER [44], ein Überblick über nicht-lasergestützte Methoden existiert von JEDE et al. [45].

Zur Photoionisierung eines Atoms oder Moleküls muß diesen über die Wechselwirkung mit Photonen eine Gesamtenergie übertragen werden, die das Ionisierungspotential übersteigt. Die Ionisierung kann durch die Absorption eines

einigen Photons (SPI⁹) oder durch die Absorption mehrerer Photonen erfolgen (Abbildung 2). Erfolgt die Absorption mehrerer Photonen über die zwischenzeitliche Besetzung diskreter Eigenzustände, wird dies als Resonante Multiphotonenionisierung (REMPI¹⁰) bezeichnet. Als Nichtresonante Multiphotonenionisierung (NRMPI¹¹) hingegen wird die Ionisierung über die Absorption von Photonen ohne die Besetzung reeller Eigenzustände beschrieben.

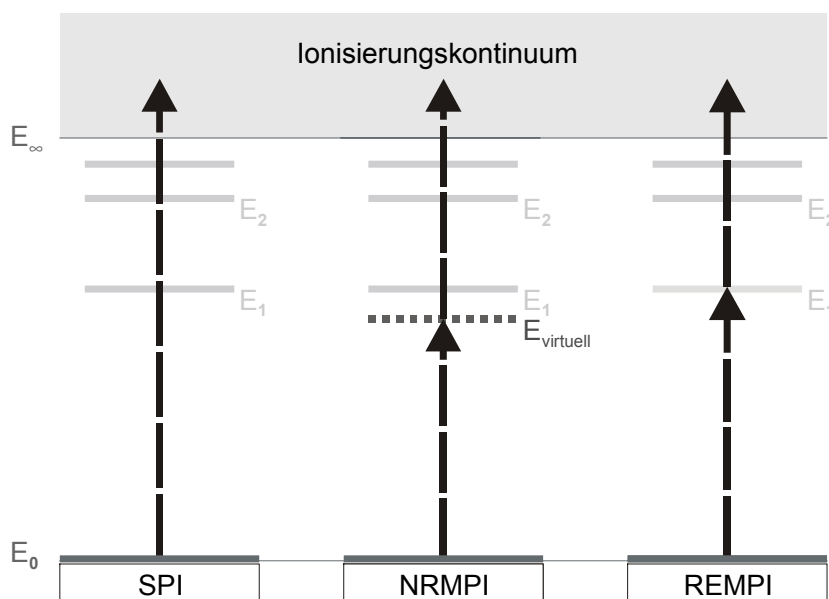


Abbildung 2: Schematische Darstellung verschiedener Ionisierungsschemata

Das erste Ionisierungspotential für Atome und Moleküle liegt in der Regel zwischen 5 eV und 12 eV, die Photonenenergie üblicher gepulster Lasersysteme liegt zumeist unterhalb von 6,5 eV. Dies bedeutet, die Photoionisierung muß im allgemeinen über die Absorption mehrerer Photonen erfolgen. Höhere Photonenenergien sind mit Vakuum-Ultraviolett-Lasern¹² oder durch Frequenzvervielfachung in Edelgasen zwar möglich, dies erweist sich aber vom experimentellen Aufwand in vielen Fällen für die Analyse als zu aufwendig.

⁹ SPI = *single photon ionization*

¹⁰ REMPI = *resonantly enhanced multi photon ionization*

¹¹ NRMPI = *non resonant multi photon ionization*

¹² Der Wellenlängenbereich unterhalb von 180 nm wird als Vakuum-Ultraviolett-Bereich (VUV) bezeichnet.

2.1.2.2.1 Nichtresonante Multiphotonenionisierung

Die nichtresonante Multiphotonenionisierung ist durch die quasisimultane Absorption mehrerer Photonen gekennzeichnet, ohne daß es zur zwischenzeitlichen Besetzung reeller Eigenzustände kommt. Ausgehend vom Grundzustand E_0 (Besetzungszahldichte N_0) führt die Absorption der ersten $(n-1)$ Photonen zur Besetzung virtueller Zwischenzustände und schließlich durch die Absorption eines weiteren Photons zur Ionisierung in den einfach positiv geladenen Zustand E_+ (Besetzungsdichte N_+). Virtuelle Zwischenzustände zeichnen sich durch extrem kurze Lebensdauer in der Größenordnung von 10^{-15} s und durch kleine Wirkungsquerschnitte aus. Da die Absorption nicht über Eigenzustände verläuft, ist die Ionisierung weitestgehend nichtselektiv. Für eine Ionisierung mit n Photonen lauten die Ratengleichungen für den ionisierten Zustand dN_+/dt und für den Grundzustand dN_0/dt wie folgt [46, 47]:

$$\frac{dN_0}{dt} = -N_0 \sigma_n I^n, \quad (6)$$

$$\frac{dN_+}{dt} = N_0 \sigma_n I^n, \quad (7)$$

wobei die Größe σ_n die Gesamtheit der Lebensdauern und Ionisierungswirkungsquerschnitte zusammenfaßt und als generalisierter Wirkungsquerschnitt bezeichnet wird. Er hat die Dimension $\text{cm}^{2n} \cdot \text{s}^{n-1}$. Bei den Annahmen ist nicht berücksichtigt, daß die Lebensdauern der Zustände zu erheblich größeren Werten abweichen können, wenn sich die angeregten virtuellen Zustände in der Nähe reeller Eigenzustände befinden (sog. quasiresonante Ionisierung). Die Ionisierungsrate ist nicht linear von der Dichte des Photonenflusses abhängig, sondern ist in ihrer Ordnung durch die Anzahl der zur Ionisierung abhängigen Photonenzahl bestimmt. Befinden sich alle Atome ursprünglich im neutralen Grundzustand, lauten die normierten Lösungen ($N_0 + N_+ = 1$) der Differentialgleichungen:

$$N_0 = \exp\left(-\sigma_n \int_0^t I^n dt'\right) = \exp(-\sigma_n F_n), \quad (8)$$

$$\alpha = N_+ = 1 - \exp(-\sigma_n \int_0^t I^n dt') = 1 - \exp(-\sigma_n F_n) . \quad (9)$$

Die verallgemeinerte Photonendosisdichte n -ter Ordnung F_n beinhaltet den zeitlichen Verlauf des Photonенflusses.

Um eine hohe Empfindlichkeit und eine geringe Selektivität des Verfahrens zu gewährleisten, müssen die Parameter so angepaßt sein, daß der Ionisierungsprozess gesättigt ist. Dies setzt bei typischen generalisierten Ionisierungswirkungsquerschnitten für 2-Photonenprozesse von $\sigma_2 = 10^{-49} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ Laserleistungsdichten von mehr als 10^{10} W/cm^2 voraus. Diese sind nur bei der Verwendung gepulster und fokussierter Laserstrahlung zu verwirklichen. Dadurch entsteht eine räumlich inhomogene Verteilung der Laserintensität mit Randbereichen, in denen die Ionisierung elementabhängig nicht mehr vollständig ist. Im Wechselwirkungsvolumen der Neutralteilchen mit den Photonen sind demzufolge die räumliche und zeitliche Intensitätsverteilung der Laserstrahlung $I_n(\vec{r}, t)$ zu berücksichtigen. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ergibt sich dann als Volumenintegral über das gesamte Ionisierungsvolumen (IV):

$$\alpha = \int_{IV} \rho(\vec{r}) \left[1 - \exp(-\sigma_n \int_0^\infty I^n(\vec{r}, t') dt') \right] dV . \quad (10)$$

$\rho(\vec{r})$ beschreibt die Dichteverteilung der Neutralteilchen im Ionisierungsvolumen.

Die genaueste Möglichkeit zur quantitativen Analyse ist über empirisch bestimmte relative Empfindlichkeitsfaktoren gegeben, welche die unterschiedlichen effektiven Ionisierungsvolumina aufgrund der Fokusrandeffekte der Ionisierung erfassen. Probleme können aufgrund der dissoziativen Ionisation von Clustern und Molekülen entstehen. Diese Fragmentationen sind nicht unterscheidbar von den schon atomar zerstäubten Teilchen und ihr Anteil an dem Gesamtsignal ist stark abhängig von der Laserpulslänge und der Laserleistungsdichte. Bei 10 ns Pulslänge und 10^{10} W/cm^2 ist der überwiegende Teil der Cluster und Moleküle dissoziiert [48].

Aufgrund der hohen Photonendichten, welche zur nichtresonanten Ionisierung nötig sind, ist die reine NRMPI nicht generell zur Analyse molekularer Oberflächen geeignet. Einerseits neigen intakte Moleküle bei hohen Photonendichten zur Fragmentierung, so daß in den meisten Fällen nur unspezifische Kleinfragmente im Massenspektrum zu finden sind. Andererseits ist aufgrund breiter Absorptionsbanden die Nachionisierung von Molekülen nur in Ausnahmefällen rein nichtresonant.

2.1.2.2.2 Resonante Multiphotonenionisierung

Abbildung 2 zeigt schematisch die resonante Multiphotonenionisierung am Beispiel eines 2-Photonenprozesses. Durch Absorption eines ersten Photons werden Teilchen selektiv in einen angeregten Zustand überführt, und durch die Absorption eines zweiten Photons werden sie ionisiert. Erfolgen beide Schritte mit derselben Wellenlänge, so wird die Ionisierung als einfarbig beschrieben. Dahingegen werden bei der Mehrfarbigen Ionisierung unterschiedliche Wellenlängen verwendet. Der letzte ionisierende Prozeß kann dabei sowohl nichtresonant als auch resonant über die Besetzung eines autoionisierenden Zustands verlaufen. Daraus ergibt sich eine Reihe von möglichen Ionisierungsschemata, welche nach der Anzahl der resonant angeregten Niveaus, der Zahl der pro Übergang absorbierten Photonen, der Anzahl der unterschiedlichen Wellenlängen und der Art der Anregung beim letzten ionisierenden Schritt klassifiziert werden. Eine Übersicht über die REMPI findet sich bei LETOKHOV [49].

Im folgenden wird die in Abbildung 2 skizzierte einfarbige 2-Photonen-REMPI durch Ratengleichungen nach LETOKHOV beschrieben [49]:

$$\frac{dN_0}{dt} = -N_0 \sigma_1 I , \quad (11)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = (N_0 \sigma_1 - N_1 \sigma_2) I , \quad (12)$$

$$\frac{dN_+}{dt} = N_1 \sigma_2 I . \quad (13)$$

Die beteiligten Energieniveaus werden mit E_0 für den Grundzustand, E_1 für den angeregten Zustand und E_+ für den ionisierten Zustand bezeichnet, die entsprechenden Besetzungsdichten mit N_0 , N_1 und N_+ . Die Größen σ_1 und σ_2 beschreiben die Absorptionswirkungsquerschnitte der Übergänge $N_0 \rightarrow N_1$ bzw. $N_1 \rightarrow N_+$. Unter der Voraussetzung, daß der Laserpuls kürzer ist als die Lebensdauern der angeregten Energieniveaus, können Relaxationsprozesse vernachlässigt werden. Die normierten Lösungen der Differentialgleichungen lauten:

$$N_0 = \exp(-\sigma_1 F) , \quad (14)$$

$$N_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 - \sigma_2} [\exp(-\sigma_2 F) - \exp(-\sigma_1 F)] , \quad (15)$$

$$N_+ = \frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} [\sigma_1(1 - \exp(-\sigma_2 F)) - \sigma_2(1 - \exp(-\sigma_1 F))] , \quad (16)$$

wobei F die Dosisdichte der Photonen ist.

Bei gegebener Photonendichte sind für die Ionisierung die Absorptionswirkungsquerschnitte σ_1 und σ_2 entscheidend, wobei der kleinere von beiden das Sättigungsverhalten bestimmt. N_+ steigt quadratisch mit der Dosisdichte bis zur Sättigung einer der zwei Übergänge. Von da an verläuft der Anstieg linear bis auch der verbleibende Übergang und damit die gesamte Ionisierung gesättigt ist.

Ein wesentliches Merkmal der REMPI atomarer Spezies ist ihre außerordentliche Selektivität. Über geeignete Ionisierungsschemata lassen sich Teilchen sehr selektiv ionisieren, wobei die Selektivität mit der Anzahl der resonanten Übergänge ansteigt. Besonders selektiv wirken sich vor allem Übergänge zwischen gebundenen Zuständen aus. Die Lebensdauern der diskreten Energieniveaus liegen im Bereich von 10^{-8} s bis 10^{-6} s, so daß geringe Laserleistungsdichten von 10^6 W/cm² ausreichen, um die Ionisierungsprozesse zu sättigen. Dies ermöglicht die Verwendung unfokussierter Laserstrahlung und erlaubt so ein größeres Ionisierungsvolumen als bei der NRMPI zu nutzen. Die hohe Selektivität zusammen mit der hohen Effizienz der Ionisierung führen zu einer sehr hohen Empfindlichkeit. Bei der Verwendung geeigneter Massenspektrometern mit einer

hohen Transmission sind Relationen der Anzahl der detektierten Teilchen zur Gesamtzahl der zerstäubten Teilchen (*useful yield*) von mehr als 10 % zu erreichen [50, 51]. Weniger geeignet erscheint dagegen die REMPI bei der Analyse von Proben unbekannter chemischer Zusammensetzung und bei Fragestellungen nach der Gesamtheit der Probenchemie.

Die resonante Ionisierung von Molekülen erweist sich als deutlich komplexer¹³. Aufgrund der inneren Freiheitsgrade eines Moleküls sind den elektronischen Energieniveaus eine Vielzahl von Rotations- und Vibrationsniveaus überlagert. Diese liegen insbesondere bei vielatomigen Molekülen dicht beieinander, was zu breiten, unspezifischen Absorptionsbanden führen kann. Dadurch sind die elektronischen Übergänge organischer Moleküle im Vergleich zu denen von Atomen sehr breitbandig. Diese Breitbandigkeit der Übergänge verringert die Selektivität, so daß einerseits eine selektive Anregung chemisch ähnlicher Moleküle erschwert oder gar unmöglich ist und andererseits eine Abstimmung der Laserwellenlänge weniger kritisch ist. Durch den Einsatz schmalbandiger, durchstimmbarer Laser ist es möglich, die rotatorischen, vibratorischen und kinetischen Energieverteilungen von Molekülen zu bestimmen [39].

Die Wechselwirkung eines Moleküls mit Laserstrahlung im ultravioletten Bereich erfolgt über die Valenzelektronen. Dabei werden Elektronen aus bindenden σ -, π - oder nichtbindenden n-Orbitalen in antibindende σ^* - oder π^* -Orbitale angeregt. Die meisten Moleküle besitzen funktionelle Gruppen, die eine Absorption im Spektralbereich zwischen 190 nm und 300 nm zeigen, wobei die Absorption auf elektronische Übergänge vom Typ $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \pi^*$ zurückzuführen ist [52]. Die intensivste Absorption liegt dabei überwiegend in Wellenlängenbereichen unterhalb von 200 nm.

¹³ Eine ausführliche Einführung zur resonanten Ionisierung von Molekülen gibt MÖLLERS [7].

Als Folge der innermolekularen Anregung durch die Absorption eines Photons stehen diverse Zerfallsprozesse in Konkurrenz zur Bildung von Molekulationen. Mit der elektronischen Anregung ist eine Anregung vibratorischer und rotatorischer Zustände verbunden. Diese innere Anregung kann zur Dissoziation des Moleküls führen. Die Lebensdauer dissoziierender Zustände liegt unterhalb einer Piko-sekunde [53]. Relaxationsprozesse im angeregten Zustand des Moleküls über diverse strahlungslose Übergänge und Strahlungsübergänge (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, elektronische Konversion, etc.) verkürzen die Lebensdauer der Anregung. Um dennoch eine ausreichende Photoabsorption für den ionisierenden Schritt zu erhalten, muß eine relativ hohe Laserleistungsdichte eingesetzt werden. Aufgrund dieser hohen Laserleistungsdichten können bereits ionisierte Spezies sukzessiv weitere Photonen absorbieren und als Folge fragmentieren (*ladder switching*) [54].

2.1.3 Flugzeitmassenspektrometrie

In einem Flugzeit-Massenspektrometer werden die erzeugten Sekundärionen (Masse m und Ladung q) in einem homogenen elektrischen Feld U_0 auf eine konstante kinetische Energie E_{kin} beschleunigt. Die Trennung erfolgt über eine feldfreie Driftstrecke, die Ionen gleicher Energie aber unterschiedlichem Masse-zu-Ladungsverhältnis in unterschiedlichen Zeiten durchfliegen:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = qU_0 \quad (17)$$

Die Zeit t , welche die Ionen für die Driftstrecke der Länge s benötigen, hängt vom Verhältnis m/q ab. Die Masse der Ionen kann direkt aus der Flugzeit berechnet werden:

$$t = \frac{s}{v} = s \cdot \sqrt{\frac{m}{2qU_0}} \Rightarrow m = \frac{2qU_0}{s^2} \cdot t^2 \quad (18)$$

Der Startzeitpunkt der Sekundärionen wird durch eine gepulste Primärionen-anregung festgelegt, während der Stoppzeitpunkt durch das Auftreffen der Ionen

auf den Detektor mit schneller Registrierung gegeben wird. Die Massenauflösung R ist definiert als Quotient einer Masse und der Halbwertsbreite des entsprechenden Signals:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \Delta t} . \quad (19)$$

Die Massenauflösung wird durch die Gesamtzeitdispersion Δt einer Masse bestimmt. Diese Zeitdispersion hat ihren Ursprung in der Dauer der Ionen-erzeugung Δt_{Start} , der Flugzeitdispersion Δt_{Ana} , der Ansprechzeit des Detektors Δt_{Det} und der Kanalbreite der Registrierung Δt_{Reg} :

$$\Delta t^2 = \Delta t_{Start}^2 + \Delta t_{Ana}^2 + \Delta t_{Det}^2 + \Delta t_{Reg}^2 \quad (20)$$

Neben dem zerstäubungsinduzierten inertialen Energiefehler tritt bei einer gepulsten Extraktionsspannung ein axialer Energiefehler auf, welcher zur Flugzeitdispersion beiträgt. Dieser wird durch unterschiedliche Startorte der Ionen bei Einsetzen der Extraktionsspannung hervorgerufen und ist ungefähr um einen Faktor 50 größer als der inertielle Energiefehler [48]. Der direkte Einfluß der Primärpulslänge auf die Massenauflösung entfällt bei einer Pulsung der Extraktion. Eine Flugzeitfokussierung 1. Ordnung bezüglich der Anfangsenergie und der Winkelverteilung der Ionen erreicht man durch den Einsatz eines elektrostatischen Ionenspiegels (Reflektron) mit einer anschließenden zweiten feldfreien Driftstrecke.

Flugzeitanalysatoren haben sich insbesondere aufgrund der folgenden Vorzüge bewährt:

- hohe Transmission (> 10 %)
- quasisimultaner Nachweis aller Massen
- prinzipiell unbegrenzter Massenbereich
- hohe Massenauflösung

2.1.4 Quantitative Beschreibung

In diesem Kapitel sollen einige Größen eingeführt werden, um die Massenspektrometrie quantitativ beschreiben zu können. Eine Spezies A — atomar oder molekular — bedecke eine Oberfläche mit der Oberflächendichte $\vartheta(A)$. Diese Oberflächendichte liegt für atomare Spezies bei 10^{15} cm^{-2} und bei molekularer Bedeckung, je nach Molekülgröße, im Bereich von 10^{14} cm^{-2} .

Die Fluenz F_{PI} beschreibt die beim Beschuß einer Fläche S aufgebrachte Anzahl an Primärionen N_{PI} :

$$F_{PI} = \frac{\text{Anzahl der Primärionen } N_{PI}}{\text{Fläche } S} . \quad (21)$$

Diese Anzahl an Ionen wechselwirkt mit der Oberfläche und führt dort zur Emission von Oberflächenteilchen. Die mittlere Anzahl von Teilchen A, welche pro Primärion desorbiert wird, wird durch die Zerstäubungsausbeute $Y_S(A)$ beschrieben:

$$Y_S(A) = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten A}}{\text{Anzahl der Primärionen } N_{PI}} . \quad (22)$$

Neben der direkten Emission von Teilchen können Teilchen in tiefere Schichten eingebaut werden oder fragmentieren. Berücksichtigt wird dies durch die Abbauausbeute $Y_{dis}(A)$ (*disappearance yield*), welche die mittlere Anzahl an Teilchen A, welche nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form zur Analyse zur Verfügung stehen, pro Primärion bezeichnet:

$$Y_{dis}(A) = \frac{\text{Anzahl der entfernten A}}{\text{Anzahl der Primärionen } N_{PI}} . \quad (23)$$

Eine damit verwandte Größe ist der Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma(A)$, der die Fläche welche die Teilchen A einnehmen beschreibt, die durch ein Primärion geschädigt wird:

$$\sigma(A) = \frac{Y_{dis}(A)}{\vartheta(A)}. \quad (24)$$

Für die zeitliche Abnahme der Bedeckung durch den Primärionenbeschuß mit der Ionenflußdichte j (Primärionen pro Fläche und Zeit) gilt:

$$\vartheta(A, F_{PI}) = \vartheta(A, F_{PI} = 0) \cdot \exp(-\sigma(A) \cdot F_{PI}) . \quad (25)$$

Nicht berücksichtigt wurde bisher der Ladungszustand der desorbierten Teilchen und ob ein Teilchen intakt oder fragmentiert emittiert wird. Die Transformationswahrscheinlichkeit $P(A \rightarrow X_i^q)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Teilchen A in ein Teilchen X_i^q (Teilchen X_i im Ladungszustand q) überführt wird:

$$P(A \rightarrow X_i^q) = \frac{\text{Anzahl der desorbierten } X_i^q}{\text{Anzahl der entfernten } A} . \quad (26)$$

Bei der Nachionisierung sind Zerstäubung und Ionisierung getrennt. Dies erfordert für die SNMS eine zusätzliche Beschreibung des Nachionisierungsprozesses, ausgedrückt durch die generalisierte Transformationswahrscheinlichkeit $P^*(A \rightarrow X_i^q)$:

$$P^*(A \rightarrow X_i^q) = \sum_j P(A \rightarrow X_j^0) Y_{IV}(X_j^0) \alpha_{IV}(X_j^0 \rightarrow X_i^q) . \quad (27)$$

Die geometrische Ausbeute $Y_{IV}(X_j^0)$ beschreibt den Teil der Neutralteilchen X_j^0 der entfernten Teilchen A , welcher in das Ionisierungsvolumen driftet und prinzipiell zur Ionisierung zur Verfügung steht. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha_{IV}(X_j^0 \rightarrow X_i^q)$ gibt die Übergangswahrscheinlichkeit für die Bildung eines Ions X_i^q durch Photoionisierung und eventuelle Fragmentierung des Neutralteilchens X_j^0 an. Die Summation über j berücksichtigt die Fragmentierung verschiedener Neutralteilchen in den gleichen Massenkanal.

Die Ionen X_i^q werden im Analysator nach ihrem m/q -Verhältnis getrennt und anschließend detektiert. Die Zahl der nachgewiesenen Ionen X_i^q pro Primärion — unabhängig ob intrinsisch oder extrinsisch ionisiert — wird als Detektierte Ausbeute (*detected yield*) $Y_d(X_i^q)$ bezeichnet:

$$Y_d(X_i^q) = \frac{\text{Anzahl der detektierten } X_i^q}{\text{Anzahl der Primärionen } N_{\text{PI}}} \quad (28)$$

Als Maß für die absolute Empfindlichkeit des Verfahren, mit der das zur Verfügung stehende Probenmaterial nachgewiesen wird, dient die Nutzbare Ausbeute (*useful yield*) $Y_u(X_i^q)$. Um diese bestimmen zu können, muß die Zerstäubungsausbeute bekannt sein.

$$Y_u(A, X_i^q) = \frac{\text{Anzahl der detektierten } X_i^q}{\text{Anzahl der entfernten } A} = \frac{Y_d(X_i^q)}{Y_s(A)} \quad (29)$$

Für den Nachweis eines Ions in der SIMS ist neben der Transformationswahrscheinlichkeit $P(A \rightarrow X_i^q)$ auch die Transmission $T(X_i^q)$ durch das Spektrometer und die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors $D(X_i^q)$ von entscheidender Bedeutung.

$$Y_u(A, X_i^q) = P(A \rightarrow X_i^q) T(X_i^q) D(X_i^q) \quad (30)$$

In der SNMS ist die Transformationswahrscheinlichkeit $P(A \rightarrow X_i^q)$ durch die generalisierte Transformationswahrscheinlichkeit $P^*(A \rightarrow X_i^q)$ zu ersetzen.

2.1.5 Abbildende TOF-SIMS / Laser-SNMS

Informationen über die laterale Verteilung der Elemente und Moleküle einer Oberfläche liefern Elementverteilungsbilder. Die Oberfläche wird Bildpunkt für Bildpunkt abgerastert, und die Intensitätsverteilung der detektierten negativen oder positiven Ionen wird in einer Helligkeitsskala wiedergegeben.

Kontrastmechanismen

Für die Interpretation eines Ionenbildes ist das Verständnis der Kontrastmechanismen wichtig. Neben der lateralen Verteilung der Elemente können Matrixeffekte (siehe Kapitel 2.1.2) sowie Topographiekontraste die Intensitätsverteilung beeinflussen [55, 56]. Flächen größerer Neigung relativ zum Primärionenstrahl erscheinen in der Regel intensiver, da bei streifendem Einfall die Zerstäubungsausbeute erhöht ist (siehe Kapitel 2.1.1.1) und somit eine größere Anzahl an Teilchen generiert wird. Diese Flächenneigungseffekte vermitteln den plastischen Eindruck bei der Abbildung einer Oberfläche. Neben diesen zerstäubungsinduzierten Topographiekontrasten kommen Transmissionseffekte zum Tragen. Oberflächen mit einer stark ausgeprägten Topographie verzerren das Extraktionsfeld, so daß — in Abhängigkeit vom Startort — Ionen eine horizontal zur Extraktionsachse gerichtete Geschwindigkeitskomponente erfahren können und sich ihre Transmission durch das Spektrometer verringern kann. Die Konsequenzen dieser topographiebedingten Transmissionseffekte für die TOF-SIMS und die Laser-SNMS werden im Rahmen dieser Arbeit eingehend betrachtet (Kapitel 5.2.2 und Kapitel 5.4).

Laterale Auflösung

Die Grenze der lateralen Auflösung beim Beschuß einer Oberfläche mit Ionen ist theoretisch durch die Ausdehnung der Stoßkaskaden (~ 10 nm) begrenzt. Derzeit verfügbare, zur abbildenden Massenspektrometrie üblicherweise verwendete Flüssigmetallionenquellen (LMIS¹⁴) erreichen jedoch nur einen minimalen Fokus unterhalb von 100 nm.

Die mögliche laterale Auflösung unterscheidet sich für elementare und molekulare Oberflächen¹⁵. Ist bei der Abbildung elementarer Oberflächen das Abtasttheorem erfüllt, d.h. ist der Bildpunktabstand kleiner als der halbe Fokusbilddurchmesser, so ist die laterale Auflösung durch den Fokusbilddurchmesser limitiert.

¹⁴ LMIS = *liquid metal ion source*

¹⁵ Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei RULLE [56].

Für molekulare Oberflächen können jedoch die Desorptionseigenschaften einer Ionenspezies und nicht der Fokusbereich begrenzend für die Auflösung wirken. Ist $\sigma(A)$ der Abbauwirkungsquerschnitt einer Ionenspezies X_i^q einer molekularen Oberfläche, so ist die kleinste theoretisch beschossene Fläche $(\Delta l)^2$ bestimmt durch:

$$(\Delta l)^2 = \frac{\sigma(A)}{Y_d(X_i^q)} = \frac{1}{E(A, X_i^q)} \quad (31)$$

Δl ist die molekulspezifische laterale Auflösung, welche sich unabhängig von instrumentellen Voraussetzungen ergibt. Ist Δl größer als der Fokusbereich der Ionenquelle, so entspricht Δl der maximalen lateralen Auflösung der Abbildung. $E(A, X_i^q)$ wird als Effizienz bezeichnet und beschreibt die Zahl der detektierten Sekundärionen pro Primärion und geschädigter Fläche.

Ist $F_{1/e}$ die Fluenz, nach der die Bedeckung einer molekularen Schicht auf $1/e$ abgefallen ist, so ergibt sich aus Gleichung 25: $F_{1/e} = 1/\sigma(A)$. Ist die molekulare Oberfläche selbst strukturiert, wird ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis erreicht, wenn die Oberfläche mit einer Fluenz von $F_{1/e}$ abgerastert wird [56]. Gibt dagegen das Substrat die Strukturierung vor und die molekulare Schicht selbst ist homogen, kann über höhere Fluenzen die Monolage komplett abgetragen und dadurch die Bildintensität erhöht werden. Eine optimale Nutzung des vorhandenen Materials und die beste laterale Auflösung sind gewährleistet, wenn eine Monolage homogen abgetragen wird. Erreicht wird dies, wenn der Bildpunktabstand gerade dem Fokusbereich entspricht.

2.2 Kraftmikroskopie

Mit der Erfindung des Kraftmikroskops im Jahre 1986 durch Binnig, Quate und Gerber [57] stand erstmals ein Instrument zur Verfügung, welches sich durch eine Kraftauflösung im Piconewton-Bereich und eine bis dahin unerreichte laterale und vertikale Auflösung im Nanometerbereich bis hin zur atomaren Auflösung auszeichnet [58].

Die Kraftmikroskopie (AFM) — auch als Rasterkraftmikroskopie (SFM¹⁶) bekannt — beruht auf der interatomaren Wechselwirkung zwischen den vordersten Atomen einer Meßspitze und den Atomen einer Oberfläche. Meßbare attraktive oder repulsive Kräfte treten auf, wenn die Spitze einige Nanometer bis einige Ångström von der Oberfläche entfernt ist. Gemessen werden diese Kräfte über die Auslenkung einer weichen Blattfeder (*cantilever*), auf der die Spitze montiert ist. Die *cantilever* sind 100 µm bis 500 µm lang und nur wenige Mikrometer dick. Die Spitzen können tetraedrisch geformt oder lang ausgezogen sein. Die wirksame Kraft läßt sich mit dem Hook'schen Gesetz aus der Federauslenkung ermitteln. Die Messung der Auslenkung des *cantilevers* erfolgt üblicherweise optisch nach dem Lichtzeigerprinzip. Dabei wird ein Laserstrahl auf die Rückseite des *cantilevers* fokussiert und von diesem auf eine Viersegment-Photodiode reflektiert. Während die Probe piezoelektrisch gesteuert relativ zum *cantilever* bewegt wird, können dessen Auslenkung und Torsion detektiert werden.

Wird die Kraft auf den *cantilever* bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche gemessen, so spricht man vom *constant height mode*. Wird der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche so geregelt, daß die wirkende Kraft konstant bleibt und die Höhe die Meßgröße darstellt, so wird dies als *constant force mode* bezeichnet.

Aufgrund vielfältiger kontrastbildender Materialeigenschaften erweist sich die Kraftmikroskopie als äußerst vielseitig. Sie erlaubt neben der Charakterisierung der Topographie den Zugang zu lokalen elektrischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften einer Probe. Im folgenden sollen nur elementare Eigenschaften der Kraftmikroskopie angeführt werden. Auf eine detaillierte Betrachtung wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen [1, 59].

Grundsätzlich werden zwei Arten der Kraftmikroskopie unterschieden: Im statisch betriebenen *contact mode* tritt die Spitze unter repulsiver Wechselwirkung in direkten mechanischen Kontakt zur Probenoberfläche. Im dynamisch

¹⁶ SFM = *scanning force microscopy*

betriebenen *non-contact mode* wird der *cantilever* im Abstand von einigen Nanometern oberhalb der Probe in Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz versetzt (attraktive Wechselwirkung). Die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze kann aus dem Amplitudensignal sowie der Frequenz- und Phasenverschiebung der Schwingung des *cantilevers* berechnet werden.

Die wirkenden Kräfte sind stark abhängig von den experimentellen Bedingungen, insbesondere von dem Spitzen- und Probenmaterial. Ebenso wichtig ist das Meßmedium. Bei Messungen an Luft werden die wirkenden van-der-Waals-Kräfte im allgemeinen von Kapillarkräften überlagert [60]. Bei Messungen in wässrigen Medien sind häufig elektrostatische Kräfte maßgebend [61]. Für organische Probensysteme können aber auch komplexere Wechselwirkungen eine Rolle spielen [62, 63, 64].

Wichtige Einsatzgebiete der AFM sind die Analyse der Oberflächenmorphologie an technischen Oberflächen, die Bestimmung von Defekten an Oberflächen und Untersuchungen zu Keimbildungsprozessen oder zum Schichtwachstum. Im Nanoskalenbereich werden Materialien auf ihre Härte, ihre Elastizität oder ihren Reibungskoeffizienten hin überprüft.

Eine weitere Möglichkeit, die Kraftmikroskopie zu nutzen, ist die Erfassung inter- und intramolekularer Kräfte von Molekülen [65, 66]. In vielen Fällen ist dazu eine chemische Funktionalisierung der Spitzen notwendig. Von großer Bedeutung ist dabei die Messung von Bindungsbruchereignissen oder die Konformationsanalyse einzelner Biomoleküle. Dabei werden Moleküle durch gezielte äußere Krafteinwirkung über quasi-statische Messungen unter der Detektion einer Kraft-Abstands-Kurve getrennt bzw. entfaltet. Eine Übersicht über die Kraftspektroskopie an molekularen Systemen findet sich in der Literatur [67].

3 TOF-SIMS / Laser-SNMS Apparatur

3.1 Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten massenspektrometrischen Analysen wurden an einer TOF-SIMS / Laser-SNMS Kombinationsapparatur durchgeführt (Abbildung 3). Diese ist im wesentlichen mit einer Flüssigmetallionenquelle, einem gitterlosen Reflekttron-Flugzeitanalysator und einem Ionendetektor ausgestattet. Die Datenregistrierung kann sowohl über eine analoge Abtastung des Detektorausgangssignals als auch über eine Einzelionenzähltechnik erfolgen. Zur Nachionisierung zerstäubter Neutralteilchen dient ein Excimer-Laser. Die Analyse nichtleitender Proben ist mit Hilfe einer Aufladungskompensation mit niederenergetischen Elektronen möglich [68]. Ein zweiter Detektor dient zur Erfassung ioneninduzierter Sekundärelektronen.

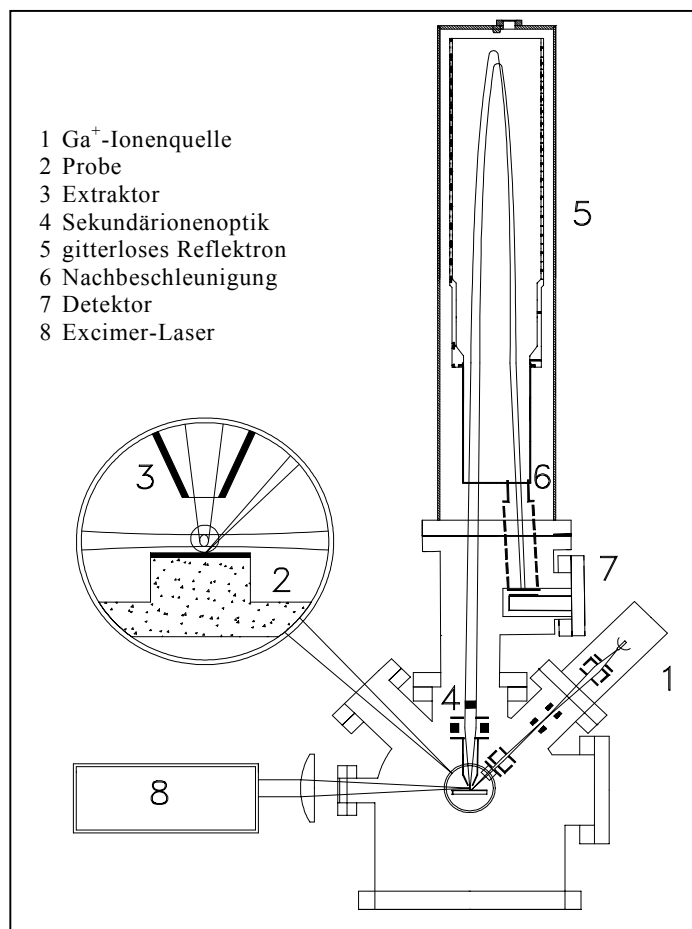


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des verwendeten Massenspektrometers

Primärionenquelle

Die verwendete Flüssigmetallionenquelle nutzt isotopenreines ^{69}Ga zur Erzeugung der $^{69}\text{Ga}^+$ -Primärionen [69, 70]. Die Primärionen werden auf einem Potential von 30 keV generiert und über eine zweilinsige Ionenoptik auf die Probe fokussiert. Es existieren zwei Betriebsmodi der Ionenquelle:

Im Zwischenfokusmodus wird ein durch die erste Linse erzeugter Zwischenfokus über die zweite Linse auf die Probe abgebildet. Dieser Modus ermöglicht statische Probenströme von 1 nA bis 2 nA bei einem Fokusbereich von 200 nm bis 300 nm. Die Primärionenpulsdauer beträgt minimal 10 ns und kann über einen Kondensator noch auf ca. 500 ps verkürzt werden (*bunching*), wodurch eine hohe Massenauflösung im TOF-SIMS-Betrieb ermöglicht wird.

Im kollimierten Modus wirkt die Zwischenfokusblende strahlbegrenzend. Dadurch wird nur ein geringer Raumwinkel der Emission genutzt, was lediglich einen statischen Ionenstrom von ca. 40 pA zuläßt. Vorteil dieser Betriebsart ist der kleine Fokusbereich von nur 50–80 nm. Um trotz des geringen Stromes die Meßdauer in Grenzen halten zu können, werden bei diesem Modus Pulsdauern von 100–200 ns verwendet. Diese langen Pulsdauern reduzieren jedoch die Massenauflösung im TOF-SIMS-Betrieb.

Analysator

Der gitterlose Analysator nach BERGMANN [71] weist gegenüber herkömmlichen einstufigen Gitter-Reflektrons vor allem Vorteile hinsichtlich der Transmission und der Kompensation von Energiefehlern höherer Ordnung auf [72]. Die homogenen elektrostatischen Felder werden bei herkömmlichen Reflektrons durch Gitter innerhalb der Flugstrecke erreicht, wodurch Transmissions- und Beugungsverluste auftreten. Durch die gitterlose Bauweise werden diese Verluste vermieden, da das Gegenfeld über inhomogene elektrostatische Felder erzeugt wird, was über geeignete Potentiale an separaten Ringen im Reflektron realisiert wird. Verbessert ist die Transmission weiterhin durch eine räumlich fokussierende Wirkung des inhomogenen Feldes. Die Kompensation von Energiefehlern höherer

Ordnung macht die gitterlose Bauweise insbesondere für den Betrieb des Massenspektrometers mit gepulster Extraktionsspannung interessant.

Bei eingeschränkter Transmission wurden für die Masse 56 u Massenauflösungen von 16000 (TOF-SIMS) bzw. 3000 (Laser-SNMS) erreicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Bauweise verwendet, welche eine erhöhte Transmission ermöglicht ($T \approx 50\%$ für Silber im TOF-SIMS-Betrieb). Die Massenauflösung liegt dann bei etwa 10000 (TOF-SIMS) und 2000 (Laser-SNMS).

Detektor und Registrierung

Bevor die Ionen auf den Detektor treffen, werden sie mit 10 keV nachbeschleunigt, um die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors zu erhöhen. Sie treffen dann auf eine Vielkanalplatte (*channelplate*) zur Ion-Elektron-Konversion. Anschließend wird das Signal über einen BaF₂-Szintillator und einen Photomultiplier ausgekoppelt.

Während eines TOF-SIMS-Zyklus trifft in der Regel maximal ein Ion pro Massenkanal auf den Detektor, wohingegen bei der Laser-SNMS bis zu mehrere hundert Ionen einer Masse gleichzeitig auf den Detektor treffen können. Aus diesem Grunde werden für den TOF-SIMS- und den Laser-SNMS-Betrieb verschiedene Registrierungskonzepte eingesetzt.

Im TOF-SIMS-Betrieb definiert ein Diskriminator den Stopzeitpunkt der Flugzeit, wenn das Ausgangssignal des Detektors die Diskriminatorschwelle übersteigt (*constant-fraction-discriminator*). Dieses Signal wird über Einzelionenzähltechnik mit Hilfe eines TDC¹⁷ registriert. Durch die Diskriminierung des Signals ist diese Registrierung relativ unempfindlich gegenüber dem Rauschen des Detektors, und auch die Pulsbreite des Detektorsignals ist unproblematisch. Treffen mehrere Ionen in einem Analysezyklus auf einen Massenkanal, so kann lediglich ein Ereignis registriert werden.

¹⁷ TDC = *time to digital converter*

Im Laser-SNMS-Betrieb wird das gesamte Signal des Detektors analog abgetastet und über einen 8-Bit Analog-Digital-Wandler erfaßt. Die effektive Wandlerdynamik ist jedoch bei der maximalen Abtastrate von 500 MHz auf etwa 6,6 Bit begrenzt. Das Rauschen des Detektors sowie die Breite und Höhe des Detektorausgangspulses gehen mit in das registrierte Signal ein.

Um die prinzipielle Möglichkeit einer quantitativen Laser-SNMS-Analyse zu nutzen, ist die Linearität des Nachweissystems Voraussetzung. Aufgrund der geringen Dynamik der Registrierung mit etwa 100 Quantisierungsstufen beschränkt sich die Linearität des Gesamtsystems auf einen begrenzten Intensitätsbereich. Wird der Detektor so angesteuert, daß intensive Mehrionensignale im linearen Wandlerbereich liegen, so werden schwache Einzelionensignale unterdrückt. Bei hoher Verstärkung des Detektors, decken jedoch aufgrund der statistischen Pulshöhenverteilung des Detektors bereits die Einzelionensignale einen großen Teil der Wandlerdynamik ab, so daß intensive Signale gesättigt sind. Eine ausführliche Beschreibung der Analogregistrierung findet sich bei HÜSEMANN [73]. Eine Charakterisierung der Pulshöhenverteilung des Detektors wie auch der Linearität und Dynamik des Gesamtsystems geben OSTENDORF [74] und KOLLMER [75].

Laser

Zur Nachionisierung ist das System mit einem Excimer-Laser (Lambda Physik EMG 103 MSC) ausgerüstet. Die Leistungsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Um die nötigen Laserleistungsdichten für die NRMPI zu erreichen, wird die Laserstrahlung über eine Linse zentral unter den Extraktor fokussiert. Der Fokus wird möglichst nahe oberhalb der Probe justiert ($\sim 250 \mu\text{m}$), um eine möglichst große geometrische Ausbeute der Neutralteilchen zu erreichen.

Gasfüllung	Wellenlänge / Photonenenergie	max. Pulsenergie	Pulslänge	max. Leistungsdichte
ArF	193 nm / 6,4 eV	100 mJ	20 ns	$\sim 10^{10} \text{ W/cm}^2$
KrF	248 nm / 5 eV	200 mJ	20 ns	$\geq 10^{10} \text{ W/cm}^2$

Tabelle 1: Technische Daten des eingesetzten Excimer-Lasers

3.2 Betriebsarten

Die zeitliche Abfolge des Primärionenspulses und der Extraktion ist variabel. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei massenspektrometrische Betriebsarten des Spektrometers genutzt: TOF-SIMS mit statischer Extraktion, TOF-SIMS mit gepulster Extraktion und Laser-SNMS. Grundsätzlich ermöglicht das verwendete System für diese drei Betriebsarten je drei Möglichkeiten der Massenspektrometrie: Spektroskopie, Tiefenprofilierung und Abbildung.

Bei der Spektroskopie werden die Ionensignale integral über einen Oberflächenbereich gewonnen und in einem Spektrum dargestellt. Über eine Kalibrierung wird aus der Flugzeitskala eine Massenskala erstellt.

Für die Tiefenprofilierung wird die Oberfläche sukzessive abgetragen, um Informationen über die Chemie tieferer Oberflächenbereiche zu erhalten. Zur Tiefenprofilierung wird neben einer Analysequelle häufig eine zweite hochstromige Zerstäubungsquelle benutzt. Da diese bei dem verwendeten System nicht vorhanden ist, ist die Tiefenprofilierung an diesem Massenspektrometer nicht praktikabel.

Aufgrund der hochauflösenden Flüssigmetallionenquelle ist das vorhandene System prädestiniert für die laterale Abbildung einer Oberfläche. Dazu müssen die Daten mit der entsprechenden Ortsinformation gespeichert werden. Eine Möglichkeit, Spektroskopie, Tiefenprofilierung und Abbildung zu verbinden besteht in der Aufnahme von Rohdaten. Für jeden Bildpunkt werden alle zugehörigen Informationen gespeichert, so daß das Herausfiltern der gewünschten Informationen im nachhinein möglich ist.

TOF-SIMS mit statischer Extraktion

Üblicherweise werden die Sekundärionen durch ein statisches Extraktionsfeld beschleunigt, welches während des gesamten Meßvorganges anliegt. Zur hochaufgelösten Spektroskopie werden kurze Primärionenspulse verwendet, um eine hohe Massenauflösung zu gewährleisten. Bei einer Abbildung im Zwischenfokusmodus der Ionenquelle werden Pulsdauern von 20 ns bis 40 ns verwendet, so daß

dieser Modus eine gute laterale Auflösung bei einer Massenauflösung von etwa 1000 gewährleistet. Bei höchster lateraler Auflösung (Ionenquelle im kollimierten Modus) ist die Massenauflösung auf Nominalmassenauflösung begrenzt. Um den geringen Primärionenstrom zu kompensieren, werden im kollimierten Modus der Ionenquelle lange Primärionenpulse von 100 ns bis 200 ns verwendet. Bei einer Meßfrequenz von 10 kHz und einem Raster von 256 x 256 Bildpunkten, liegt die Meßzeit für einen Bilddurchlauf mit 16 Pulsen pro Bildpunkt bei 3–4 Minuten.

TOF-SIMS mit gepulster Extraktion

Bei dieser Betriebsart wird das Extraktionsfeld erst nach Ende des Primärionenpulses eingeschaltet. Erzeugte Sekundärionen driften so zunächst mit ihrer Inertialenergie in den feldfreien Raum oberhalb der Probe. Die Massenauflösung ist aufgrund des größeren axialen Energiefehlers geringer als bei der Verwendung eines statischen Extraktionsfeldes. Die direkte Korrelation zwischen Ionenpulslänge und Massenauflösung entfällt jedoch. Bei langen Ionenpulsen ist die Transmission aufgrund einer Drift der Sekundärionen außerhalb des Akzeptanzbereichs des Analysators herabgesetzt. Die meßtechnischen Voraussetzungen einer abbildenden Analyse entsprechen denen der TOF-SIMS mit statischer Extraktion.

Laser-SNMS

Bei der Laser-SNMS wird zwischen dem Primärionenpuls und der Extraktion der Laserpuls geschaltet (siehe Abbildung 4). Das Zeitintervall zwischen dem Ende des Ionenpulses und Beginn des Extraktionspulses beträgt 100 ns. Um

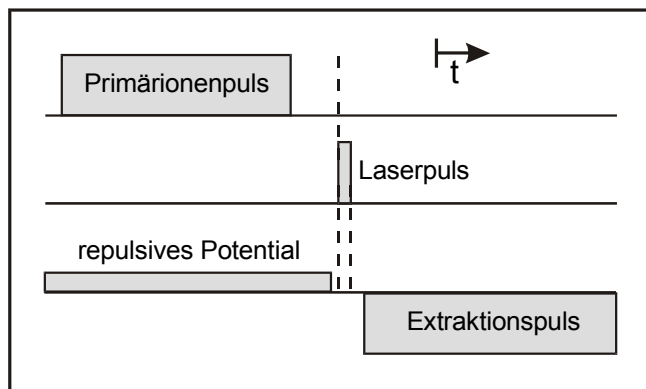


Abbildung 4: Zeitschema im Laser-SNMS-Betrieb

ausschließlich die zerstäubten Neutralteilchen zu detektieren, können die positiv geladenen Sekundärionen durch ein repulsives Potential unterdrückt werden. Die immensen Datenmengen einerseits und die geringen Laserwiederholraten andererseits beschränken die

Meßfrequenz des Laser-SNMS-Modus für die Spektroskopie auf ca. 20 Hz und für die Abbildung auf etwa 40 Hz. Um trotzdem akzeptable Meßzeiten zu gewährleisten, werden im Zwischenfokusmodus Primärionenpulse von 1000 ns gewählt. Bei einer Abbildung wird die Bildpunktzahl in der Regel auf 128 x 128 Bildpunkte beschränkt. Die Meßzeiten pro Bilddurchlauf liegen bei einem Puls pro Bildpunkt somit bei 6–7 Minuten. Durch die Pulsung des Extraktionsfeldes hat die Primärionenpulslänge keinen Einfluß auf die Massenauflösung. Der kollimierte Modus der Ionenquelle findet keine Verwendung, da sich die Neutralteilchendichte im Nachionisierungsvolumen bei 1000 ns bereits in einem dynamischen Gleichgewicht befindet und somit der geringe Strom nicht durch längere Primärionenpulse kompensiert werden kann.

4 Proben

4.1 Nanoextraktion

Für die Nanoextraktion ist es wichtig, AFM-Sensoren zu verwenden, deren Nanospitzen hinreichend hart sind, um bei dem Kontakt mit der Probe nicht abzubrechen. Des Weiteren muß sicher gestellt sein, daß nur der vorderste Teil der Nanospitze in Probenkontakt gebracht wird. Dazu muß die Nanospitze genügend Höhe besitzen und darüber hinaus sollte der gesamte *cantilever* recht steif sein, um ein starkes Nachfedern zu verhindern. Diese Eigenschaften erfüllen die verwendeten Sensoren aus einem Silizium-Einkristall¹⁸. Die linke Seite der Abbildung 5 zeigt den schematischen Aufbau des gesamten AFM-Sensors, bestehend aus dem Sensorblock, dem *cantilever* und der auf dem *cantilever* befindlichen Spitze. Auf der rechten Seite befinden sich ioneninduzierte Sekundärelektronenbilder des Spitzenbereiches des *cantilevers*. Die Spitze selbst ist 10–15 µm hoch und besitzt in Richtung der Längsachse des *cantilevers* betrachtet einen Öffnungswinkel von 40° bis 50° und seitlich betrachtet von 50° bis 60°. Auf den vordersten 200 nm der Nanospitze verjüngt sich diese noch weiter, so daß der Öffnungswinkel hier geringer als 20° ist und die Spitzenradien weniger als 15 nm betragen. Die Federkonstanten liegen typischerweise zwischen 21 N/m und

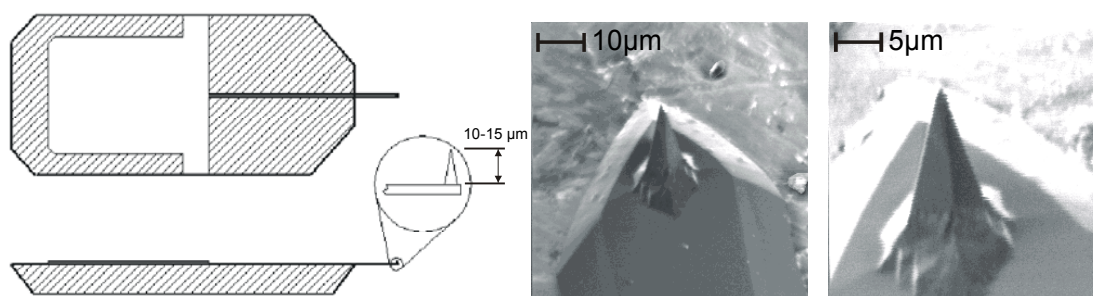


Abbildung 5: Schematische Abbildung (links) und ioneninduzierte Sekundärelektronenbilder des Spitzenbereichs (rechts) der zur Nanoextraktion verwendeten Si-AFM-Sensoren

¹⁸ *pointprobe® non contact / tapping™-mode sensors*, Hersteller: Nanosensors GmbH & Co. KG, Wetzlar, Deutschland

78 N/m, die Resonanzfrequenzen zwischen 260 kHz und 410 kHz. Dieser Typ AFM-Sensoren wird üblicherweise zur dynamischen Kraftspektroskopie genutzt.

Zur Nanoextraktion von Metallen (Co, Cu, Ag) wurden die Metallproben zunächst im Kraftmikroskop im dynamischen Modus abgerastert, um eine geeignete Probenstelle zu finden. Anschließend wurde bei Auflagekräften von einigen Mikronewton die Probe auf einer Strecke von wenigen Mikrometern abgerastert, wobei die gleiche Strecke zehnmal hintereinander durchlaufen wurde. Abbildung 6 zeigt eine schematische Darstellung der Nanoextraktion. Der Sensor wird quer zur Längsachse des *cantilevers* über die Probe bewegt. Diese Betriebsart der Kraftspektroskopie, bei der die AFM-Spitze wie ein Nano-Pflug eingesetzt wird um Material zu verschieben, wird auch als *dynamic nanoploughing mode* bezeichnet [76, 77]. Im Anschluß an die Nanoextraktion wurde der gesamte AFM-Sensor in die TOF-SIMS / Laser-SNMS Apparatur gebracht und analysiert (siehe Kapitel 5.2).

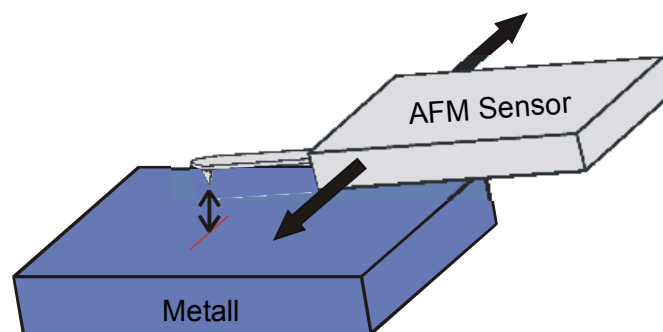


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Nanoextraktion

4.2 Chemische Oberflächenmodifizierung

Bei der Kraftspektroskopie an Biomolekülen wird im allgemeinen im *contact mode* gemessen. Üblicherweise benutzt man *cantilever* mit einer geringen Federkonstanten, um die Kräfte zwischen Nanospitze und Probe möglichst gering zu halten. Der schematischer Aufbau und zwei ioneninduzierte Sekundärelektronen-

bilder der verwendeten Si_3N_4 -AFM-Sensoren¹⁹ sind in Abbildung 7 dargestellt. An einem Block sind vier V-förmige *cantilever* mit Längen von 100 nm und 200 nm und Federkonstanten zwischen 0,01 N/m und 0,1 N/m angebracht. Die Nanospitzen befinden sich an den vorderen Enden der *cantilever*. Sie sind pyramidal mit einer quadratischen Basis und einer Höhe von weniger als 4 μm . Die Spitzenradien liegen zwischen 5 nm und 40 nm.

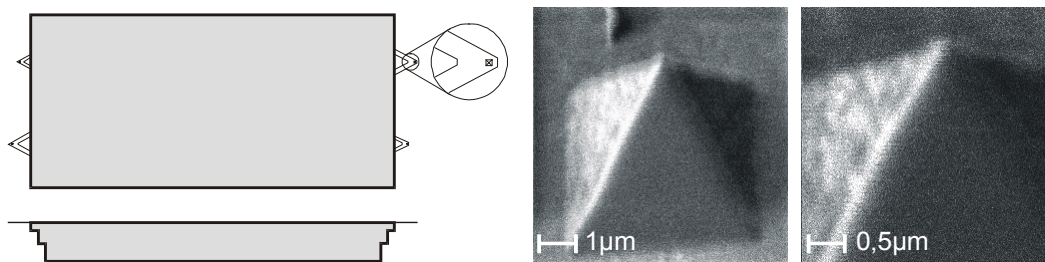


Abbildung 7: Schematischer Aufbau (links) und ioneninduzierte Sekundärelektronenbilder des Spitzenbereichs (rechts) der verwendeten Si_3N_4 -AFM-Sensoren

Vor einer chemischen Modifizierung der *cantilever*-Oberflächen stellt sich die Frage nach deren Ausgangszustand und nach einer eventuellen Vorbehandlung. Es wurden unbehandelte sowie mit einer sogenannten Piranha-Lösung behandelte *cantilever* analysiert (siehe Kapitel 5.3.1). Eine Piranha-Lösung besteht aus konzentrierter Schwefelsäure und aus Wasserstoffperoxid (70:30 Volumenanteile). Da sie aufgrund ihrer starken Oxidationskraft heftig mit allen Arten organischer Verbindungen reagiert, reinigt sie Oberflächen die mit ihr in Kontakt kommen. Anschließend wurden die Sensoren mit deionisiertem Wasser gespült und in Hexan gelagert.

Modifiziert wurden die Oberflächen mit dem Protein Fibronectin. Dieses Protein wurde direkt aus einer wässrigen 0,5 mg/ml Lösung auf den gereinigten *cantilever* aufgetropft (Pysisorption). Eine stärkere chemische Bindung kann man durch Anbindung an die Oberfläche über ein Alkanthiol, einen sogenannten Thiol-

¹⁹ *oxide-sharpened contact mode AFM probe*, Hersteller: Digital Instruments, Santa Barbara, USA

linker, erreichen (Chemisorption). Mit Hilfe dieser Proben sollte ermittelt werden, ob sich Fibronectin auf den *cantilevern* nachweisen läßt. Des weiteren wurden *cantilever* analysiert, welche vorher zur Konformationsanalyse des Proteins Fibronectin [78] genutzt wurden. Ziel war es hier zu überprüfen, ob sich kleinste Mengen Fibronectins im Spitzenbereich nachzuweisen lassen. Zur Konformationsanalyse wurde Fibronectin aus einer 0,5 mg/ml Lösung in deionisiertem Wasser an eine Petrischalenoberfläche adsorbiert. Um die Protein-Adhäsion zu verbessern war die Petrischale zuvor fünfzehn Minuten mit einem hochenergetischem Argon-Plasma und anschließend mit einer 20 mM PBS-Puffer-Lösung behandelt worden.

Fibronectin ist ein Glycoprotein, welches in der extrazellulären Matrix fast aller Gewebe vorkommt. Es wechselwirkt mit einer Vielzahl von Makromolekülen sowie mit Rezeptoren an Oberflächen verschiedener Zellen. Seine einfachste Form ist ein Dimer aus zwei chemisch sehr ähnlichen, aber nicht identischen Polypeptidketten. Die verschiedenen Polypeptidketten sind über Disulfidbindungen miteinander verbunden. Fibronectin enthält alle natürlich vorkommenden Aminosäuren. Die Aminosäuresequenz des Fibronectins besteht im wesentlichen aus drei verschiedenen, sich mehrfach wiederholenden Modulen [79]. Es existieren 12 verschiedene Typ I Module mit 44 bis 48 Aminosäuren, 2 Typ II Module mit ungefähr 60 Aminosäuren sowie 15 Typ III Module mit 87 bis 96 Aminosäuren. Es ergeben sich daher sehr viele Molekülvarianten, deren Zahl bei mindestens 190 liegt, wobei ein Fibronectin-Polypeptid im Mittel aus 2500 Aminosäuren besteht. Die verschiedenen Formen des Proteins unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften. Das verwendete Fibronectin (220–250 kDa) wurde aus bovinem Serum isoliert.

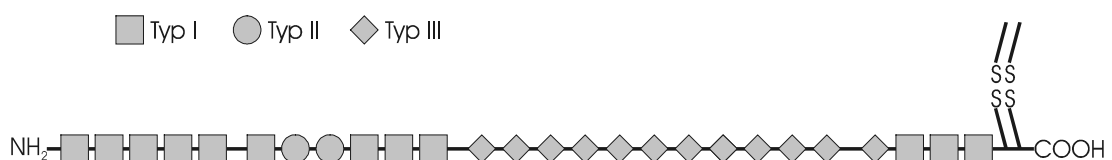


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Anordnung der Aminosäuren-Module eines Fibronectin-Monomers

4.3 Montage der AFM-Sensoren

Besonderer Wert bei der TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Analyse von AFM-Sensoren muß auf eine geeignete Probenmontage gelegt werden. Zu beachten ist hierbei vor allem die besondere Probengeometrie. Insbesondere der weit hervorstehende *cantilever* und die darauf befindliche Nanospitze können auf die vorliegenden Extraktionsfelder verzerrend wirken und das Ergebnis einer Analyse beeinträchtigen. Des weiteren besteht die Gefahr, daß *cantilever*, insbesondere die verwendeten Si_3N_4 -*cantilever*, aufgrund des Ionenbeschusses zu schwingen beginnen, da deren Resonanzfrequenz im Bereich der Meßfrequenz im TOF-SIMS-Betrieb liegt. Um diese Probleme zu vermeiden, wird der AFM-Sensor in einen Probenhalter aus V2A-Stahl eingebettet (Abbildung 9). Die Aussparung ist so dimensioniert, daß der *cantilever* gerade auf dem Probenhalter aufliegt. Um dies zu gewährleisten, ist die Auflagefläche um 5° geneigt. Diese Art der Montage ermöglicht es außerdem, den Laserstrahl hinreichend nahe über der Spitze zu positionieren, um dadurch eine hohe geometrische Ausbeute für die Nachionisierung zu gewährleisten. Eventuelle Aufladungseffekte des *cantilevers* können über den unmittelbaren Kontakt zu dem Substrat ebenfalls verringert werden, da Ladungen direkt abfließen können.

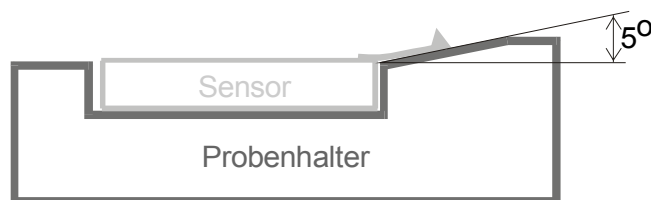


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Probenmontage zur Analyse eines AFM-Sensors

Um eine empfindliche Analyse der obersten Monolage zu gewährleisten, muß der Vorbeschuß zum Auffinden der Nanospitze möglichst gering gehalten werden. Eine präzise Positionierung des *cantilevers* im Rezipienten ist daher unerlässlich. Dazu sind mehrere Sensorboxen in äquidistanten Abständen angeordnet. Sie ermöglichen es die Meßparameter auf einer Standardprobe zu optimieren und anschließend definiert die zu analysierende Probe anzusteuern.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden Oberflächenempfindlichkeiten der TOF-SIMS und Laser-SNMS vorgestellt und diskutiert. Im Anschluß folgen Analysen von auf Nanospitzen transferierten Metallen und von chemisch modifizierten *cantilever*-Oberflächen. Besonderer Wert wird auf die unterschiedlichen Möglichkeiten und Eigenschaften der drei Betriebsarten Laser-SNMS und TOF-SIMS mit statischer und mit gepulster Extraktion gelegt. Anschließend werden anhand der Analyse eines grobmaschigen Gitterkatalysators die verschiedenen Charakteristika dieser Betriebsarten für Proben mit einer stark ausgeprägten Topographie dargestellt.

5.1 Empfindlichkeiten

Voraussetzung für eine effiziente Analyse mittels TOF-SIMS und Laser SNMS ist eine hohe Empfindlichkeit der Verfahren. Anhand einer Reihe von 16 Reinmetallproben werden die Möglichkeiten zum Nachweis von Metallen dargestellt. Über den *detected yield* werden insbesondere die relativen Empfindlichkeiten der Verfahren miteinander verglichen, während über die *useful yields* die absolute Empfindlichkeit der Verfahren abgeschätzt wird. Weiterhin werden die Möglichkeiten der Verfahren für die Analytik von Proteinen anhand charakteristischer Fragmentsignale erörtert.

5.1.1 Reinmetalle

Um definierte Oberflächen zu gewährleisten, wurden — soweit möglich — einige hundert Nanometer dicke Schichten der Metalle auf Silizium-Wafer aufgedampft. Metalle, bei denen dies aufgrund eines zu geringen Dampfdrucks, eines ungleichmäßigen Verdampfungsprozesses oder der Bildung einer Legierung mit dem Wolfram-Schiffchen der Verdampfungsanlage nicht möglich war, wurden als Volumenproben analysiert. Um Matrixabhängigkeiten der Signalausbeuten zu überprüfen, sollten die Proben sowohl vollständig oxidiert als auch in elementarem Zustand analysiert werden. Dazu wurden die Proben zunächst zehn Minuten UV-Ozon behandelt, wodurch einerseits organische Kontaminationen zu

leichtflüchtigen Verbindungen oxidiert und von der Oberfläche entfernt wurden und andererseits eine Belegung der Oberfläche mit einer definierten Oxidschicht erfolgte [80, 81]. Um diese Oxidschicht zu entfernen, wurde die Oberfläche mit 30 keV Ga⁺-Ionen bei einer Fluenz von $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ auf einer Fläche von $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ gesäubert. Die Analysen wurden sowohl auf den vollständig oxidierten als auch auf den gesäuberten Oberflächen unter statischen Beschußbedingungen durchgeführt. Die Fluenzen betragen hierbei $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (TOF-SIMS) bzw. $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (Laser-SNMS) bei Analyseflächen von $60 \times 60 \mu\text{m}^2$. Soweit es nicht explizit anders bezeichnet ist, ist für TOF-SIMS-Analysen stets die Betriebsart TOF-SIMS mit statischer Extraktion verwendet worden.

Abgesehen vom Gold ergeben sich für alle analysierten Metalle die höheren TOF-SIMS-Ausbeuten für positiv geladene Ionen im Vergleich zu den negativ geladenen. Diskutiert werden daher die positiven TOF-SIMS-Spektren²⁰ der Metalle (bei Gold negative TOF-SIMS-Spektren).

Mit Ausnahme von Aluminium und Uran, bei denen die Photoionisierung mit 193 nm über einen 1-Photonenprozeß abläuft, erfolgte die nichtresonante Nachionisierung bei den analysierten Metallen bei Wellenlängen von 193 nm und 248 nm über 2-Photonenprozesse. Um möglichst effizient nachzuionisieren wurden für Aluminium und Uran 193 nm genutzt, während bei den übrigen Analysen aufgrund der höheren möglichen Laserleistungsdichten 248 nm zum Einsatz kamen. Neben dem Signal der einfach geladenen Ionen wurden bei der Laser-SNMS auch die Intensitäten der zwei- oder mehrfach geladenen Ionen berücksichtigt. Dies ist notwendig, da bei der Photoionisierung von Metallen die Ausbeuten der zweifach geladenen Ionen nicht zu vernachlässigen sind und in Abhängigkeit von der Laserleistungsdichte die Ausbeuten der einfach geladenen Ionen übersteigen können.

²⁰ Als positive (negative) TOF-SIMS-Analysen werden im folgenden die Analysen der positiv (negativ) geladenen Sekundärionen bezeichnet.

Element / Modus	Y_d (UV/Ozon)	Y_d (gereinigt)	Y_u	
Al	SIMS	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	SNMS ¹	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
Ti	SIMS	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	SNMS	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
V	SIMS	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	SNMS	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Cr	SIMS	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$
	SNMS	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Mn	SIMS	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	SNMS	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Fe	SIMS	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
	SNMS	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Co	SIMS	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
	SNMS	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Cu	SIMS	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
	SNMS	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$

Element / Modus	Y_d (UV/Ozon)	Y_d (gereinigt)	Y_u	
Zn	SIMS	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
	SNMS	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Ge	SIMS	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
	SNMS	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Ag	SIMS	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
	SNMS	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
W	SIMS	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	SNMS	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Ce	SIMS	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
	SNMS	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$
Au	SIMS ²	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	SNMS	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Pb	SIMS	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
	SNMS	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
U	SIMS	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
	SNMS ¹	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

1 $\lambda = 193 \text{ nm}$

2 negativ-TOF-SIMS

Tabelle 2: Positiv-TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Empfindlichkeiten ($\lambda = 248 \text{ nm}$) für UV-Ozon behandelte und für gereinigte Metalle (Reinigung: Ga^+ , $F_{PI} = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; Analyse: $F_{PI, SIMS} = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $F_{PI, SNMS} = 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)

detected yield

Die *detected yields* zeigen für alle analysierten Metalle einen Empfindlichkeitsvorteil der Laser-SNMS gegenüber der TOF-SIMS (Tabelle 2). Im allgemeinen weisen die Ergebnisse der TOF-SIMS einen höheren *detected yield* für UV-Ozon behandelte als für gereinigte Oberflächen auf, während die *detected yields* bei der Laser-SNMS bei allen Elementen für die gereinigten Oberflächen höher liegen. Insgesamt sind die Empfindlichkeiten der Laser-SNMS nur in geringem Maße von dem vorliegenden Oberflächenzustand abhängig. Durch den Vorbeschuß werden sowohl Kontaminationen entfernt als auch die Oxidschicht

abgebaut, d.h. der stöchiometrische Anteil der Metalle auf der Oberfläche nimmt zu. Wird die Oxidschicht entfernt, so sinkt der Anteil an intrinsisch ionisierten Spezies aufgrund des Matrixeffekts (siehe Kapitel 2.1.2) und damit sinkt auch die Sekundärionenausbeute. Der erhöhte Anteil an Metallatomen auf der Oberfläche jedoch führt zu einem Anstieg der Neutralteilchenausbeute.

Dieser Effekt der TOF-SIMS zeigt sich nicht bei allen analysierten Oberflächen. Grund dafür sind die unterschiedlichen Oxidationseigenschaften der Metalle. Bei stark passivierenden Metallen reicht der Gallium-Vorbeschuss nicht aus, um die Oxidschicht zu entfernen. Es werden vielmehr hauptsächlich Kontaminationen entfernt infolgedessen die Sekundärionenausbeuten sogar ansteigen. Bei den meisten Metallen wird die Oxidschicht nur zum Teil abgebaut, d.h. die Ionenausbeuten sinken lediglich um einen entsprechend geringen Betrag. Verdeutlicht werden kann dies an den drei Elementen Titan, Chrom und Kupfer: Wird eine reine Titanoberfläche einer Sauerstoffdosis von 130 L ($1 \text{ L} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$) ausgesetzt, so liegt die Oxidbedeckung bereits im Bereich einer Monolage. Diese Bedeckung wird bei Chrom bei einigen 100 L und bei Kupfer bei einer Dosis von 1200 L erreicht [82, 83]. In Übereinstimmung mit diesen Oxidationseigenschaften verhält sich die Änderung der Metallionenausbeute dieser Elemente für vollständig oxidierte und vorbeschossene Oberflächen (vergleiche Tabelle 2). Bei einem Basisdruck von $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ und Meßzeiten von 300 s pro Spektrum ist zudem die Reoxidation der Oberfläche nicht zu vernachlässigen.

useful yield

In Tabelle 2 sind die *useful yields* der genutzten Verfahren für vorbeschossene Oberflächen dargestellt. Die Ergebnisse der TOF-SIMS variieren um vier Größenordnungen und erstrecken sich von 10^{-3} bis 10^{-7} . Bei der Laser-SNMS zeigen die ermittelten *useful yields* nur eine Variation von einer Größenordnung. Die höchste Empfindlichkeit liegt bei $Y_u = 3,3 \cdot 10^{-2}$ für Silber und die geringste bei $Y_u = 1,2 \cdot 10^{-3}$ für Vanadium. Im folgenden werden die Parameter, welche die *useful yields* beeinflussen und eine quantitative Analyse beeinträchtigen, diskutiert:

Neben der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und der Transmission des Spektrometers wird der *useful yield* durch weitere Faktoren bestimmt. Bei der

Laser-SNMS sind dies die Zerstäubungsausbeute, die Transformationswahrscheinlichkeit $P(A \rightarrow X_j^0)$, die geometrische Ausbeute und die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Bei der TOF-SIMS sind es Zerstäubungsausbeute und Transformationswahrscheinlichkeit $P(A \rightarrow X_i^q)$.

Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Zerstäubungsausbeuten ist ein Modell von MATSUNAMI et al. [84], welches einelementige Oberflächen und einen senkrechten Primärioneneinfall voraussetzt. Es wurden lediglich *useful yields* für vorbeschossene Oberflächen berechnet, da diese der Voraussetzung einer einelementigen Oberfläche am ehesten entsprechen. Da der Primärionenbeschuß unter 45° erfolgte, ist ein Korrekturfaktor nötig, der sich gemäß Gleichung 2 berechnet und eine um den Faktor 1,78 erhöhte Zerstäubungsausbeute ergibt. MATSUNAMI et al. [84] geben einen Fehler von maximal 20 % an, der tatsächliche Fehler der Zerstäubungsausbeute liegt aufgrund der Oxidbedeckung der Oberfläche und der Gallium-Implantation während des Vorbeschusses aber sicher höher.

Die Transformationswahrscheinlichkeit in der TOF-SIMS unterliegt in hohem Maße dem Matrixeffekt. Je nach chemischer Umgebung können die Empfindlichkeiten um bis zu fünf Größenordnungen schwanken. Insbesondere der Grad der Sauerstoffbedeckung einer Oberfläche besitzt entscheidenden Einfluß auf die Ionenausbeute. Diese Schwankung der Ausbeuten erlaubt eine Quantifizierung nur mit Hilfe chemisch nahezu identischer interner Standards [85, 86]. Da der dominierende Teil der zerstäubten Teilchen neutral ist [32, 33], sind die Empfindlichkeiten bei einer Analyse der Sekundärneutralteilchen von Änderungen des chemischen Oberflächenzustands nicht so sehr beeinflusst wie bei einer Analyse des geringen Anteils der Sekundärionen [34]. Durch die Trennung von Zerstäubung und Ionisierung werden bei der Laser-SNMS Auswirkungen des Matrixeffektes auf die Ausbeute weitgehend verhindert.

Die geometrische Ausbeute von Neutralteilchen ist bestimmt durch die Energie- und Winkelverteilung der neutral emittierten Spezies. Die geometrische Ausbeute des verwendeten Aufbaus unter Berücksichtigung der Spektrometertrans-

mission wurde, bei Annahme einer kosinusförmigen Winkelverteilung und einer Thompson-Energieverteilung, von KOLLMER [72] berechnet. Als obere Grenze für die analysierten Elemente ergibt sich ein Wert von 2 % bis 4 %, welcher bei einer gesättigten Ionisierung dem *useful yield* entspricht. Die matrixabhängige Variation der Neutralteilchendichte im Ionisationsvolumen aufgrund einer sich ändernden Energieverteilungen entspricht weniger als einen Faktor zwei [87].

Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisierung ist nach einem von LAMBROPULUS et al. [88] entwickelten Modell proportional zum Quadrat des Atomradius und umgekehrt proportional zum Ionisierungspotential. Bei den verwendeten Laserleistungsdichten von $\geq 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (bei $\lambda = 248 \text{ nm}$) ist die Ionisierung für alle Elemente im Kernbereich des Laserfokusses nahezu gesättigt. In den Randbereichen ist sie abhängig vom Ionisierungsquerschnitt [89, 90]. Beeinflusst wird der *useful yield* auch durch die dissoziative Ionisierung zerstäubter Cluster und molekularer Verbindungen der Elemente. Je nach Effizienz des Ionisierungsprozesses liegt die Variation des *useful yields* aufgrund von Matrixeffekten bei einem Faktor 2 bis 4 [89].

Die gitterlose Bauweise des benutzten Spektrometers ermöglicht eine hohe Transmission, und die Fokussierung des Lasers 200 μm oberhalb der Probe gewährleistet eine hohe geometrische Ausbeute. Beides zusammen sind dies instrumentelle Voraussetzungen die hohe Empfindlichkeiten ermöglichen. YOUNG et al. [90] schätzen einen möglichen *useful yield* für atomare Spezies in einem gitterlosen Analysator auf 10^{-2} ab, und KAMPWERTH et al. [91] geben einen *useful yield* für Metalle von $>10^{-3}$ an. Ein Überblick über die Empfindlichkeiten anderer Verfahren, die auf der Nachionisierung zerstäubter Neutralteilchen beruhen, gibt REUTER [92]. Für die derzeit erhältlichen kommerziellen Laser lassen sich die Ionisierungsparameter nicht weiter optimieren. Eine Steigerung der Empfindlichkeit ist nur über resonante Ionisierungsschritte zu erreichen [90, 93]. Eine Steigerung der Genauigkeit der Quantifizierung ist über relative Empfindlichkeitsfaktoren möglich, jedoch nur bei Proben in einem definierten Zustand.

5.1.2 Proteine

Zur Charakterisierung des Proteins Fibronectin wurden TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Spektren erstellt und ausgewertet. Auf einem Goldsubstrat wurde Fibronectin aus einer 0,5 mg/ml Lösung in deionisiertem Wasser als Tropfenpräparation aufgebracht, so daß die Bedeckung der Oberfläche einige Monolagen betrug. Durchgeführt wurden die Analysen unter statischen Beschußbedingungen bei Fluenzen von $2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (TOF-SIMS) bzw. $4,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (Laser-SNMS) bei Analyseflächen von $120 \times 120 \text{ } \mu\text{m}^2$.

Die Ionisierung organischer Moleküle mit Photonen einer bestimmten Wellenlänge kann nur dann effizient erfolgen, wenn das Absorptionsvermögen der Moleküle bei dieser Wellenlänge hoch genug ist. Für Aminosäuren zeigt die Aminosäuregruppe eine erhöhte Absorption für Wellenlängen unterhalb von 220 nm. Aus diesem Grunde sind für die Laser-SNMS bei der Photoionisation mittels 193 nm höhere Ausbeuten für Proteine zu erwarten als bei der Verwendung von 248 nm [7, 94].

Das Grundgerüst des Proteins Fibronectin besteht aus einer großen Anzahl von Aminosäuren. Aminosäuren lassen sich in der TOF-SIMS und der Laser-SNMS in der Regel am empfindlichsten über $(M-45u)^+$ Fragmente nachweisen, welche durch die Abspaltung der Carboxylgruppe (COOH) vom Molekül (M) entstehen. Aromatische Aminosäuren bilden zudem in der Regel ein intensives $(M-74u)^+$ -Fragment, bei dem die gesamte Aminogruppe ($C_2H_4NO_2$) von der Seitenkette des Moleküls abgespalten wird. Aufgrund vielfältiger Fragmentierungsprozesse überlagern sich häufig die Signale verschiedener Aminosäuren im niedermolekularen Bereich [7, 95, 96].

Die meisten Aminosäuren gehören zu den α -Aminosäuren, bei denen die Aminogruppe an das α -Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe gebunden ist. Die Fragmentierung läßt sich in der Regel über die α -Spaltung erklären, bei der mit Hilfe des ungepaarten Elektrons der Aminogruppe eine zusätzliche Bindung zum α -Atom geschaffen wird. Das erforderliche zweite Elektron stammt von der

Bindung des α -Atoms zum nachfolgenden Kohlenstoffatom und führt zum Aufbrechen der Bindung. Die Abspaltung der Carboxylgruppe vom α -Atom ist gegenüber der Abspaltung der Seitenkette in den meisten Fällen energetisch begünstigt, da die Carboxylgruppe durch ihr delokalisiertes Elektronensystem sehr stabil ist, während die Bindung zum α -Atom geschwächt ist. Die Abspaltung der gesamten Aminosäuregruppe von der Seitenkette des Moleküls bei aromatischen Aminosäuren läßt sich durch die Benzylspaltung erklären. Bei der Benzylspaltung, welche der α -Spaltung recht ähnlich ist, erfolgt die Spaltung anstatt an einem Heteroatom an dem Phenylsystem.

Die charakteristischen Signale Fibronectins im positiven TOF-SIMS-Spektrum setzen sich aus charakteristischen Signalen der enthaltenen Aminosäuren zusammen (Abbildung 10). Die Massenauflösung des verwendeten TOF-SIMS-Spektrometers läßt eine eindeutige Trennung der Fragmente von anderen nicht-spezifischen Signalen (z.B. Kohlenwasserstoffe) zu. Abbildung 10 zeigt am Beispiel der Masse 86 u die Massenauflösung. Das spezifische Signal $C_5H_{12}N^+$ ist eindeutig von der anderen Massenlinie zu trennen. In Übereinstimmung mit dem dargestellten Beispiel dominiert bei allen in Tabelle 3 aufgelisteten Massen die Ausbeute des spezifischen Signals gegenüber den unspezifischen Signalen.

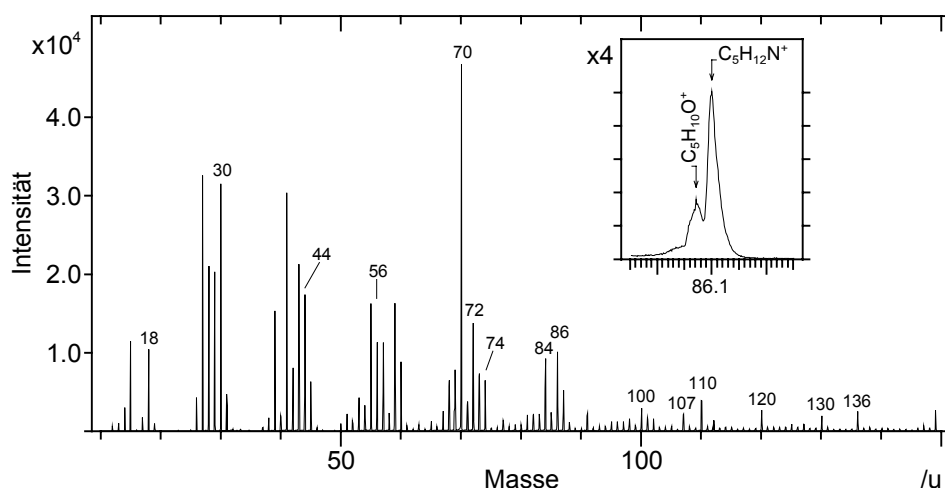


Abbildung 10: Positives TOF-SIMS-Spektrum von Fibronectin (Präparation: Tropfenpräparation, Au-Substrat; Analyse: $F_{PI} = 2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)

Ion	Masse u	Y_d /10 ⁻⁶	Hauptfrag- ment von	Ion	Masse u	Y_d /10 ⁻⁶	Hauptfrag- ment von
NH ₄	18	180		C ₅ H ₁₀ N	84	370	Lysin
CH ₄ N	30	650	Glycin	C ₅ H ₁₂ N	86	410	Leucin Isoleucin
C ₂ H ₄ N	42	180		C ₄ H ₁₁ N ₂	87	260	
C ₂ H ₆ N	44	460	Alanin	C ₄ H ₁₀ N ₃	100	140	
C ₃ H ₆ N	56	370		C ₄ H ₉ N ₂ O	101	130	Glutamin
C ₃ H ₈ N	58	84		C ₇ H ₇ O	107	98	
C ₄ H ₆ N	68	220		C ₅ H ₈ N ₃	110	220	Histidin
C ₄ H ₈ N	70	1600	Prolin	C ₈ H ₁₀ N	120	110	Phenylalanin
C ₄ H ₁₀ N	72	510	Valin	C ₉ H ₈ N	130	100	Tryptophan
C ₃ H ₈ NO	74	270	Threonin	C ₈ H ₁₀ NO	136	130	Tyrosin

Tabelle 3: Zusammenstellung der intensivsten charakteristischen positiven TOF-SIMS-Signale für Fibronectin. Die Spalte "Hauptfragment von" gibt die zugehörigen Aminosäuren an. (Präparation: Tropfenpräparation, Au-Substrat; Analyse: $F_{PI} = 2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$).

Die *detected yields* (Tabelle 3) in der TOF-SIMS liegen für die intensivsten detektierten Signale bei 10^{-3} bis 10^{-5} , wobei die einzelnen Fragmente verschiedenen Aminosäuren zugeordnet werden können. In der Spalte "Hauptfragment von" sind Aminosäuren angegeben, die bei der angegebenen Masse ihr intensivstes Signal zeigen [95, 96]. Mit der Ausnahme Tryptophans ist dies Signal das durch die Abspaltung der Carboxylgruppe entstandene Immoniumion $(M\text{-COOH})^+$. Neben diesen Hauptfragmenten entstehen durch weitere Fragmentierungsprozesse kleinere Fragmente der Aminosäuren. Eindeutig einer einzelnen Aminosäure zuzuordnen sind nur Fragmente im höheren Massenbereich, da diese Massen nicht mit anderen, aus weiteren Fragmentierungsprozessen entstandenen Signalen konkurrieren. Das intensivste Signal bei Masse 70 u ist als Produkt von Fragmentierungsprozessen diverser Aminosäuren zu sehen, es ist aber auch das Hauptfragment Prolins $(M\text{-COOH})^+$. Mit geringeren Ausbeuten sind intakte

Aminosäuremoleküle als $(M+H)^+$ nachweisbar, Fibronectin als ganzes Molekül kann jedoch aufgrund seiner hohen Masse nicht detektiert werden.

Ähnlich wie in der TOF-SIMS läßt sich in der Laser-SNMS Fibronectin über spezifische Fragmente der enthaltenden Aminosäuren nachweisen (Abbildung 11). Spezifische Fragmente werden überwiegend im unteren Massenbereich detektiert, intakte Aminosäuremoleküle oder das Fibronectinmolekül selbst können nicht nachgewiesen werden. Der Grund dafür liegt in der starken Absorption der Aminogruppe bei einer Wellenlänge von 193 nm, was zu einer photoinduzierten Fragmentierung führt, welche zusätzlich zur zerstäubungsinduzierten Fragmentierung auftritt. Das Fragmentierungsverhalten wird stark durch die Aminogruppe und deren Anordnung innerhalb des Moleküls bestimmt und durch die Wahl der Laserparameter wesentlich beeinflusst.

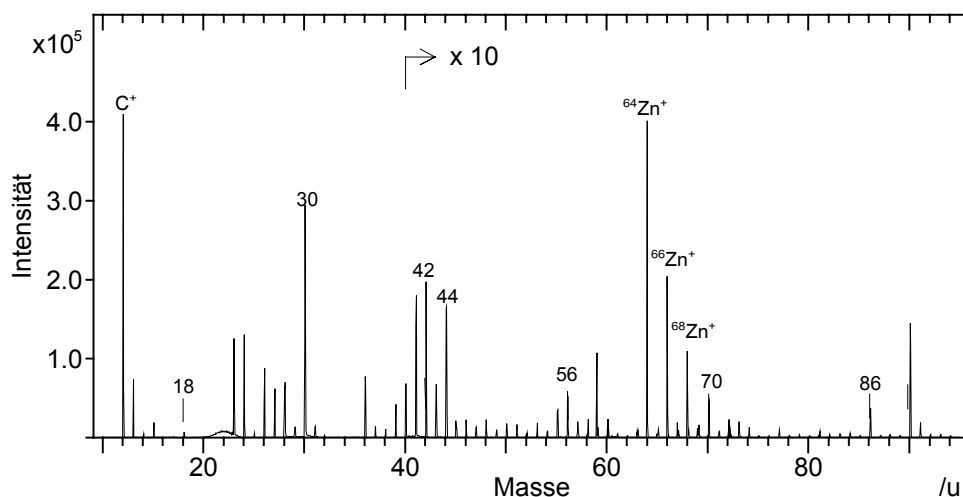


Abbildung 11: Laser-SNMS-Spektrum ($\lambda = 193 \text{ nm}$) von Fibronectin (Präparation: Tropfenpräparation, Au-Substrat; Analyse: $F_{PI} = 2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)

Der *detected yield* der zerstäubten Neutralteilchen für das molekülspezifische Hauptfragment CH_4N^+ liegt bei 10^{-3} (Tabelle 4), die besten Ausbeuten der übrigen spezifischen Signale liegen im Bereich von 10^{-5} . Die Spalte "Hauptfragment von" gibt Aminosäuren an, die bei der angegebenen Masse ihr intensivstes Fragment haben [7]. Für Glycin, Alanin, Prolin, Valin, Threonin, Leucin und Isoleucin ist dies jeweils das Immoniumion $(M-\text{COOH})^+$. Die übrigen angegebenen Amino-

Ion	Masse u	Y_d /10 ⁻⁶	Hauptfrag- ment von
NH ₄	18	29	
CH ₄ N	30	2000	Glycin
C ₂ H ₄ N	42	130	
C ₂ H ₆ N	44	93	Alanin
C ₃ H ₆ N	56	35	Glutamin
C ₃ H ₈ N	58	16	
C ₄ H ₈ N	70	35	Prolin, Ornithin, Arginin
C ₄ H ₁₀ N	72	20	Valin
C ₃ H ₈ NO	74	11	Threonin
C ₅ H ₁₀ N	84	6	Lysin
C ₅ H ₁₂ N	86	26	Leucin, Isoleucin

Tabelle 4: Zusammenstellung der intensivsten charakteristischen Laser-SNMS-Signale ($\lambda = 193 \text{ nm}$) für Fibronectin. Die Spalte "Hauptfragment von" gibt die zugehörigen Aminosäuren an. (Präparation: Tropfenpräparation, Au-Substrat; Analyse: $F_{PI} = 4,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)

säuren enthalten alle mehrere Aminogruppen und weisen ein abweichendes Fragmentierungsverhalten von den Aminosäuren mit einer Aminogruppe auf [7].

Es ist nicht möglich, über die relativen Ausbeuten der Photoionen auf die Zusammensetzung der Aminosäuresequenz des Fibronectins zu schließen, da die Signale der Aminosäuren sich überlagern und das Fibronectin-Molekül sehr komplex aufgebaut ist. Des Weiteren sind die gemessenen Ausbeuten Fibronectins auf einem Goldsubstrat nicht ohne weiteres auf andere Substrate zu übertragen. Sie lassen jedoch qualitative Aussagen über die charakteristischen Molekülsignale zu.

Laser-SNMS-Analysen von Aminosäuren unter Verwendung unterschiedlicher Substrate sowie verschiedener Laserwellen- und Laserpulslängen wurden bereits von MÖLLERS [7] durchgeführt. Sowohl die *detected yields* als auch das Fragmentierungsverhalten zeigen eine signifikante Abhängigkeit von der Wahl der

Parameter. Die *detected yields* für Monolagenpräparationen der Aminosäuren auf Siliziumwafern und der Verwendung einer Wellenlänge von 193 nm liegen im Bereich von $9 \cdot 10^{-2}$ bis $9 \cdot 10^{-5}$.

Ähnliche Ergebnisse wurden für TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Analysen eines Lipid-Protein-Systems erzielt [97, 98], welches als Modellsystem für den oberflächenaktiven Film in den Lungenalveolen, das sogenannte Lungensurfactant²¹, dient. In dem Lungensurfactant enthalten ist das Protein SP-C (Surfactant Protein C), welches zehn unterschiedliche Aminosäuren enthält und eine Masse von 4023 u besitzt. TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Spektren der Reinsubstanz des Proteins SP-C ergaben vergleichbare charakteristische Signale wie für das Protein Fibronectin. Aufgrund der höheren Anzahl an verschiedenen Aminosäuren ist die Zahl der spezifischen Signale für Fibronectin jedoch größer. Die *detected yields* der charakteristischen Ionen für SP-C liegen mit $4 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ (TOF-SIMS) und $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ (Laser-SNMS) ebenfalls im Bereich der gezeigten Ausbeuten für Fibronectin. Gemessene Abbauwirkungsquerschnitte der Fragmente liegen zwischen $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $2,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Mittels Laser-SNMS konnte die laterale Verteilung des SP-C in einem Langmuir-Blodgett-Film mit 0,4 Molprozent SP-C und den Lipiden DPPC und DPPG quantitativ dargestellt werden. Im Gegensatz dazu waren die Kontraste der TOF-SIMS-Abbildungen von Matrixeffekten dominiert.

²¹ Aus dem englischen *surface active agent* (oberflächenaktive Substanz)

5.2 Nanoextraktion

Zur Nanoextraktion wurden Si-AFM-Sensoren verwendet, welche eine relativ hohe und steife Spitze besitzen (siehe Kapitel 4.1). Diese Sensoren erweisen sich auch ohne Vorbehandlung — sie wurden lediglich in Hexan gelagert — als frei von Kontaminationen. Des weiteren wurden die *cantilever* nicht mit Metallen bedampft oder anderweitig chemisch modifiziert, so daß dementsprechend keine Verunreinigungen auf der Spitzenseite zu finden sind. Auf eine nähere Darstellung der Analyse von Leerproben wird deshalb verzichtet. Im folgenden werden TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Analysen der zur Nanoextraktion verwendeten *cantilever* vorgestellt und diskutiert. Verwendet wurden dazu alle drei massenspektrometrische Betriebsarten des verwendeten Spektrometers. Die Schwerpunkte liegen zum einen auf einer Betrachtung des auf die Spitze transferierten Materials (Kapitel 5.2.1) und zum anderen auf der Abhängigkeit des Substratsignals von dem verwendeten Betriebsmodus (Kapitel 5.2.2).

5.2.1 Materialtransfer

Grundsätzlich ist beim Kontakt zwischen einer Nanospitze und einer Festkörperoberfläche ein Materialtransfer möglich. Molekulardynamische Berechnungen dazu sagen einen Materialabtrag der Oberfläche im spitzennahen Bereich voraus [104, 105]. Es gibt bisher jedoch nur sehr wenige Ergebnisse, die einen solchen Materialtransfer nachweisen. Der Transfer weniger Atomen eines Goldsubstrats auf eine Nanospitze wurde mittels Feldionenmikroskopie nachgewiesen [99]. Unter Verwendung biochemischer Methoden (Polymerase-Kettenreaktion) wurde von Chromosomen extrahierte DNA auf einer AFM-Spitze nachgewiesen [100, 101]. Andere Simulationen berechnen für den Kontakt zweier Nano-geometrien in Form von dreieckigen Nanowällen Absplitterungen der Nanowälle und sagen einen Materialtransfer zwischen ihnen voraus [102].

Bei der angewendeten Technik der Nanoextraktion steht nur eine sehr geringe Substanzmenge für eine Analyse zur Verfügung. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die sehr kleine Struktur der Nanospitze mit möglichst wenig

Primärionenvorbeschuß aufzufinden, um das transferierte Material nicht bereits vor der Analyse zu verbrauchen. Dazu wurden die experimentellen Parameter zunächst auf einer Leerprobe optimiert, bevor die relevante Probe angefahren wurde. Da keine Möglichkeit bestand, die modifizierten Spitzen über den Manipulator hinreichend exakt unter dem Extraktor des Spektrometers zu positionieren, wurde der Probenbereich zunächst großflächig bei geringer Pixel-dichte und defokussierter Primärionenquelle auf Flächen von $480 \times 480 \mu\text{m}^2$ und $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ abgebildet. Der Spitzenbereich wurde dabei sukzessiv zentral in das Blickfeld gebracht. Auf diese Weise konnte der Vorbeschuß der Probe vor der eigentlichen Analyse unter 10^{12}cm^{-2} gehalten werden.

Abbildung 12 zeigt Laser-SNMS-Abbildungen einer mit Silber beladenen Nanospitze. Unterhalb des Bildes ist das dargestellte Ion zusammen mit der über die abgebildete Fläche integrierten Anzahl der Zählereignisse für diese Ionen-spezies aufgeführt. Am oberen Bildrand ist der Maßstab der Abbildung angegeben. Die Nanoextraktion wurde durchgeführt bei $37 \mu\text{N}$ Auflagekraft und einem Weg von 10 mal $2,5 \mu\text{m}$. Die Probe wurde ohne weitere Vorbehandlung eingeschleust und analysiert. Bei den beiden rechten Bildern ist der in den beiden linken Bildern markierte Bereich vergrößert abgebildet. Die Fluenzen betragen $7,8 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$, bzw. $1,4 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Aufgrund der begrenzten Massenauflösung kann das Silizium-signal auch überlagerte Signale wie etwa CO^+ oder auch Fe^{2+} (vom Substrat) enthalten. Bei der großflächigeren Abbildung hebt sich die Silberbelegung der Nanospitze aufgrund ihrer geringen Ausdehnung und der im Vergleich dazu

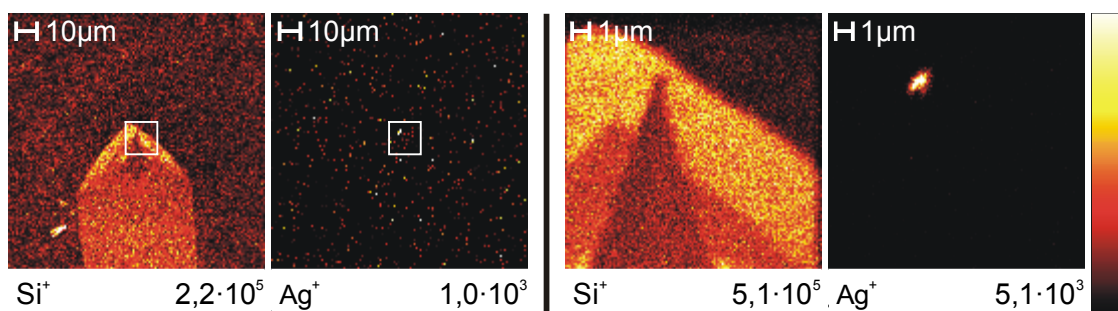


Abbildung 12: Laser-SNMS-Abbildungen ($\lambda = 248\text{nm}$) einer Ag beladenen Nanospitze (Präparation: Auflagekraft $37 \mu\text{N}$, Weg 10 mal $2,5 \mu\text{m}$; Analyse: linke Hälfte $F_{PI} = 7,8 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$, rechte Hälfte $F_{PI} = 1,4 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$)

kleinen Pixelanzahl kaum vom Untergrund ab. Der Pixelabstand bei dieser Bildgröße beträgt 940 nm, d.h. der Spitzenbereich wird nur mit einem Primärschuss erfaßt, so daß der Kontrast des Ag^+ -Signals der Spitze zum Untergrund dementsprechend gering bleibt. Verkleinert man das Gesichtsfeld auf den Spitzenbereich, erscheint das deponierte Material agglomeriert in Spitzennähe. Die Nanospitze selbst hebt sich im Si^+ -Bild dunkel vor dem *cantilever* ab.

Abbildung 13 zeigt eine andere Darstellung der Ergebnisse mit unterschiedlichen Farbskalen für Silber und Silizium. Diese Darstellung verdeutlicht, daß das extrahierte Material direkt an dem vordersten Teil der Nanospitze lokalisiert ist. Die hohe laterale Auflösung erlaubt es leicht, zwischen dem Signal des extrahierten Materials auf der Spitze und eventuellen Probenkontaminationen auf dem *cantilever* zu unterscheiden.

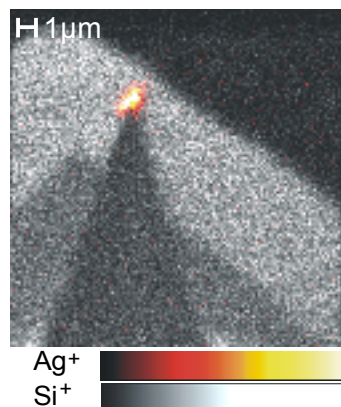


Abbildung 13: Laser-SNMS-Abbildung ($\lambda = 248 \text{ nm}$) einer Ag beladenen Nanospitze (Präparation: Auflagekraft $37 \mu\text{N}$, Weg 10 mal $2,5 \mu\text{m}$; Analyse: $F_{PI} = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

Derselbe *cantilever* wurde im Anschluß an die Laser-SNMS-Messung zehn Minuten mit UV-Ozon behandelt, um eine definierte Oxidation der Oberfläche zu erhalten und dadurch die Meßbedingungen für eine positiv-TOF-SIMS-Analyse zu optimieren. Die anschließenden Messungen wurden in zwei unterschiedlichen TOF-SIMS-Betriebsarten durchgeführt: mit statischer Extraktion (Abbildung 14, linke Hälfte) und gepulster Extraktion (Abbildung 14, rechte Hälfte). Die Fluenzen betragen $7,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Wie im Laser-SNMS-Modus lassen sich auch im TOF-SIMS-Modus die Nanospitze und das auf ihr deponierte Material einwandfrei nachweisen. Im Anschluß an die TOF-SIMS-Analyse wurde die Probe

nochmals im Laser-SNMS-Modus analysiert. Dabei zeigte sich, daß bei der insgesamt aufgetragenen Ionendosis kein nennenswerter Rückgang der Signalintensitäten zu beobachten war. Offensichtlich war auf die Nanospitze eine hinreichend große Menge Silber transferiert worden, um eine abbaubedingte Änderung der Signalintensitäten auszuschließen.

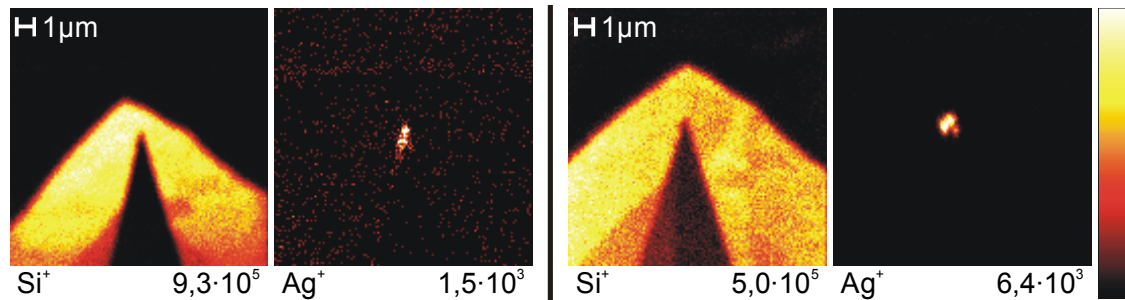


Abbildung 14: Positiv-TOF-SIMS-Abbildungen einer Ag beladenen Nanospitze unter Verwendung statischer Extraktion (linke Hälfte) und gepulster Extraktion (rechte Hälfte) (Präparation: Auflagekraft $37 \mu\text{N}$, Weg 10 mal $2,5 \mu\text{m}$; Analyse: linke Hälfte $F_{PI} = 7,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, rechte Hälfte $F_{PI} = 1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

Beim Vergleich der drei massenspektrometrischen Betriebsarten (Laser-SNMS, TOF-SIMS mit statischer und gepulster Extraktion) zeigen sich deutliche Unterschiede in den Intensitäten der Silber- wie auch der Siliziumsignale aus dem Spitzenbereich.

Ein Vergleich der Silberintensitäten für den engeren Spitzenbereich (Abbildung 15) zeigt eine um etwa eine Dekade höheren *detected yield* für den Laser-SNMS-Modus gegenüber dem TOF-SIMS-Modus mit statischer Extraktion. Dieser Unterschied entspricht den gemessenen Empfindlichkeitsunterschieden auf unbehandelten bzw. vollständig oxidierten Silberoberflächen. Bei zunehmenden Ionenbeschuß nimmt die Sekundärionenausbeute aufgrund des Matrixeffekts ab, da die Oxidbedeckung abgebaut wird, während die Neutralteilchenausbeute aufgrund des steigenden Silbergehalts in den obersten Atomlagen zunimmt. Bei einem vollständigen Abbau des transferierten Materials steigt dadurch die Empfindlichkeit der Laser-SNMS gegenüber der TOF-SIMS weiter an, es sei denn, die Oxidbedeckung der Oberfläche wird während der Analyse stetig erneuert.

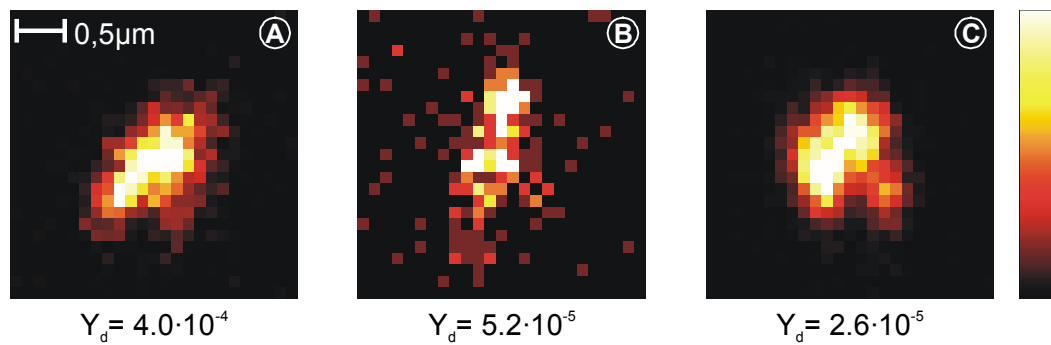


Abbildung 15 A–C: Ag^+ Signal einer Ag beladenen Nanospitze: **A**: Laser-SNMS ($\lambda = 248 \text{ nm}$), **B**: pos.-TOF-SIMS mit statischer Extraktion, **C**: pos.-TOF-SIMS mit gepulster Extraktion (Präparation: Auflagekraft $37 \mu\text{N}$, Weg 10 mal $2,5 \mu\text{m}$; Analyse: $F_{PI,A} = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $F_{PI,B} = 7,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $F_{PI,C} = 1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

Die Nutzung der TOF-SIMS mit gepulster Extraktion ermöglicht aufgrund der langen Primärionenpulsdauer hohe Fluenzen, durch die verzögerte Extraktion driftet ein Teil der Sekundärteilchen jedoch außerhalb des Akzeptanzbereiches des Spektrometers und wird nicht transmittiert. Dadurch sinkt der *detected yield*. Feldverzerrungen aufgrund der Geometrie der Nanospitze wirken sich an dem vordersten Teil der Spitze nicht aus. Daher werden von dem vordersten Teil der Spitze stammende Ionen bei allen Betriebsmodi durch das Spektrometer transmittiert, und eine gepulste Extraktion der Ionen bringt keinen Vorteil.

Bei weiteren Extraktionsexperimenten wurde Silber auf Nanospitzen transferiert (Auflagekraft $10 \mu\text{N}$, Weg 10 mal $2 \mu\text{m}$) und während Laser-SNMS-Analysen vollständig abgebaut. Um hohe Fluenzen in kurzer Meßzeit aufbringen zu können, wurde die Beschußfläche auf ca. $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ im Spitzenbereich eingegrenzt. Abbildung 16 zeigt die normierten Silber- und Siliziumintensitäten einer solchen Abbaumessung in Abhängigkeit von der Primärionenfluenz. Das Silbersignal nimmt kontinuierlich ab, bis es nach einer Fluenz von ca. $12 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ auf einem gleichbleibenden, geringen Niveau bleibt, d.h. das transferierte Silber ist nach dieser Ionendosis nahezu vollständig abgebaut. Insgesamt wurden bei dieser Analyse $1,1 \cdot 10^5$ Zählereignisse für beide Silberisotope registriert. Dies entspricht bei einem angenommenen *useful yield* von $3,3 \cdot 10^{-2}$ (Kapitel 5.1.1) etwa $3,3 \cdot 10^6$ Teilchen auf der Spitze. Setzt man eine kugelförmige Anordnung des transferierten

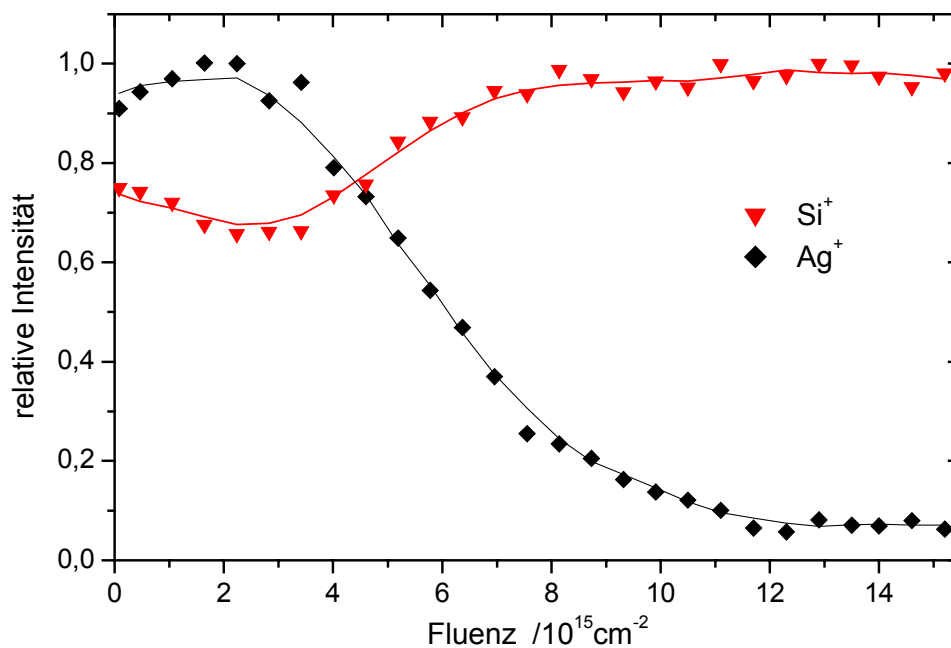


Abbildung 16: Relative Signalintensität einer Laser-SNMS-Analyse ($\lambda = 248 \text{ nm}$) einer Ag beladenen Nanospitze in Abhängigkeit von der Fluenz (Präparation: Auflagekraft $10 \mu\text{N}$, Weg $10 \text{ mal } 2 \mu\text{m}$)

Materials voraus, so kann der Durchmesser des Partikels auf unter 100 nm abgeschätzt werden ($\rho = 10,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $M = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die für diese Abschätzung genutzte Zerstäubungsausbeute nach MATSUNAMI et al. [84] gilt für ebene Oberflächen. Die tatsächliche Zerstäubungsausbeute für die vorliegende Spitzengeometrie und die Verteilung des Materials auf der Nanospitze ist jedoch nicht genau bekannt. Simulationen von URBASSEK et al. [103], bei denen der Beschuss eines auf einer Goldoberfläche liegenden Gold-Clusters (Durchmesser 4 nm) mit 100 keV Goldatomen simuliert wird, zeigen eine große Varianz der Zerstäubungsausbeuten. Die berechneten Zerstäubungsausbeuten liegen je nach Form des Energieübertrages zwischen 12 und 8810 bei einem Mittelwert von 2454 . Diese Simulationen sind nicht auf die vorliegende Partikelgröße zu übertragen, jedoch zeigen sie, daß die Abschätzung der Partikelgröße mit einem erheblichem Fehler von mindestens einer Größenordnung behaftet sein kann.

Das Si^+ -Substratsignal der Laser-SNMS-Abbaumessung (Abbildung 16) variiert um ca. 40% . Eine Ursache dafür liegt im Driften des Probenhalters während der Messungen, was dazu führt, daß im abgerasterten Ausschnitt ein

unterschiedlich großer Teil der Nanospitze bzw. des *cantilevers* zum Signal beiträgt. Ferner nimmt der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Oxiden und Kohlenwasserstoffen ab, was zu steigenden Signalintensitäten bei höheren Primärionendosen führt.

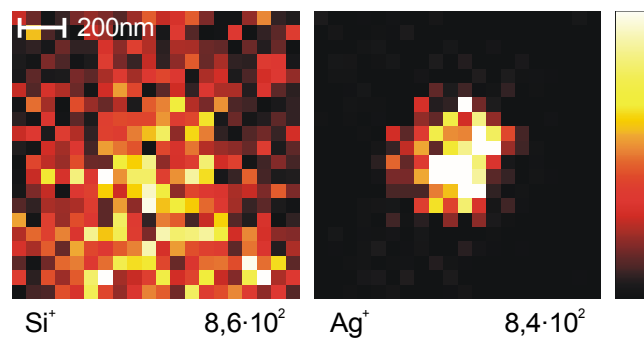


Abbildung 17: Laser-SNMS-Abbildung ($\lambda = 248 \text{ nm}$) einer Ag beladenen Nanospitze (Präparation: Auflagekraft $10 \mu\text{N}$, Weg $10 \text{ mal } 2 \mu\text{m}$; Analyse: $F_{PI} = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

Die in Abbildung 17 dargestellte laterale Verteilung des Ag^+ -Signals der Abbaumessung des transferierten Silbers liegt bei 200 nm bis 300 nm . Das entspricht in etwa dem Fokusdurchmesser des Primärionenstrahls bei dieser Betriebsart. Wird eine Struktur abgebildet, so ist das Ergebnis dieser Abbildung stets eine Faltung der Struktur und des Fokusdurchmessers der Primärionenquelle. Wird ein Objekt abgebildet, welches kleiner als der Ionenstrahlfokus ist, so ist das Ergebnis dominiert von der Größe dieses Fokusses. Da der Fokus der verwendeten Ga^+ -Ionenquelle zwischen 200 nm und 300 nm beträgt, läßt die Ausdehnung des Signals in Abbildung 17 daher den Schluß zu, daß das Silberpartikel kleiner oder höchstens gleich $200\text{--}300 \text{ nm}$ ist. Ein weiterer Hinweis darauf ist eine fehlende Abschattung durch das Partikel im Si^+ -Substratsignal der Nanospitze. Gegenüber dem Partikel ist der Fokus demnach so groß, daß neben dem extrahierten Partikel auch immer ein Bereich des Substrats vom Primärionenstrahl erfaßt wird. Eine direkte Abbildung des Partikels des transferierten Silbers ist aufgrund der Größe des Quellenfokusses daher nicht möglich. Durch eine Abbaumessung läßt sich die Partikelgröße aber abschätzen.

Bei identischen Parametern der Nanoextraktion wurde eine zweite Nanospitze präpariert (Auflagekraft $10 \mu\text{N}$, Weg $10 \text{ mal } 2 \mu\text{m}$). Abbildung 18 zeigt die

relativen Signalintensitäten für Silber und Silizium in Abhängigkeit von der Fluenz für eine Laser-SNMS-Abbaumessung an der zweiten Spitze. Bereits nach einer Fluenz von $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ist das auf der Nanospitze deponierte Silber nahezu vollständig entfernt. Insgesamt wurden dabei für beide Silberisotope 6200 Zählereignisse registriert. Nimmt man zur Abschätzung der zerstäubten Menge einen *useful yield* von $3,3 \cdot 10^{-2}$ an, so wurden $1,9 \cdot 10^5$ Silberatome während der Analyse zerstäubt. Dies entspricht einer Menge von weniger als 1 amol Silber auf der Nanospitze oder einem abgeschätzten Partikeldurchmesser von weniger als 50 nm.

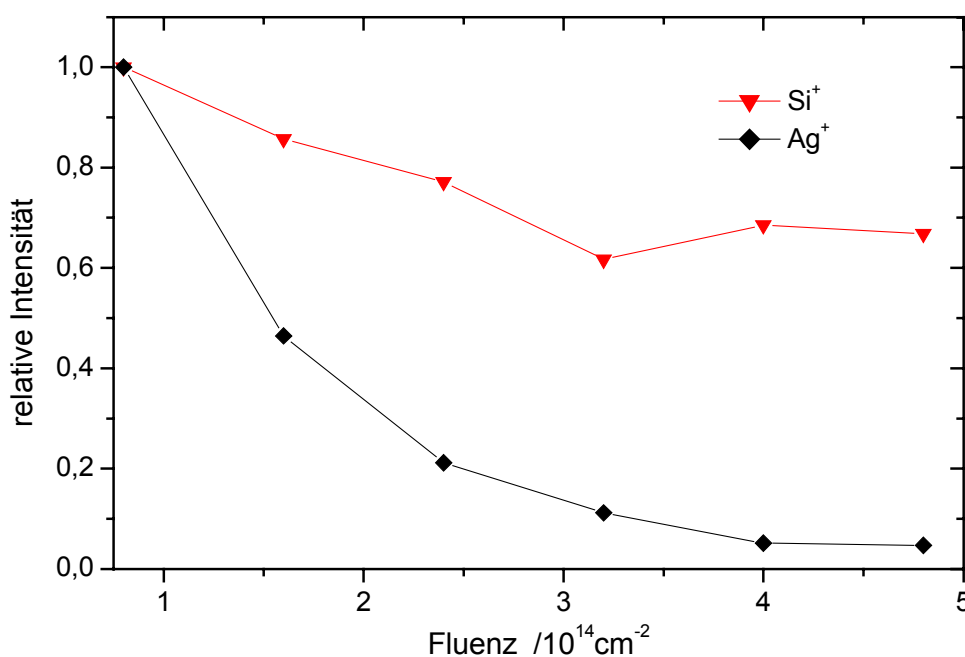


Abbildung 18: Relative Signalintensität einer Laser-SNMS-Analyse ($\lambda = 248 \text{ nm}$) einer Ag beladenen Nanospitze in Abhängigkeit von der Fluenz (Präparation: Auflagekraft $10 \mu\text{N}$, Weg 10 mal $2 \mu\text{m}$)

Trotz identischer Präparationsparameter weisen die Ergebnisse der Nanoextraktion in Abbildung 17 und Abbildung 18 starke Abweichungen auf. Es konnte auch bei weiteren Extraktionsexperimenten keine exakte Reproduzierbarkeit hinsichtlich der transferierten Substanzmenge gezeigt werden. Die statistische Variation der transferierten Substanzmenge ist sehr groß. Des weiteren haftet das transferierte Material nicht immer auf der Nanospitze, bei einigen Analysen wurde extrahiertes Material neben der Nanospitze auf dem *cantilever* nachgewiesen. Bei einer Serie von Nanoextraktionen mit unterschiedlichen Auflagekräften, war ein

direkter Zusammenhang zwischen Auflagekraft und Signal nicht feststellbar. Somit wäre eine systematische Untersuchung der Menge des transferierten Materials in Abhängigkeit von den Parametern der Nanoextraktion (Auflagekraft, Weg, Anzahl der Wiederholungen) nur bei einer sehr großen Anzahl von Einzelexperimenten sinnvoll.

Die TOF-SIMS und insbesondere die Laser-SNMS erlauben einen äußerst empfindlichen Nachweis des bei der Nanoextraktion transferierten Silbermaterials. Um Silber auf einer Nanospitze mit 10 %-iger Genauigkeit nachzuweisen, verlangt die Zählstatistik 100 detektierte Zählereignisse für Silber. Setzt man für die Laser-SNMS einen *useful yield* von $3,3 \cdot 10^{-2}$ voraus, entspricht dies 3030 Silberatomen auf der Spitze. Durch den Vorbeschuß ($< 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$) werden etwa 600 Silberatome von der Spitze entfernt. Das bedeutet bei einer Genauigkeit von 10 % liegt die Nachweisgrenze einer Laser-SNMS-Analyse bei der Nanoextraktion von Silber bei weniger als 4000 Silberatomen auf der Spitze.

Neben Silber wurden auch Kobalt und Kupfer auf Nanospitzen transferiert. Auch diese Elemente konnten mittels Laser-SNMS-Analysen nachgewiesen werden (Abbildung 19). Bei vergleichbaren Fluenzen ($F_{\text{PI,Co}} = 4,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $F_{\text{PI,Cu}} = 4,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) liegen bei beiden Abbildungen die Siliziumintensitäten in der gleichen Größenordnung. Die Differenzen kommen durch unterschiedliche Bildausschnitte und Neigungen der Probe zustande. Die Metallsignale weisen deutliche Abweichungen auf. Berücksichtigt man jedoch die *useful yields* für die jeweiligen Elemente, so weist die Kupferintensität nur einen um den Faktor 4

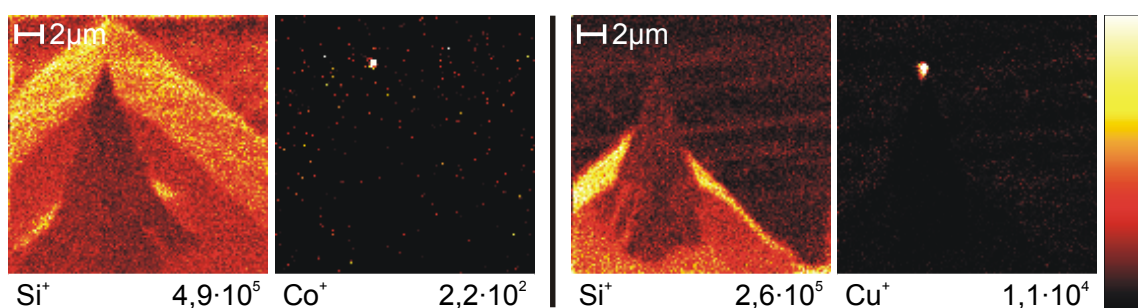


Abbildung 19: Laser-SNMS-Abbildungen ($\lambda = 248 \text{ nm}$) mit Co (linke Hälfte) bzw. mit Cu (rechte Hälfte) beladener Nanospitzen (Präparation: Auflagekraft $30 \mu\text{N}$, Weg 10 mal $2 \mu\text{m}$; Analyse: $F_{\text{PI,Co}} = 4,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $F_{\text{PI,Cu}} = 4,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)

höheren Wert gegenüber Kobalt auf. Kupfer zeigt jedoch auch eine größere laterale Ausdehnung des Materials als Kobalt. Dies könnte zum einen durch statistische Schwankungen begründet sein, zum anderen ist es auch wahrscheinlich, daß von dem härteren Kobalt bei gleicher Auflagekraft weniger Material extrahiert wird als vom weicheren Kupfer [105].

Bei weiteren Analysen dieser Nanospitzen wurde Kobalt vollständig von der Nanospitze abgebaut, während für Kupfer auch nach einem Primärlasenbeschuss von $2,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ kein nennenswerter Rückgang der Cu^+ Intensitäten verzeichnet werden konnte. Abbildung 20 zeigt für die mit Kobalt beladene Spitze die relative Signalintensität der Laser-SNMS-Analyse in Abhängigkeit von der Fluenz. Bei einer Fluenz von $1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ist das Kobaltpartikel fast vollständig abgebaut bei registrierten $4,8 \cdot 10^5 \text{ Co}^+$ -Zählereignissen. Bei einem *useful yield* von $1,5 \cdot 10^{-3}$ entspricht dies einer Anzahl von $3,2 \cdot 10^7$ Kobaltatomen auf der Nanospitze. Auch hier kann die Materialmenge auf eine Größenordnung genau abgeschätzt werden.

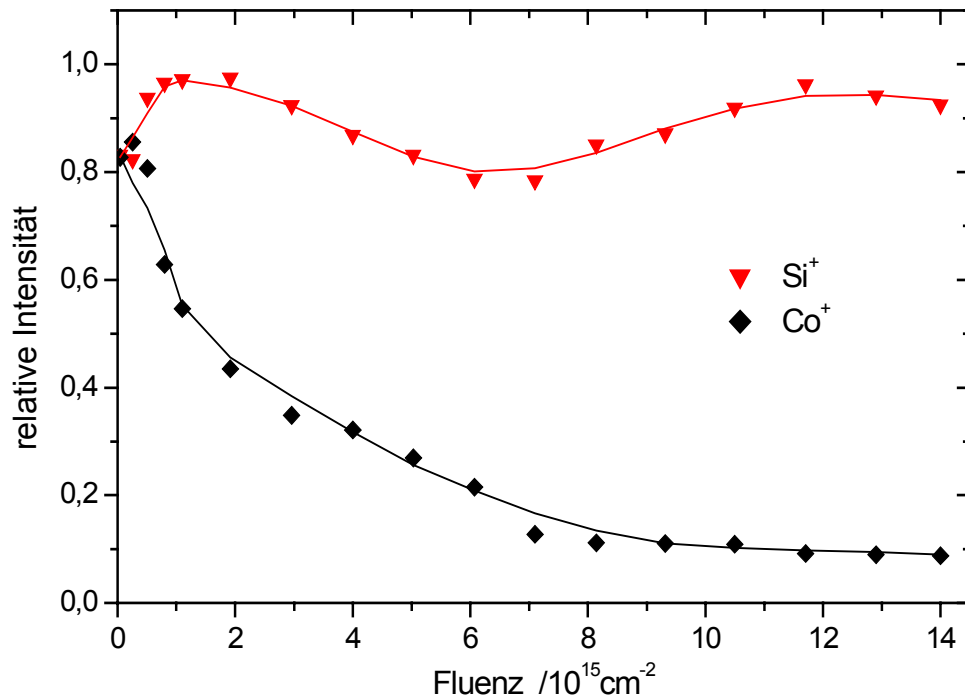


Abbildung 20: Relative Signalintensität einer Laser-SNMS-Analyse ($\lambda = 248 \text{ nm}$) einer Co beladenen Nanospitze in Abhängigkeit von der Fluenz (Präparation: Auflagekraft $37 \mu\text{N}$, Weg 10 mal $2 \mu\text{m}$)

Die Ergebnisse für Silber, Kobalt und Kupfer zeigen, daß sich kleinste Substanzmengen beliebiger Metalle über die Nanoextraktion auf eine Nanospitze transferieren und mit TOF-SIMS und Laser-SNMS effektiv bis in den Sub-amol-Bereich nachweisen lassen. Wie zu erwarten, ist die Laser-SNMS aufgrund des Empfindlichkeitsvorteils für Metalle gegenüber der TOF-SIMS das sensitivere Verfahren. Des weiteren bietet die Laser-SNMS aufgrund ihres mehr quantitativen Charakters die Möglichkeit, die Menge des auf die Spitze transferierten Materials abzuschätzen.

Eine Vorhersage über die Menge des transferierten Materials in Abhängigkeit von den Parametern der Nanoextraktion ist nicht möglich. Der Materialtransfer scheint großen statistischen Schwankungen unterworfen zu sein und auch der Einfluß der Parameter der Extraktion ist noch zu klären. Von einer Silberoberfläche, auf der eine Reihe von Extraktionsexperimenten durchgeführt wurde, sind anschließend mit einem unbenutzten Sensor topographische AFM-Bilder aufgenommen worden (Abbildung 21a). Deutlich zu sehen sind die Gräben, welche die Nanospitzen #2 und #3 hinterlassen haben, während für die Spitze #1 fast keine Spuren zu erkennen sind (siehe Pfeilmarkierung). An den Enden der Gräben ist Material zu erkennen, welches von den Nanospitzen verdrängt wurde, jedoch nicht

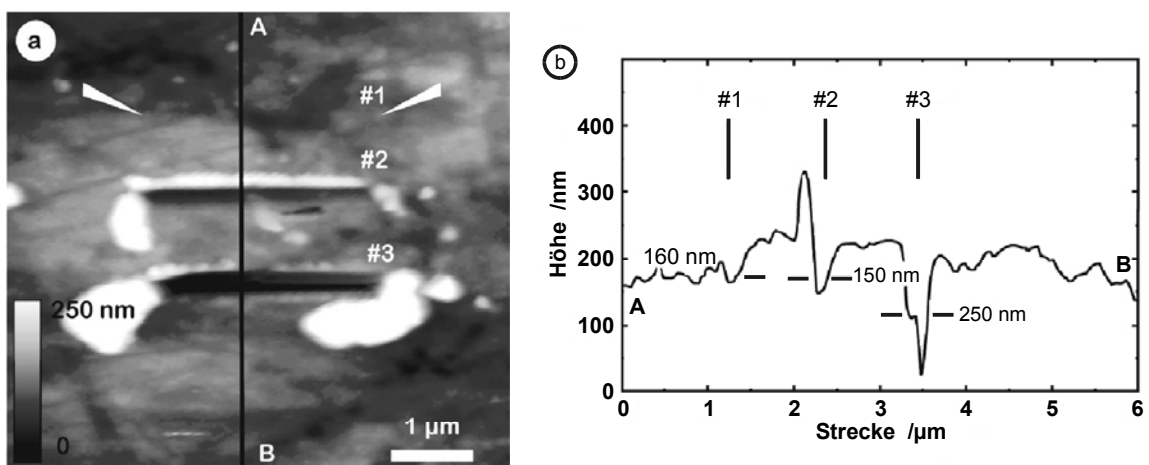


Abbildung 21 a-b: (a) Topographische AFM-Abbildungen einer Silberoberfläche nach Extraktionsexperimenten. Die Pfeile kennzeichnen den Weg der Spitze #1. (b) Querschnittsanalyse durch das Probenmaterial. Die zugehörigen Auflagekräfte sind in Tabelle 5 gegeben.

	#1	#2	#3
Auflagekraft / μN	10	23	37
Tiefe /nm	20	50	150
Breite /nm	160	150	250

Tabelle 5: Auflagekräfte und Größe der Gräben von Ag-Nanoextraktionen

an diesen haften blieb. Ein Querschnitt des Substrats (Abbildung 21b) zeigt die Tiefen und Breiten der einzelnen Gräben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß nur der vorderste Teil der Nanospitze mit der Probe wechselwirkt und Material aufnimmt, die Probenfläche, die tatsächlich mit der Nanospitze in Kontakt tritt, jedoch auch von der jeweiligen Proben- topographie abhängt. Bei höheren Auflagekräften ist auch die Menge an Material, welche sich an den Enden der Gräben ansammelt, erhöht. Bei allen drei Präparationen konnte Silber auf der Nanospitze nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Spitze #1 sind in Abbildung 16 und Abbildung 17 wiedergegeben, Spitze #3 ist in Abbildung 12 bis Abbildung 15 dargestellt.

Welcher Anteil des Probenmaterials an der Nanospitze haften bleibt und in welchem Maße dieser von der Auflagekraft abhängt, ist derzeit noch nicht geklärt. Bislang existieren molekulardynamische Berechnungen, welche den Kontakt zwischen Nanospitze und metallischen Oberflächen simulieren [104, 105]. LANDMANN [105] berechnete für den Kontakt einer Nickel-Spitze mit einem Goldsubstrat ohne weitere Querbewegung (Indentation) bei Auflagekräften von einigen Nanonewton ein Nachgeben des Substrats infolge des Druckes und eine Benetzung der Nanospitze. Beim Zurückziehen der Spitze bildet sich ein aus wenigen, vorwiegend aus Goldatomen bestehender verbindender Materialfaden, welcher bis zum Abreißpunkt gedehnt wird. Weiterhin sagt er bei der lateralen Bewegung einer CaF_2 -Nanospitze über eine CaF_2 -Oberfläche bei attraktiven Kräften von 3 nN einen Materialtransfer von der Spitze auf das Substrat unter Deformation der Spitze voraus.

Während einer weiteren Meßreihe wurde der Versuch unternommen, Silber lediglich über den Kontakt einer Nanospitze zu einer Metalloberfläche (Auflage-

kräfte: 0,1 μN bis 42,2 μN) ohne eine horizontale Bewegung der Nanospitze zu extrahieren (Indentation). Es war jedoch kein Nachweis der Metalle auf der Nanospitze mittels der massenspektrometrischen Verfahren möglich. Um die für einen Nachweis ausreichende Menge an Material auf die Spitze zu transferieren, reicht die reine Indentation offenbar nicht aus.

5.2.2 Charakteristik der Substratsignale

In diesem Abschnitt soll die Charakteristik der Substratsignale der zur Nanoextraktion verwendeten AFM-Sensoren für die drei massenspektrometrischen Betriebsarten dargestellt werden. Beim Vergleich der drei Betriebsarten (Abbildung 12 und Abbildung 14) fällt die unterschiedliche Qualität der Signale von den Spitzenseiten auf. Während im Laser-SNMS-Modus Siliziumsignale von der Spitzenseite detektiert werden, fehlen diese bei der TOF-SIMS mit statischer Extraktion vollständig. Betreibt man TOF-SIMS im gepulsten Modus, so erhält man von der Spitzenseite lediglich ein schwaches Signal. Diesen Sachverhalt illustrieren Linienprofile entlang einer Linie durch den Spitzenbereich (Abbildung 22 A–C), bei denen im Spitzenbereich das Signal nur teilweise (Laser-SNMS auf ca. 30 %, TOF-SIMS mit gepulster Extraktion auf ca. 10%) oder aber ganz (TOF-SIMS mit statischer Extraktion) einbricht. Die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten liegen in den unterschiedlichen Extraktionsbedingungen für diese drei Betriebsarten. Eine extreme Probentopographie, wie sie bei Nanospitzen

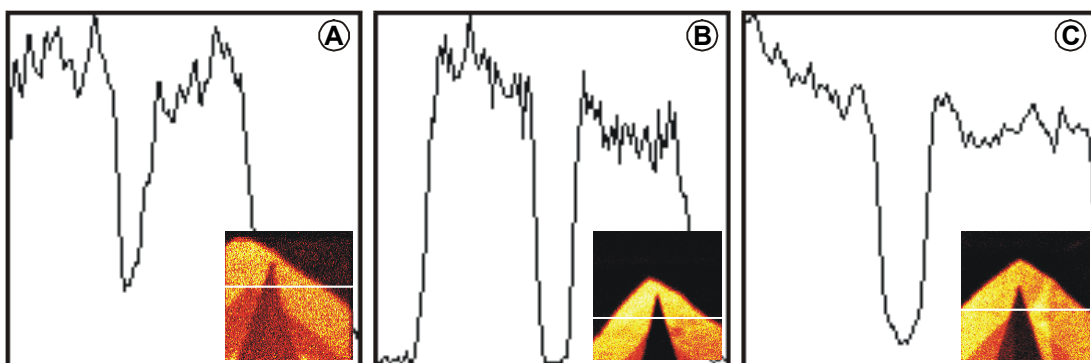


Abbildung 22 A–C: Si^+ -Linienprofile einer Nanospitze: **A**: Laser-SNMS ($\lambda = 248 \text{ nm}$), **B**: pos.-TOF-SIMS mit statischer Extraktion, **C**: pos.-TOF-SIMS mit gepulster Extraktion (Analyse: $F_{\text{PI},A} = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $F_{\text{PI},B} = 7,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $F_{\text{PI},C} = 1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

dieses Typs vorliegt, wirkt sehr stark feldverzerrend auf ein Extraktionsfeld. Diese Feldverzerrung bestimmt die Bahnen zerstäubter Sekundärionen und kann dazu führen, daß diese nicht durch die Extraktionsoptik transmittiert werden. Bei einem Primärionenbeschuß unter einem Winkel von 45° wird aufgrund von Abschattungseffekten nur die den Primärionen zugewandte Seite abgebildet, von der Spitzenrückseite werden keine Sekundärionen emittiert.

Zur Überprüfung der Feldverzerrungen wurden Simulationen mittels SIMION²² durchgeführt (Abbildung 23). Mit diesem Programm können Potentialverläufe für eine gegebene Elektrodengeometrie berechnet und Ionenbahnen innerhalb dieser Anordnung simuliert werden. Zur Durchführung der Simulationen wurde die verwendete Extraktionsoptik zusammen mit einer im Extraktionsabstand von 2,5 mm angeordneten Geometrie einer Nanospitze in das Programm eingegeben. Begrenzt ist die Genauigkeit der Elektrodengeometrie durch eine Beschränkung der Simulation auf zehn Millionen Punkte. Daher kann die Nanospitze nicht exakt dargestellt werden, die Feldeffekte werden jedoch auch in dieser Simulation deutlich. Bei einer größeren Bildpunktzahl kämen die simulierten Effekte noch klarer zum Vorschein. Simuliert wurden die Flugbahnen von Si^+ -Ionen, welche mit einer inertialen Energie von 2,5 eV — nahe dem Maximum der Energieverteilung nach THOMPSON [16] (siehe Kapitel 2.1.1.1) — von der Probe starten. Die erste Extraktionselektrode mit 1 mm Innendurchmesser wurde auf ein statisches Potential von -2 kV gelegt. Die folgenden Potentiale der Extraktionsoptik, bestehend aus Linsen- und Flugrohrpotential, betragen -6,3 kV bzw. -1 kV. Die den Durchmesser der Optik begrenzende Apertur hat einen Durchmesser von 4 mm. Diese Parameter entsprechen den bei der Analyse verwendeten Einstellungen. Ionen von der Spitzenflanke wurden von Punkten entlang einer gedachten Linie gestartet, die dem realen Spitzenverlauf entspricht. Simuliert wurden nur die Ionenbahnen für Si^+ -Ionen von einer der Spitzenseiten.

²² SIMION 3D Version 6.0, Princeton Electronic Systems Inc.

Abbildung 23 beschränkt sich auf die Darstellung des Spitzenbereichs der Anordnung und erlaubt eine Beurteilung der Sekundärionenflugbahnen in Spitzennähe in Abhängigkeit von ihrem Startpunkt. Die nachfolgende Extraktionsoptik und der Massenanalysator liegen rechts der Darstellung. Ionen, welche von dem *cantilever* startend durch die nachfolgende Extraktionsoptik transmittiert werden, sind blau dargestellt, während Ionen, welche nicht transmittiert werden und auf den Elektroden enden, rot markiert sind. Grün gekennzeichnet sind Äquipotentiallinien, Primärionen werden nicht dargestellt.

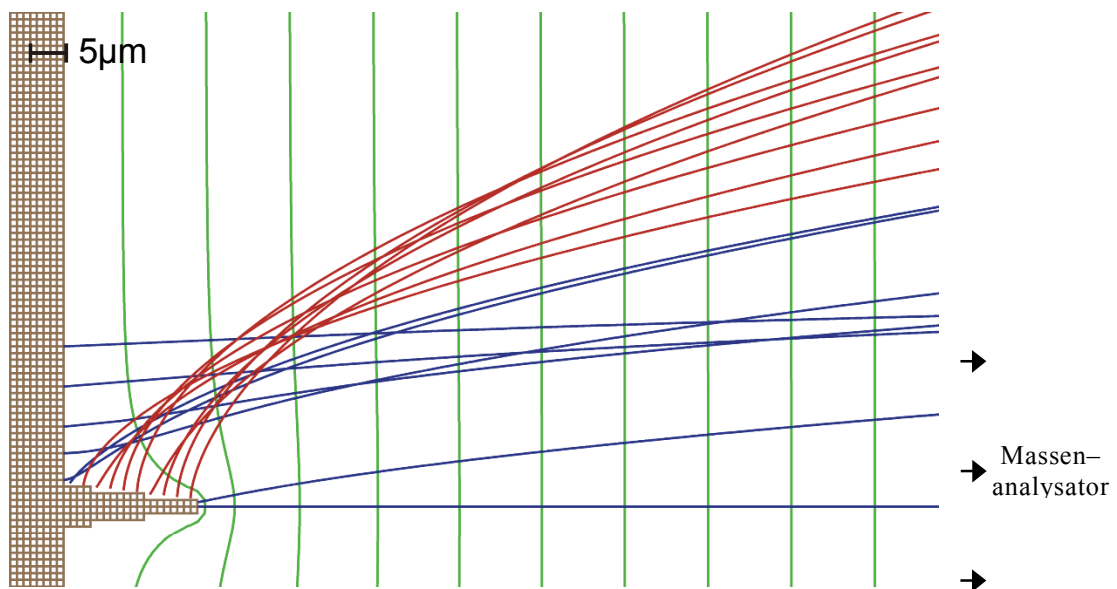


Abbildung 23: SIMION-Simulation: Blaue Linien (rote Linien) kennzeichnen die Bahnen von Si^+ -Ionen im statischen Extraktionsfeld die durch die Extraktionsoptik transmittiert (nicht transmittiert) werden. Grün dargestellt sind Äquipotentiallinien.

Äquivalent zum Ionenbild zeigt die Simulation, daß von dem vordersten Teil der Nanospitze Ionen transmittiert werden. Die von den Spitzenseiten stammenden Ionen gelangen hingegen nicht durch die Extraktionsoptik, da ihre Ionenbahnen aufgrund des verzerrten Potentials zu stark aus der Extraktionsrichtung gebracht werden. In der weiteren Umgebung der Nanospitze wirken sich die Störungen des Feldes nicht mehr hinreichend stark genug aus, um eine Transmission von Ionen zu verhindern, d.h. von dem *cantilever* stammende Ionen können nachgewiesen werden. Bei der Betrachtung der Potentiallinien fällt eine starke Verzerrung des

Feldes lediglich in unmittelbarer Spitzennähe auf. Erhalten die Ionen aufgrund eines Ursprungsortes nahe der Spitze eine Geschwindigkeitskomponente quer zur Extraktionsachse, so verringert sich ihre Transmissionswahrscheinlichkeit entsprechend.

Bei einer zeitlich verzögerten Extraktion der Teilchen wie sie bei der gepulsten Extraktion vorliegt, haben sich die Teilchen aufgrund ihrer inertialen Energie (einige eV) vor Einsetzen des Extraktionspulses so weit von ihrem Entstehungsort entfernt, daß die Ionenbahnen kaum von der Potentialverzerrung in Spitzennähe beeinträchtigt werden. Diese Ionen werden durch die Extraktionsoptik transmittiert. Ein Teil der zerstäubten Teilchen driftet jedoch vor Einsetzen des Extraktionspulses in Bereiche außerhalb des Akzeptanzvolumens der Extraktion und wird nicht mehr transmittiert. Im Laser-SNMS-Modus hingegen werden die zerstäubten Neutralteilchen etwa 200 μm oberhalb der Probe ionisiert. Dort machen sich Beeinträchtigungen des Extraktionspotentials nicht mehr bemerkbar.

Die geringere Ionenausbeute von der Nanospitze gegenüber der vom *cantilever* auch bei der Laser-SNMS-Analyse hat zwei Gründe: Zum einen ist die Zerstäubungsausbeute und somit die Signalintensität aufgrund des kleineren Einfallswinkels der Primärionen zur Probenormalen geringer, was unter den gegebenen Winkeln weniger als einen Faktor zwei in den Zerstäubungsausbeuten ausmacht. Dies gilt natürlich auch für die übrigen Betriebsarten. Zum anderen ist die geometrische Ausbeute der Neutralteilchen, d.h. der Teil der Neutralteilchen, der in das Nachionisierungsvolumen emittiert wird, abhängig vom Winkel der Probenoberfläche zu diesem Volumen. Die zerstäubten Teilchen verlassen die Oberfläche in Form einer Kosinus-Verteilung [11, 18]. Ionen, welche nicht in Richtung des Ionisierungsvolumens emittiert werden, treffen auf die *cantilever*-Oberfläche und werden nicht detektiert [106]. Aus dieser Verteilung ergibt sich ein Faktor 3 bis 4 zwischen den möglichen geometrischen Ausbeuten für die Spitzenseite und für den *cantilever*. Dies bedeutet, daß von den Seitenflächen der Nanospitze eine geringere Zahl von Neutralteilchen pro Flächeneinheit zur Nachionisierung zur Verfügung steht als von der *cantilever*-Fläche.

5.3 Chemische Oberflächenmodifizierung

Aufbauend auf den ermittelten Ausbeuten für Fibronectin soll die Modifizierung einer *cantilever*-Oberfläche mit Fibronectin massenspektrometrisch analysiert werden (Kapitel 5.3.2). Die Charakteristik der Signale der Si_3N_4 -Sensoren unterscheidet sich von der Charakteristik der bisher betrachteten Si-Sensoren. Deshalb werden vorbereitend zunächst Ergebnisse von TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Analysen von unbehandelten bzw. gereinigten Leerproben vorgestellt (Kapitel 5.3.1).

5.3.1 Leerproben

Die chemische Modifizierung der Oberfläche einer AFM-Nanospitze zur Beobachtung chemischer und mechanischer Wechselwirkungsprozesse zwischen Probe und Nanospitze erfolgt zumeist ohne eine Kontrolle des tatsächlichen Resultats der Präparation. TOF-SIMS und Laser-SNMS als chemisch sensitive Verfahren mit molekularem Informationsgehalt bieten grundsätzlich die Möglichkeit einer solchen Kontrolle. Vorgestellt wurden bisher erste TOF-SIMS-Analysen von Leerproben von Si_3N_4 -*cantilevern* wie sie häufig zur chemischen Oberflächenmodifizierung verwendet werden [107].

Um bei der Kraftspektroskopie an Molekülen verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse sicherstellen zu können, ist eine saubere oder zumindest eine in ihrer Chemie bekannte Oberfläche unerlässlich. Dies ist vor allem auch für die Effektivität und Qualität der chemischen Modifizierung wichtig. Ein Kontaminationsfilm auf dem *cantilever* kann unter Umständen die Reaktivität und die Adsorptionseigenschaften des Materials so verändern, daß eine Funktionalisierung der Oberfläche nicht möglich ist.

TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Analysen der Spitzenseite unbehandelter Si_3N_4 -*cantilever* zeigen neben siliziumhaltigen Signalen des Substrates einige Verunreinigungen. Dies sind vor allem Silikonölkontaminationen sowie Verunreinigungen mit Chrom und Gold, bei einigen Proben auch mit Silber. Des weiteren lassen sich verschiedene Alkali- bzw. Erdalkalimetalle (Natrium, Kalium,

Calcium) auf der Oberfläche nachweisen. Abbildung 24 zeigt ein positives TOF-SIMS-Spektrum eines unbehandelten *cantilevers*. Silikonölverunreinigungen (Polydimethylsiloxane, PDMS) sind im Spektrum als Oligomer beginnend mit SiC_3H_9^+ (73 u) und mit der Wiederholeinheit $\text{SiC}_2\text{H}_6\text{O}$ (74 u) leicht zu erkennen. Das Cr^+ -Signal ist deutlich im Spektrum zu sehen, die Au^+ -Intensität ist aufgrund der schlechten Ausbeute für Gold in der positiven TOF-SIMS gering.

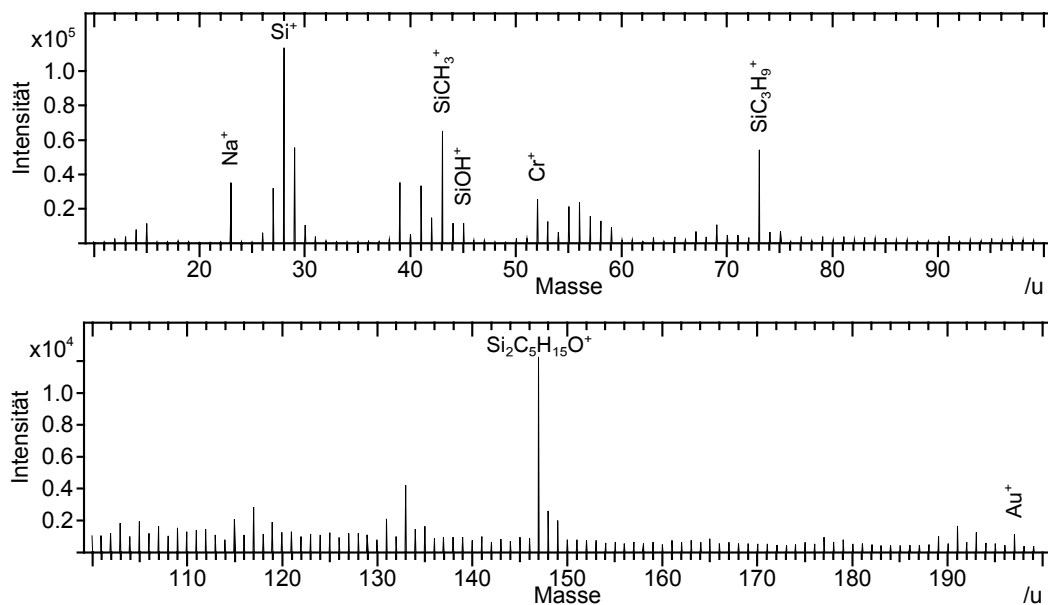


Abbildung 24: Positives TOF-SIMS-Spektrum eines unbehandelten Si_3N_4 -cantilevers (Analyse: $F_{PI} = 4,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)

Bei vielen Anwendungen erfolgt keine Vorreinigung der *cantilever*. Vielfach werden auch lediglich organische Lösungsmittel wie Hexan zur Säuberung verwendet, welche die Kontaminationen nur unzulänglich entfernen können, da viele Waschschritte notwendig sind, um die *cantilever* hinreichend von Silikonölen zu befreien. Eine Möglichkeit, die *cantilever* wirkungsvoll zu reinigen, ist es, sie in einer Lösung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (70:30 Volumenanteile), einer sogenannten Piranha-Lösung, zu reinigen. Nach einer solchen Reinigung sind weder mit der TOF-SIMS noch mit der Laser-SNMS Rückstände der Silikonöle auf dem *cantilever* nachzuweisen. Abbildung 25 zeigt ein positives TOF-SIMS-Spektrum einer mit einer Piranha-Lösung gereinigten *cantilever*-Oberfläche. Neben den Silikonölen wird auch ein Teil der Alkali- und Erdalkaliverunreinigungen entfernt. Das Si^+ -Signal bleibt — bei Berücksichtigung

der aufgebrauchten Fluenzen — für den gereinigten und den unbehandelten *cantilever* in etwa gleich. Dahingegen sind Chrom- und Goldintensität nach der Reinigung geringer. Als Folge der Oberflächenbehandlung mit der Piranha-Lösung zeigt sich auch ein stärkeres NH_4^+ -Signal im Spektrum.

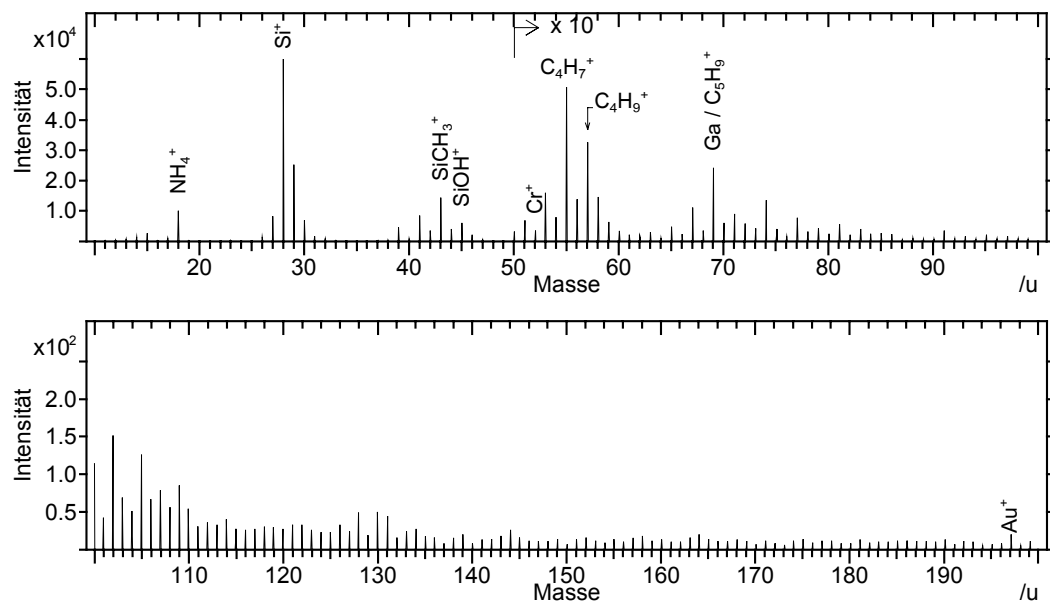


Abbildung 25: Positives TOF-SIMS-Spektrum eines mit einer Piranha-Lösung gereinigten Si_3N_4 -cantilevers (Analyse: $F_{PI} = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)

Eine Laser-SNMS-Analyse der Spitzenseite eines unbehandelten Si_3N_4 -cantilevers (Abbildung 26) zeigt eine homogene Bedeckung der Oberfläche mit Chrom und Gold. Diese Bedeckung hat ihren Ursprung in der Bedampfung der Rückseite des cantilevers, welche eine hohe Reflektivität garantieren soll, um mit dem Laser-Lichtzeiger kleinste Bewegungen des cantilevers erfassen zu können. Dazu werden bei der Herstellung der AFM-Sensoren zunächst 4 nm Chrom und anschließend einige 100 nm Gold aufgedampft. Die Chromschicht dient zur Haftungsverbesserung des Goldes auf dem cantilever. Bei dieser Beschichtung diffundiert ein Teil des Bedampfungsmaterials offenbar auch auf die Spitzenseite des cantilevers. Diese unbeabsichtigte Metallbeschichtung auf der Spitzenseite ist für verschiedene Sensoren unterschiedlich homogen verteilt. Bei einigen Proben ist Silber — als Verunreinigung im aufgedampften Goldmaterial — auf der Oberfläche zu finden. Mittels einer Feldanalyse können die Intensitäten eines Bildausschnitts beschränkt auf den Bereich des cantilevers ausgewertet werden. Ausgehend von

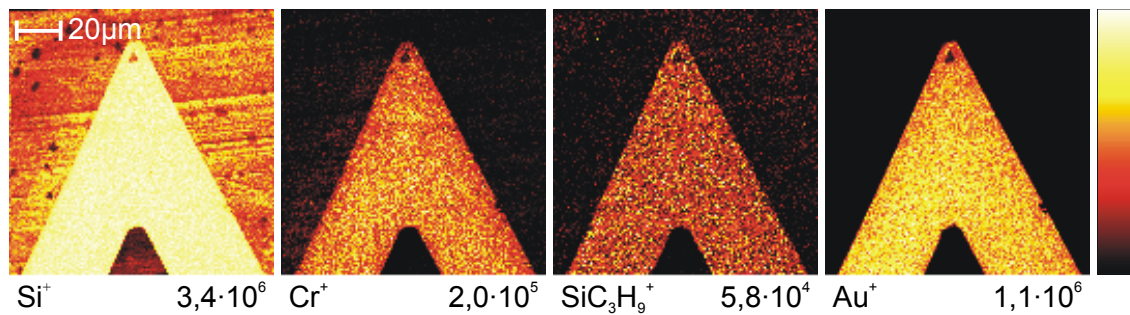


Abbildung 26: Laser-SNMS-Abbildung ($\lambda = 193 \text{ nm}$) eines unbehandelten Si_3N_4 -cantilevers ($F_{PI} = 8,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)

den *detected yields* für gereinigte Reinmetalloberflächen (Kapitel 5.1.1), kann die Bedeckung des *cantilevers* mit Chrom und Gold in Abbildung 26 je auf etwa 10 % einer Monolage abgeschätzt werden.

PDMS ist als typischer Weichmacher Bestandteil vieler Kunststoffe und besitzt als solcher sehr gute Kriecheigenschaften. Das hat zur Folge, daß Oberflächen die mit PDMS in Berührung kommen sehr schnell mit einem dünnen Silikonöl-Film überzogen werden. Abbildung 26 zeigt die homogene Bedeckung des *cantilevers* mit PDMS. Da das Verpackungsmaterial der AFM-Sensoren PDMS-haltig ist, liegt die Ursache für diese Verunreinigungen demnach wahrscheinlich schon bei der Lagerung und eventuell sogar schon früher beim Herstellungsprozeß.

Durch die Reinigung mit einer Piranha-Lösung nimmt die Rauigkeit der Oberfläche stark zu, da die Piranha-Lösung auch die Goldschicht angreift, welche nach der Reinigung sehr unregelmäßig auf dem *cantilever* verteilt ist und zum Teil vollständig abgetragen wird (Abbildung 27). Dies kann sich nachteilig für die Kraftspektroskopie auswirken, da durch die aufgerauhte Goldschicht auf der Rückseite des *cantilevers* der Laserstrahl zur Detektion der Bewegung des *cantilevers* nur diffus reflektiert wird.

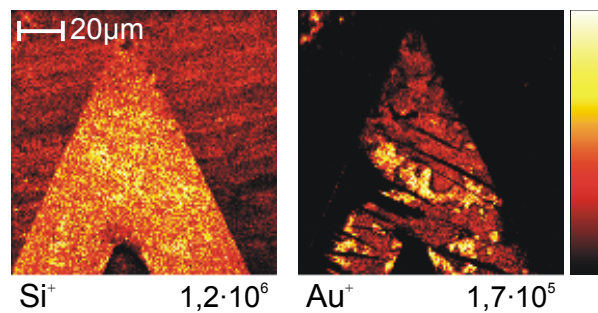


Abbildung 27: Laser-SNMS-Abbildung ($\lambda = 193 \text{ nm}$) eines mit Piranha-Lösung behandelten Si_3N_4 -cantilevers ($F_{PI} = 1,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)

Si_3N_4 ist ein nichtleitendes Material. Aufgrund der Metallkontaminationen ist die Leitfähigkeit des *cantilevers* jedoch hoch genug, um bei den geringen Strömen der TOF-SIMS und Laser-SNMS ohne Aufladungskompensation arbeiten zu können. Voraussetzung dafür ist jedoch ein guter Kontakt des *cantilevers* zum metallischen Substrat.

Abbildung 28 zeigt eine Reihe hochaufgelöster TOF-SIMS-Abbildungen einer Nanospitze, bei denen das abgerasterte Feld sukzessive auf die Spitze konzentriert wurde. Die einzelnen Flächen der Spitzenpyramide werden aufgrund von Topographieeffekten — hervorgerufen durch verschiedene Einfallswinkel der Primärionen — mit unterschiedlichen Signalintensitäten abgebildet. Der Primärionenstrahl trifft die am dunkelsten erscheinende, vordere Pyramidenseite unter einem kleineren Winkel als die seitlichen Pyramidenflächen. Aufgrund des streifenden Einfalls der Primärionen erscheinen diese Flächen heller. Der *cantilever* ist leicht nach links gedreht, so daß die linke Pyramidenseite noch heller erscheint als die rechte. Auf die hintere Pyramidenfläche treffen keine Primärionen.

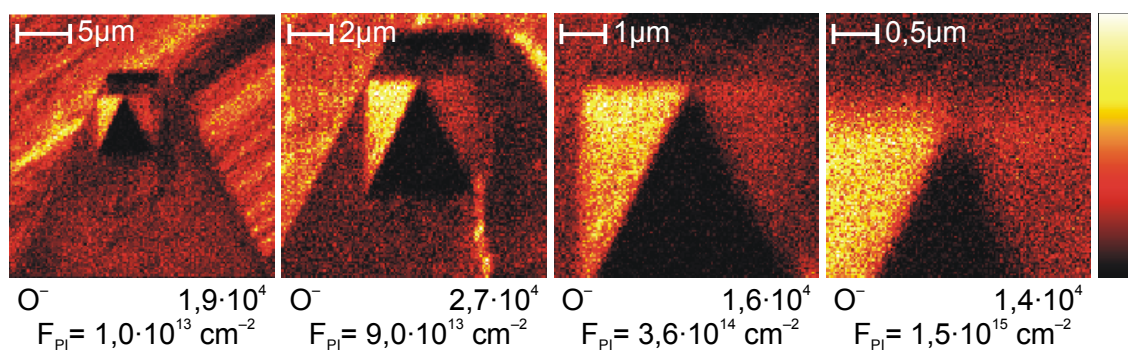


Abbildung 28: Negativ-TOF-SIMS-Abbildungen eines unbehandelten Si_3N_4 -cantilevers bei verschiedenen Bildgrößen

Da die instrumentelle laterale Auflösung auf bestenfalls ca. 80 nm begrenzt ist und der Spitzenradius 5 nm bis 40 nm beträgt, ist eine direkte Abbildung des vordersten Teils der Nanospitze nicht möglich. Aufgrund des größeren Abbauwirkungsquerschnitts und der im allgemeinen niedrigeren *useful yields* [108, 56], ist die erreichbare laterale Auflösung für molekulare Spezies schlechter als für atomare. Des Weiteren ist bei Beschränkung des Gesichtsfeldes der Abbildung auf einige Mikrometer das statische Limit innerhalb eines Bilddurchlaufes überschritten. Die Möglichkeit, molekulare Informationen von der Nanospitze direkt zu erhalten, ist somit begrenzt. Die Abbildung des *cantilevers* inklusive des Spitzenbereichs gestattet es jedoch, Rückschlüsse auf die Oberflächenchemie der Nanospitze zu ziehen.

Sowohl TOF-SIMS als auch Laser-SNMS eignen sich grundsätzlich für die Analysen der Si_3N_4 -*cantilever* und deren Nanospitzen. Aufgrund der geringen Spitzenhöhe ist das Extraktionspotential nahezu homogen, so daß keine Transmissionsverluste bei statischer Extraktion aufgrund eines verzerrten Extraktionsfeldes auftreten. Welches Verfahren zur Analyse verwendet wird, hängt von der Fragestellung ab. Zur Bestimmung molekularer Oberflächenkomponenten und für höchste Ortsauflösung ist die TOF-SIMS vorzuziehen. Metallische Verunreinigungen können demgegenüber empfindlicher mit der Laser-SNMS nachgewiesen werden.

5.3.2 Fibronectin

Zur chemischen Modifizierung von *cantilever*-Oberflächen mit Fibronectin wurden die Sensoren zunächst mit einer Piranha-Lösung behandelt, um sie von organischen Verunreinigungen, insbesondere von Silikonölen, zu befreien (siehe Kapitel 5.3.1). Auf die gereinigten Oberflächen wurde dann ein dünner Film Fibronectin von mindestens einer Monolage aus einer wässrigen 0,5 mg/ml Lösung durch Tropfenpräparation aufgetragen.

Um einen homogenen Abtrag der molekularen Schicht und somit den besten Kontrast und die beste laterale Auflösung erreichen zu können, muß man den Bild-

punktabstand an den Fokusbereich anpassen (siehe Kapitel 2.1.5). Eine optimale Anpassung ist erfolgt, wenn der Fokusbereich und der Bildpunkt- abstand übereinstimmen. Im Zwischenfokusmodus der Quelle beträgt der Fokusbereich 200 nm bis 300 nm, so daß für eine optimale Abtastung mit 256 x 256 Bildpunkten (TOF-SIMS) bzw. 128 x 128 Bildpunkten (Laser-SNMS) Bildgrößen von 60 x 60 μm^2 bzw. 30 x 30 μm^2 gewählt wurden. Die mögliche laterale Auflösung für Molekülsignale wird auch durch den Abbauwirkungsquerschnitt und den *detected yield* bestimmt (siehe Gleichung 31). Je größer der Abbauwirkungsquerschnitt und je kleiner der *detected yield* werden, desto schlechter wird die mögliche laterale Auflösung. Schätzt man den Abbauwirkungsquerschnitt auf $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ ab, so liegt für die intensivsten charakteristischen Molekülsignale Fibronectins die laterale Auflösungsgrenze bei 100 nm. Im Zwischenfokusmodus der Ionenquelle begrenzt demnach der Fokusbereich der Quelle die Auflösung. Die Fluenz bei der Akquisition der Bilder wurde auf einige 10^{13} cm^{-2} beschränkt und lag damit im Bereich eines Monolagenabtrags.

Bei der Modifizierung einer AFM-Spitze mit Metallen (siehe Kapitel 5.2) ist eine massenspektrometrische Analyse der Metalle bis zum vollständigen Abbau des transferierten Materials möglich. Bei einer Modifizierung mit organischen Molekülen sind spezifische molekulare Informationen nur bis zum Abtrag einer Monolage erhältlich.

Bei der Analyse Fibronectins als Präparation auf einem Si_3N_4 -cantilever sind Interferenzen der Molekül- und Substratsignale zu beachten. Für Sekundärionensignale gibt es Überlagerungen der charakteristischen Signale bei den Massen 18 u bis 56 u und 87 u bis 136 u (siehe Tabelle 3). Für Neutralteilchen ergeben sich Interferenzen bei den Massen 18 u bis 44 u (Tabelle 4). Das intensivste Fragment CH_4N^+ ist bei der Laser-SNMS demnach überlagert. Bei höchster lateraler Auflösung und damit einhergehender geringer Massenauflösung bei Abbildungen im TOF-SIMS-Modus (Quelle im kollimierten Modus) besteht die Gefahr von Überlagerungen der Molekülsignale mit nichtspezifischen Signalen, so daß charakteristische Signale verdeckt werden (Beispiel: CH_4N^+ und $^{30}\text{Si}^+ / ^{28}\text{SiH}_2^+$ bei Masse 30 u). Auch bei höheren Massen verschlechtern vorhandene nicht-

spezifische Kohlenwasserstoffe die charakteristische Signale überlagern das Signal-Rausch-Verhältnis und reduzieren die Nachweisgrenze. Wird die Ionenquelle im Zwischenfokusmodus betrieben, sind Elementsignale von molekularen Signalen zu trennen, eine Trennung verschiedener molekularer Signale ist jedoch kaum möglich.

Bei den in Abbildung 29 gezeigten TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Analysen Fibronectin bedeckter *cantilever* wurde der Zwischenfokusmodus verwendet. Dargestellt sind die summierten spezifischen Signale Fibronectins, welche weitestgehend überlagerungsfrei dem Fibronectin zuzuordnen sind. Die Ergebnisse zeigen eine homogene Bedeckung der *cantilever* mit Fibronectin.

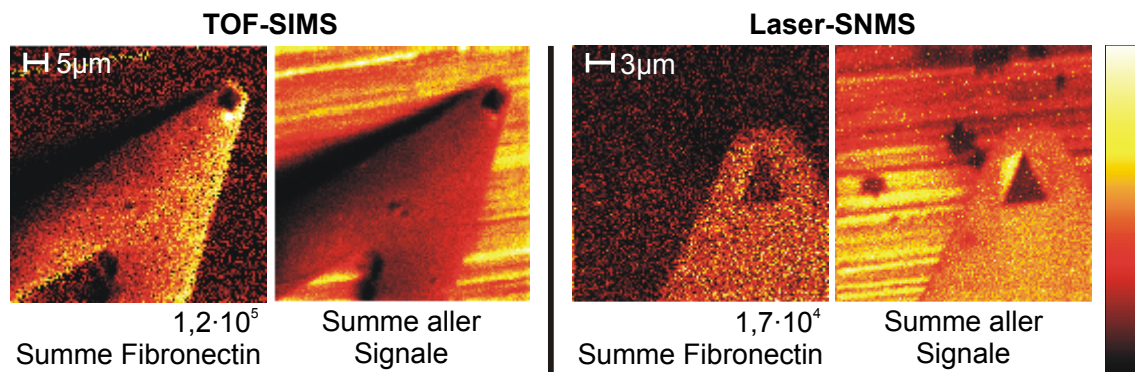


Abbildung 29: Positiv-TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Abbildungen mit Fibronectin belegter Si_3N_4 -cantilever (Analyse: $F_{PI,SIMS} = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $F_{PI,SNMS} = 2,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)

Ähnliche Ergebnisse wie für die Tropfenpräparation wurden für Präparationen erzielt, bei denen Fibronectin über ein Thiol-linker auf der *cantilever*-Oberfläche angebunden wurde. Die Resultate sind denen in Abbildung 29 ähnlich. Auf ihre Darstellung wird hier daher verzichtet.

Bei einer Konformationsanalyse Fibronectins wird die Spitze bis zum abrupten Kontakt (*snap-on*) an die Fibronectinoberfläche herangefahren [78]. Beim anschließenden Zurückfahren der Spitze können über die Charakteristik der Kraft-Abstands-Kurven Rückschlüsse auf die Konformation des Proteins gewonnen werden. Die Konformation solcher Proteine ist essentiell für ihre biologische Funktion. Unklar ist zunächst, inwiefern bei diesem Vorgang Fibronectin — insbesondere im Spitzenbereich — an dem *cantilever* haften bleibt. TOF-SIMS-

und Laser-SNMS-Analysen zur Konformationsanalyse benutzter AFM-Sensoren, ergaben keinen Nachweis Fibronectins auf der Spitze oder auf dem *cantilever*. Die Konzentration Fibronectins an der Spitze und in deren Umgebung liegt unterhalb der Nachweisgrenze.

Quantitative Aussagen über die Menge Fibronectins auf einem *cantilever* können aufgrund der gemessenen Neutralteilchenausbeuten auf einem Goldsubstrat nicht direkt getroffen werden. Eine Quantifizierung der Sekundärionensignale ist auch aufgrund des schwer zu kontrollierenden Matrixeffektes erschwert.

Bei einer Summation der *detected yields* aller spezifischer Fragmente aus Tabelle 3 (TOF-SIMS) und Tabelle 4 (Laser-SNMS) läßt sich eine Gesamtausbeute für Fibronectin für die TOF-SIMS von $6,5 \cdot 10^{-3}$ und die Laser-SNMS von $2,4 \cdot 10^{-3}$ angeben. Zu beachten ist, daß diese Ausbeuten für ein Goldsubstrat und nicht für ein Si_3N_4 -Substrat bestimmt wurden. Werden Untergrundsignale sowie Interferenzen der spezifischen Signale mit unspezifischen Signalen vernachlässigt, läßt sich bei einem einheitlich angenommenen Abbauwirkungsquerschnitt von $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und einer geschlossenen Proteinschicht eine theoretische integrale Effizienz $E_{\text{int,th}}$ angeben (Tabelle 6). Diese gibt die Gesamtzahl der detektierten proteincharakteristischen Ionen pro Flächeneinheit für den vollständigen Abbau einer Fibronectin-Monolage an. Über eine lokal auf den Bereich der *cantilever* begrenzte Auswertung der fibronectinspezifischen Signale in Abbildung 29 läßt sich eine experimentelle integrale Effizienz $E_{\text{int,exp}}$ angeben. Der Abbauwirkungsquerschnitt wird auch hier mit $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ angenommen. Nach Gleichung 31 läßt

		TOF-SIMS	Laser-SNMS
Fibronectin auf Au	$E_{\text{int,th}}$	$6,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
	Δl_{th}	12 nm	20 nm
Fibronectin auf Si_3N_4 - <i>cantilever</i>	$E_{\text{int,exp}}$	$3,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
	Δl_{exp}	52 nm	82 nm

Tabelle 6: Theoretische und experimentelle Werte der integralen Effizienz bzw. der molekülspezifischen lateralen Auflösungsgrenze bei der positiv-TOF-SIMS- und Laser-SNMS-Analyse Fibronectins

sich aus den Effizienzen die jeweilige molekulspezifische laterale Auflösungsgrenze Δl berechnen.

Die unterschiedlichen Werte für die Effizienz haben mehrere Ursachen. Das TOF-SIMS-Spektrum (Abbildung 10), welches als Grundlage zur Berechnung der Ausbeuten Fibronectins (Tabelle 3) dient, ist mit hoher Massenauflösung generiert worden. Dadurch lassen sich proteinspezifische Signale leicht von anderen nicht-spezifischen Signalen trennen. $E_{\text{int,exp}}$ wurde auf Grundlage der Ergebnisse von Abbildung 29 berechnet. Um eine hohe laterale Auflösung zu erreichen wurden dazu längere Primärionenpulse genutzt. Dies hat zur Folge, daß die Massenauflösung sinkt und spezifische und unspezifische Signale sich überlagern und nicht mehr zur Identifizierung Fibronectins herangezogen werden können. Des weiteren treten bei einem Si_3N_4 -Substrat im Vergleich zu einem Au-Substrat zusätzliche Überlagerungen von Massenlinien aufgrund von Si_3N_4 -Substratsignalen auf. Die Massenauflösung der Laser-SNMS bei der Aufnahme von Spektren und Ionenabbildungen ist verfahrensbedingt gleich. Die Massenauflösung reicht jedoch nicht aus, um Si_3N_4 -Substratsignale von fibronectinspezifischen Signalen zu trennen. Dadurch kann das intensivste Fragment CH_4N^+ bei der Laser-SNMS nicht zur Identifizierung Fibronectins auf einem Si_3N_4 -cantilever herangezogen werden. Weitere Ursachen für die abweichenden Effizienzen (Tabelle 6) können unterschiedliche Desorptionseigenschaften für die Substrate Au und Si_3N_4 sowie verschiedene Bedeckungsgrade der Oberflächen sein.

Verlangt man 10 detektierte proteinspezifische Ionen, um Fibronectin über die TOF-SIMS eindeutig nachweisen zu können, so ergibt sich ausgehend von $E_{\text{int,exp}}$ eine Minimalfläche von $165 \times 165 \text{ nm}^2$ die vollständig mit Fibronectin bedeckt sein muß. Bei geringerer Bedeckung der Oberfläche mit Fibronectin sinkt die Effizienz entsprechend. Damit steigt die zum Nachweis erforderliche Fläche.

5.4 Netzkatalysator

Ein mehrschichtiger Netzkatalysator aus einer Pt/Rh-Legierung wurde mit den drei massenspektrometrischen Betriebsarten Laser-SNMS, TOF-SIMS mit statischer Extraktion und TOF-SIMS mit gepulster Extraktion analysiert. Die Ergebnisse werden mit denen einer SIMION-Simulation verglichen. Dabei wird insbesondere der Einfluß der Geometrie auf die Transmission betrachtet.

Pt/Rh-Katalysatoren in Form mehrschichtiger Drahtnetze werden beispielsweise bei der katalytischen Oxidation Ammoniaks oder der Synthese von HCN verwendet und sind von großer industrieller Bedeutung. Der Katalysator beeinflusst den Ablauf der Reaktion der reagierenden Gase, während die Gase ihrerseits die Struktur der Katalysatoroberfläche verändern. Entscheidend für die Katalyse ist der Verbrauch Platins an der Oberfläche des Katalysators und der Verlauf der Aktivierungsphase, einer Einlaufphase, während der die Effektivität der Katalyse stark zunimmt. Die Zusammensetzung des Gases hat auf die Dauer der Aktivierungsphase des Katalysators und die Beschaffenheit seiner Oberfläche, insbesondere auf seine Rauigkeit und damit auch auf den Wirkungsgrad der Katalyse einen entscheidenden Einfluß [109, 110]. Zum besseren Verständnis der Eigenschaften des Katalysators sind daher Informationen über seine Oberflächenstruktur und -chemie von größter Bedeutung.

Der Katalysator wurde nach Gebrauch analysiert. Die Drähte besitzen einen Durchmesser von 60 μm bis 90 μm . Die Legierung besteht nominell zu 90 % aus Platin und zu 10 % aus Rhodium. Der Katalysator besteht aus mehreren Lagen der Pt/Rh-Netze mit ca. 1000 Maschen pro cm^2 . Es läßt sich auf der Katalysatoroberfläche eine Vielzahl an Elementen wie Na, Al, Si, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sn oder Pb nachweisen (Abbildung 30). Abbildung 31 zeigt ein ioneninduziertes Sekundärelektronenbild und verschiedene Massen einer Laser-SNMS-Abbildung derselben Stelle des Katalysators. Außer den Substratsignalen sind exemplarisch verschiedene Elementen mit unterschiedlichen lokalen Verteilungen dargestellt. Neben einigen stark zerklüfteten Bereichen der Drahtoberflächen sind andere Bereiche der Drähte glatt. Die rauhen Bereiche sind durchdrungen von

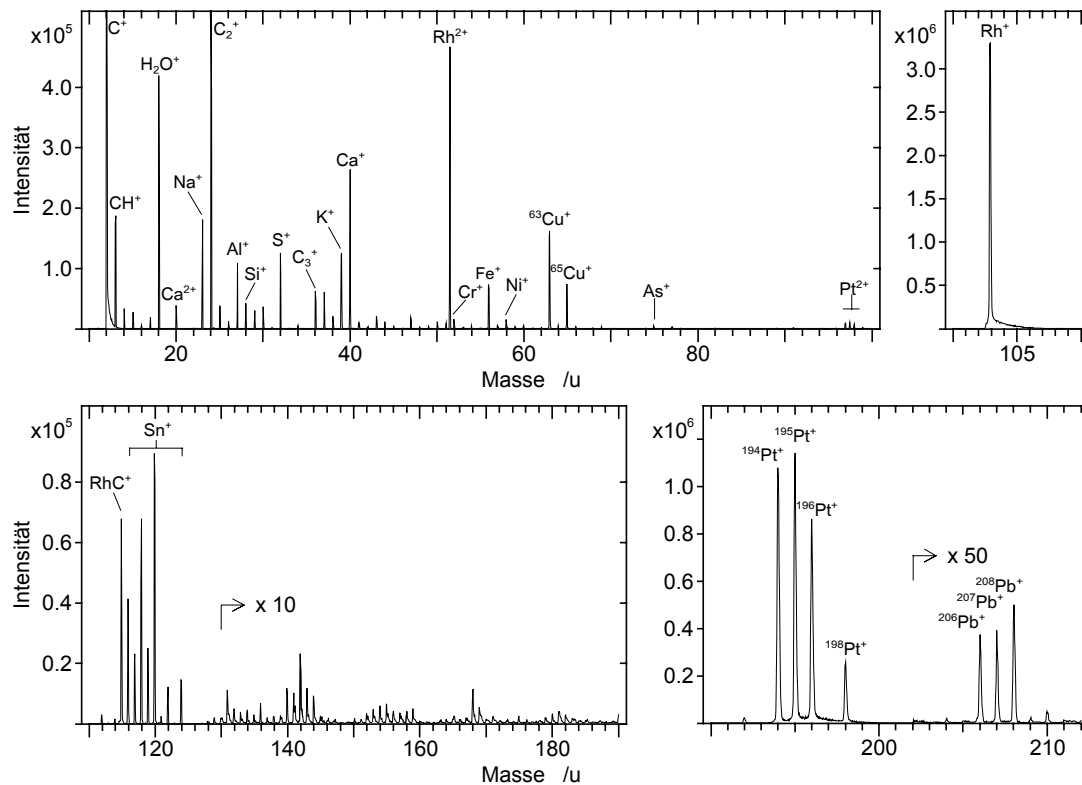


Abbildung 30: Laser-SNMS-Spektrum ($\lambda = 248 \text{ nm}$) eines Pt/Rh-Netzkatälysators (Analyse: $F_{PI} = 7,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)

Kanälen und Hohlräumen, so daß die katalytisch wirksame Oberfläche stark vergrößert ist. Die glatten Bereiche sind nicht vollständig aktiviert und weisen einen geringen Wirkungsgrad bei der Katalyse auf [109, 110].

Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen des Sekundärelektronenbildes und den Bildern des Substratsignals der Laser-SNMS-Abbildungen sind in erster Linie durch die unterschiedliche Anordnungen der Detektoren bestimmt. Die seitliche Anordnung des Sekundärelektronendetektors und der oberhalb der Probe angeordnete Ionendetektor führen zu unterschiedlichen Abschattungseffekten, welche zur Kontrastgebung des Bildes beitragen.

Die Helligkeitskontraste der Substratsignale der Laser-SNMS-Abbildungen sind durch die Abschattungseffekte aufgrund der Topographie und durch die vom Einfallswinkel der Primärionen abhängigen Zerstäubungsausbeuten bestimmt (siehe Kapitel 2.1.1.1). Daneben werden aus tieferen Schichten des Katalysators weniger Neutralteilchen als von oberen Drähten transmittiert, da ein Teil der

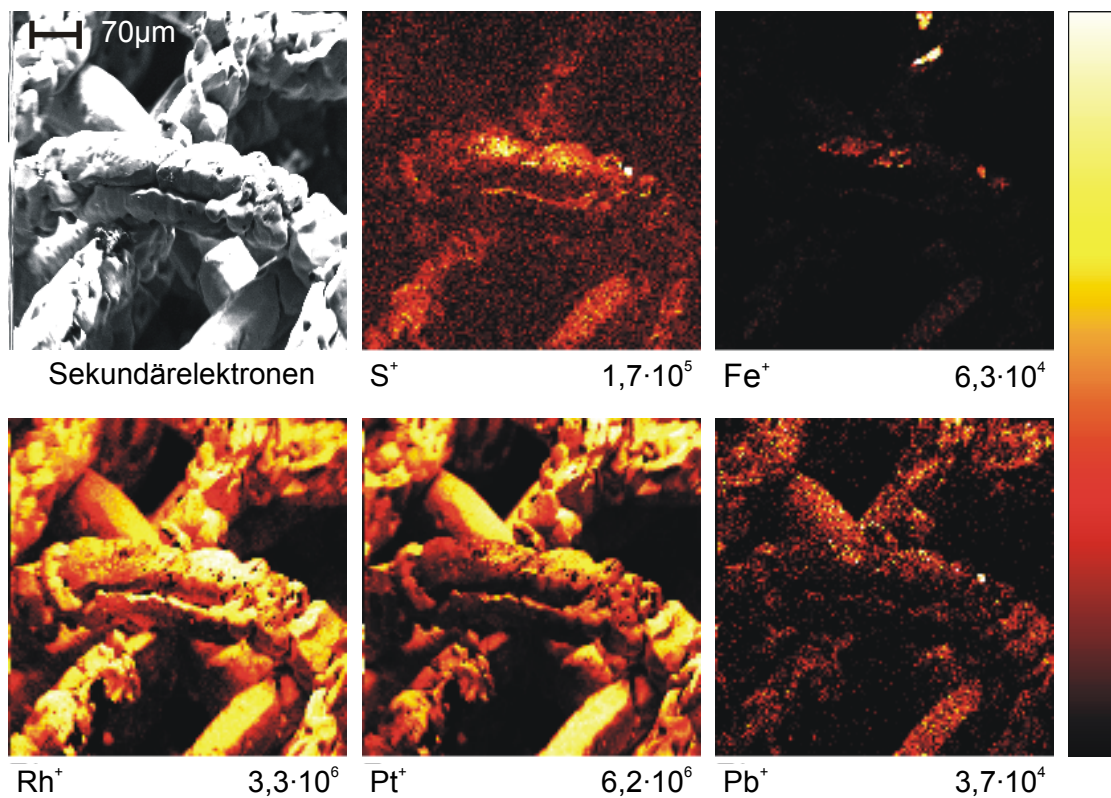


Abbildung 31: Sekundärelektronenbild und Laser-SNMS-Abbildung ($\lambda = 248 \text{ nm}$) desselben Bereichs eines Pt/Rh-Netzkatalysators (Analyse; $F_{PI} = 7,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)

zerstäubten Teilchen aufgrund der geometrischen Verhältnisse an den umliegenden Katalysatordrähten reabsorbiert und daher nicht in das Ionisierungsvolumen gelangt. Aufgrund der linearen Intensitätsskala in Abbildung 31 erscheinen diese tieferen Bereiche dunkel. Anhand einer logarithmischen Darstellung derselben Messung (Abbildung 32 A) wird jedoch die hohe Tiefenakzeptanz bei einer Laser-SNMS-Analyse deutlich. Trotz der stark ausgeprägten Topographie lassen sich aus nahezu allen Bereichen der Probe Signale detektieren.

Derselbe Bereich, der im Laser-SNMS-Modus abgebildet wurde, ist anschließend im TOF-SIMS-Betrieb mit gepulster und statischer Extraktionsspannung analysiert worden (Abbildung 32 B–C). Um denselben Probenbereich für die unterschiedlichen Messungen zu relokalisieren, ist eine Markierung mittels des Primärionenstrahls gesetzt worden. Dazu wurde die Ionenquelle im statischen Modus betrieben und auf einem quadratischem Rahmen mit $800 \mu\text{m}$ Kantenlänge eine hohe Primärionendosis implantiert. Diese Markierung konnte über das Ga^+ -

Ionenbild exakt in die richtige Position gebracht werden, um anschließend die Analyse auf kleinerer Fläche durchführen zu können.

Die diskutierten Zerstäubungs- und Abschattungseffekte wirken sich für alle Betriebsmodi ähnlich aus. Um die daraus resultierenden Helligkeitsunterschiede in der Abbildung abzuschwächen und gleichzeitig die für die Betriebsmodi spezifischen Transmissionseffekte deutlich zu machen, wurde für Abbildung 32 eine logarithmische Intensitätsskala gewählt.

Beim Vergleich der drei Betriebsarten zeigt die Laser-SNMS die größere Tiefenakzeptanz mit Werten von mehr als $100\ \mu\text{m}$ und gibt die tatsächliche Probentopographie am exaktesten wieder (Abbildung 32 A). Neutralteilchen lassen sich aus nahezu jedem Bereich des Katalysators nachweisen, da sie ohne Störung in das Ionisationsvolumen oberhalb der Probe driften und dort, im Anschluß an die Photoionisation, ohne topographiebedingte Potentialstörungen extrahiert werden. Ähnliches gilt für die Sekundärionen im gepulsten Extraktionsfeld (Abbildung 32 B). Ionen aus den oberen Katalysatorschichten driften feldfrei in Bereiche oberhalb der Probe, in denen sich die Probentopographie nicht mehr auf die Ionentrajektorien auswirkt, da das Extraktionsfeld dort nahezu homogen ist. Von tieferliegenden Katalysatorendrähnten stammende Ionen sind jedoch bei

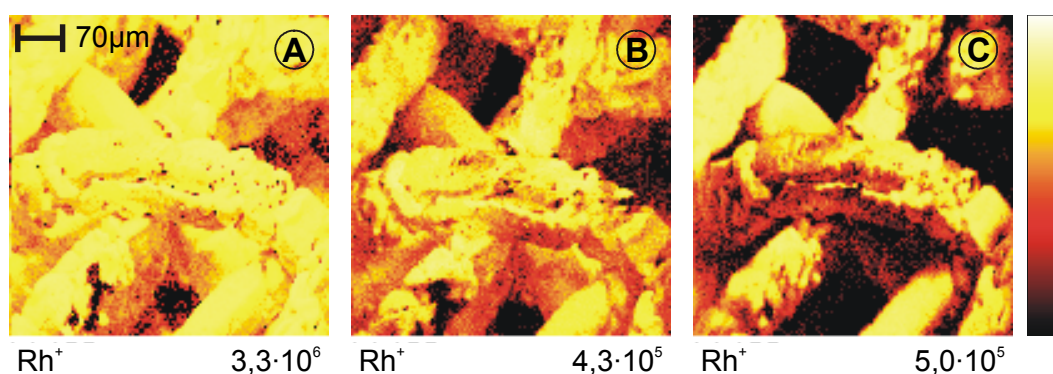


Abbildung 32: A–C: Logarithmische Darstellung von Rh^+ -Abbildungen eines Pt/Rh-Netz-katalysators. Abgebildet ist stets dieselbe Probenstelle (vergleiche auch Abbildung 31): A: Laser-SNMS ($\lambda = 248\ \text{nm}$), B: pos.-TOF-SIMS mit gepulster Extraktion, C: pos.-TOF-SIMS mit statischer Extraktion (Analyse: $F_{\text{PI}, A} = 7,4 \cdot 10^{10}\ \text{cm}^{-2}$, $F_{\text{PI}, B} = 1,9 \cdot 10^{12}\ \text{cm}^{-2}$, $F_{\text{PI}, C} = 2,8 \cdot 10^{11}\ \text{cm}^{-2}$)

Einsetzen des Extraktionspulses noch nicht so weit gedriftet, daß das auf sie wirkende Extraktionsfeld störungsfrei ist. Diese Ionen werden je nach Aufenthaltsort bei Einsetzen des Extraktionspulses horizontal abgelenkt und deshalb mit entsprechend geringen Wahrscheinlichkeiten transmittiert. Bei statischer Extraktion der Ionen werden überwiegend Ionen von senkrecht zur Extraktionsrichtung liegenden Flächen detektiert (Abbildung 32 C). Von sehr schräg liegenden Flächen und von tiefer liegenden Drähten werden keine Sekundärionen nachgewiesen. Diese erfahren aufgrund eines stark gestörten Extraktionsfeldes eine Geschwindigkeits-Querkomponente, so daß diese Ionen nicht durch die Extraktionsoptik transmittiert werden.

Mittels SIMION wurden für die Probenotopographie eines solchen Netzkatalysators die Potentialverläufe errechnet und die Ionentrajektorien innerhalb der Anordnung simuliert. Dazu wurde neben der verwendeten Extraktionsoptik im Extraktionsabstand von 2,5 mm die Anordnung einer regelmäßigen Gitterstruktur in das Programm eingegeben. Simuliert wurden die Flugbahnen von Rh^+ -Ionen, welche mit einer inertialen Energie von 2,8 eV — nahe dem Maximum der Energieverteilung — von verschiedenen Punkten der Probenoberfläche starten. Gemäß den experimentellen Bedingungen bei der TOF-SIMS mit statischer Extraktion, wurde die erste Extraktionselektrode mit 1 mm Innendurchmesser auf ein statisches Potential von -2 kV gelegt. Die weiteren Komponenten der Extraktionsoptik, Linse und Flugrohr, wurden auf -6,3 kV bzw. -1 kV gesetzt. Die den Durchmesser der Extraktionsoptik begrenzende Apertur hat einen Durchmesser von 4 mm. Diese Simulationen können nicht exakt die Verhältnisse bei der Analyse widerspiegeln, jedoch lassen sich zuverlässige qualitative Aussagen über die Einflüsse der Probenotopographie auf die Transmission machen.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Darstellung beschränkt sich zur besseren Übersicht nur auf einen Ausschnitt im Probenbereich, die ionenoptischen Elemente des Massenspektrometers liegen oberhalb der Abbildung. Die linke Seite der Abbildung 33 gibt eine dreidimensionale Ansicht der Ergebnisse wieder, während auf der rechten Seite ein zweidimensionaler Schnitt A-B des linken Bildes dargestellt ist. Gezeigt werden Ionenbahnen

für Rh^+ -Ionen, welche von verschiedenen Orten der obersten Ebene und von der zweiten Ebene der Gitteranordnung starten. Trajektorien von Ionen, welche die Sekundäroptik passieren und detektiert werden können, sind blau, Ionenbahnen von nicht transmittierten Ionen sind rot dargestellt.

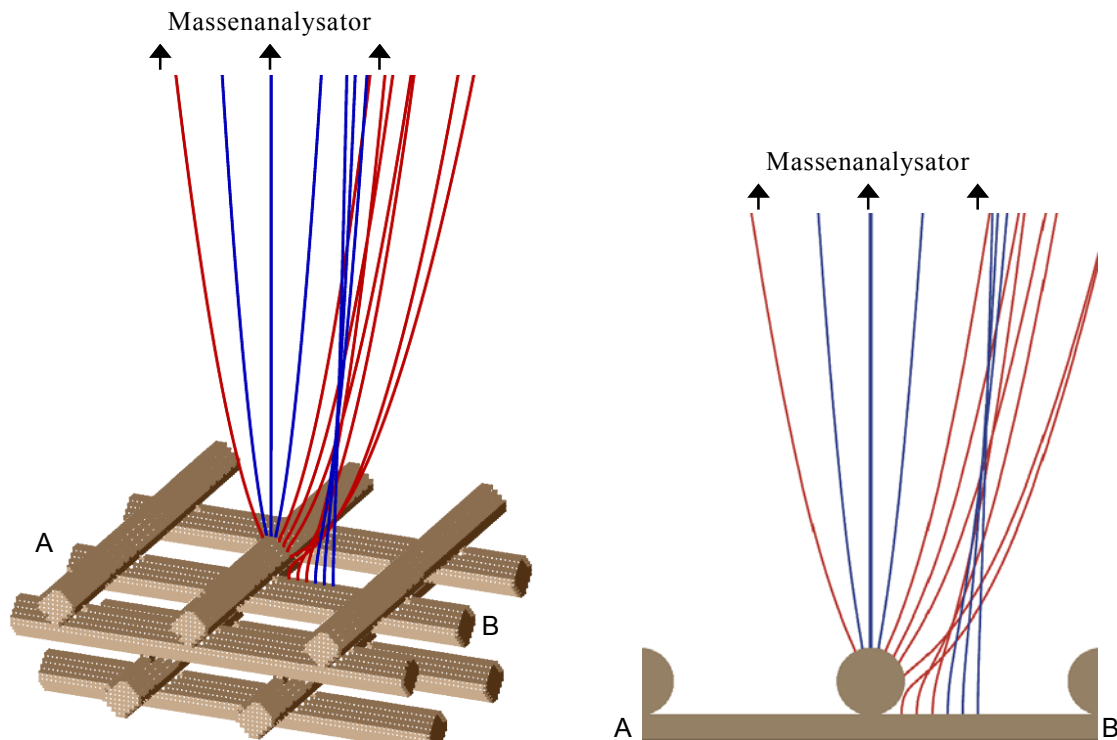


Abbildung 33: SIMION-Simulation von Rh^+ -Ionenbahnen, die von unterschiedlichen Bereichen eines Netzes im statischen Extraktionsfeld emittiert werden: Blaue Linien entsprechen transmittierten Ionen, rote Linien nicht transmittierten Ionen. Links: dreidimensionale Ansicht; rechts: zweidimensionaler Schnitt A–B

Die Simulationen bestätigen die zuvor gezeigten experimentellen Ergebnisse der TOF-SIMS mit statischem Extraktionspotential. Aufgrund von Verzerrungen des Extraktionsfeldes werden Ionen, welche von geneigten Oberflächen stammen, aus der Extraktionsrichtung abgelenkt. Je nach Stärke der Verzerrung kann die horizontale Geschwindigkeitskomponente dazu führen, daß die Ionen nicht mehr transmittiert werden. Ionen, welche ihren Ursprung auf der zweiten Gitterebene nahe dem oberen Draht haben, werden ebenfalls nicht transmittiert, da ihr Extraktionsfeld zu stark von der naheliegenden Proben-topographie des Drahtes beeinflußt wird. Im weiteren Zwischenbereich zwischen zwei Drähten nimmt die

Feldverzerrung ab, so daß Ionen transmittiert werden können. Ebenfalls simuliert wurden die Ionentrajektorien von Ionen, welche im Übergangsbereich von der zweiten zur dritten Gitterebene generiert werden. Die Simulationsergebnisse sind den bereits gezeigten ähnlich, weshalb auf ihre Darstellung hier verzichtet wird. Da die oberhalb liegenden Drähte zu weiteren Feldverzerrungen führen, ist die Transmission aus den tieferliegenden ebenen Zwischenbereichen zwischen zwei Drähten noch weiter eingeschränkt. Weiteren, hier nicht dargestellten, Simulationen zufolge ist der Einfluß des Emissionswinkels der Sekundärionen auf die Transmission gering. Entscheidend für die Transmissionswahrscheinlichkeit sind vielmehr die Feldverhältnisse der Extraktion am Entstehungsort der Sekundärionen.

Mit der Laser-SNMS läßt sich eine hohe Tiefenakzeptanz von mehr als 100 µm erreichen, der Kontrast der Abbildung ist jedoch dominiert von topographiebedingten Zerstäubungseffekten. Um zuverlässige Aussagen über die Verteilung von Elementen auf der Probe treffen zu können, müssen diese Effekte berücksichtigt werden. Dazu kann man eine sogenannten Hauptkomponentenanalyse anwenden, bei der ein mehrdimensionalen Datensatz zu möglichst wenigen relevanten Datensätzen reduziert wird. Die erste Hauptkomponente stellt dann insbesondere die größte gemeinsame oder gegensätzliche Variation des Signals dar, die letzte nur noch kleine Unterschiede, insbesondere das Rauschen [55]. Im Fall des Katalysators heißt dies, daß in der ersten Hauptkomponente im wesentlichen die Information über die Probenanatomie enthalten ist. Normiert man die Signale auf die erste Hauptkomponente, so erhält man eine nahezu topographiebereinigte Elementverteilung. Diese zeigt, daß auf den glatten Katalysatordrähten Platin angereichert ist, während die rauhen Drähte vermehrt Rhodium enthalten [75]. Über eine solche Verarmung von Platin in den katalytisch stärker wirksamen aktivierten Bereichen wurde bereits mehrfach berichtet [109].

6 Zusammenfassung

Die TOF-SIMS hat sich in den letzten Jahren zu einem etablierten Verfahren der Oberflächenanalytik mit einer stetig zunehmenden Anzahl an Anwendungsfeldern entwickelt. Der analytische Einsatz der Laser-SNMS hingegen ist bislang noch sehr begrenzt. Die zunehmende Miniaturisierung der analytisch relevanten Dimensionen stellt beide Verfahren vor neue Herausforderungen. Da die analytisch verfügbare Substanzmenge mit kleineren Strukturen geringer wird, gewinnen die Empfindlichkeit und die Ortsauflösung der Verfahren zunehmend an Bedeutung. Trotz des größeren experimentellen Aufwandes rückt die Laser-SNMS aufgrund des Empfindlichkeitsvorteils gegenüber der TOF-SIMS bei der Elementanalytik immer mehr in den Vordergrund.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hohen Empfindlichkeiten der TOF-SIMS und der Laser-SNMS anhand der *useful yields* dargestellt. Die besten *useful yields* für Elemente können mit der Laser-SNMS erzielt werden. Der höchste Wert wird für Silber ($Y_u = 3,3 \cdot 10^{-2}$) erreicht. Die Ausbeuten der Neutralteilchen zeigen sich weit weniger abhängig von dem chemischen Zustand der Oberflächen als dies für die Sekundärionen der Fall ist. Insgesamt streuen die Ergebnisse für verschiedene Elemente bei der Laser-SNMS nur über eine Dekade, während es für die TOF-SIMS vier Dekaden sind. Zu erklären ist dies durch den großen Anteil an Neutralteilchen im Zerstäubungsvolumen und die Entkoppelung von Zerstäubung und Ionisierung.

Die Ausbeuten für Proteine machen die besondere Eignung der TOF-SIMS für organische Oberflächen deutlich. Im Vergleich zur Laser-SNMS werden eine größere Anzahl an charakteristischen Fragmenten erzeugt und bessere *detected yields* erzielt. Dennoch zeigt das Beispiele, daß auch die Laser-SNMS, insbesondere bei der Verwendung von 193 nm zur Photoionisierung, für die Analyse organischer Oberflächen geeignet sein kann.

Ein wesentlicher Gegenstand dieser Arbeit ist die Kombination zweier komplementärer Methoden. Auf der einen Seite wird die höchste laterale

Auflösung der Kraftmikroskopie und auf der anderen Seite die chemische Sensibilität der Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-SIMS / Laser-SNMS) genutzt.

Um den vordersten Teil der Spitze eines AFM-Sensors direkt zu analysieren, reicht die Ortsauflösung der massenspektrometrischen Verfahren nicht aus. Die Lokalisierung der Spitze und eine integrale Aussage über die Chemie des Spitzenbereichs oder des *cantilevers* sind aber möglich und im allgemeinen auch ausreichend.

Besonderer Wert bei der massenspektrometrischen Analyse von AFM-Spitzen muß auf die Probenmontage gelegt werden. Als problematisch können sich insbesondere Feldverzerrungen aufgrund der Probengeometrie, Aufladungseffekte des Sensors und Vibrationen des *cantilevers* in Folge des Ionenbeschusses erweisen. Um diese Komplikationen zu vermeiden, wurden die AFM-Sensoren so in spezielle Probenhalter eingebettet, daß ein direkter Kontakt des *cantilevers* zu dem Substrat und ein möglichst homogenes Extraktionsfeld gewährleistet waren. Bei der Abbildung einer kleinen Fläche wie der Bereich einer *cantilever*-Spitze wird eine hohe Ionenfluenz aufgebracht. Um geringe Substanzmengen an der Oberfläche nachweisen zu können, ist es wichtig, den Vorbeschuß mit dem eine Probe vor der eigentlichen Analyse belastet wird, möglichst gering zu halten. Insbesondere bei organischen Oberflächen ist die Möglichkeit, molekulare Informationen aus der ersten Monolage zu erhalten, auf wenige Bilddurchläufe begrenzt.

Analysen von *cantilever*-Reinproben zeigen die Notwendigkeit auf, die Sensoren unter Umständen vor dem Einsatz zu reinigen. Insbesondere bei der Kraftspektroskopie an molekularen Systemen ist ein definierter Ausgangszustand wichtig.

Zur Nanoextraktion verwendete AFM-Sensoren besitzen eine relativ hohe Spitze von ca. 10 bis 15 µm Höhe. Diese Spitze führt zu einer Verzerrung des Extraktionsfeldes. Beim Betriebsmodus mit statischer Extraktion ist aus diesem Grunde die Transmission der Ionen von der Spitze herabgesetzt. Es werden lediglich Ionen von dem vordersten Spitzenteil transmittiert. Eine verzögerte

Extraktion ermöglicht es den emittierten Teilchen, aus dem Bereich der Potentialverzerrung zu driften, so daß bei Einsetzen des Extraktionspulses Sekundärionen bzw. Photoionen aus allen Bereichen der Spitze detektiert werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Kombination aus Nanoextraktion und anschließender Ionen- bzw. Neutralteilchen-Massenspektrometrie eine Verfahrenskombination vorgestellt, mit deren Hilfe kleinste Substanzmengen bis herunter in den Sub-amol-Bereich von einer Oberfläche auf eine Spitze transferiert und analysiert werden können. Zur Analyse des transferierten Materials wurden drei Betriebsarten verwendet: Laser-SNMS, TOF-SIMS mit statischem Extraktionspotential und TOF-SIMS mit gepulstem Extraktionspotential. Alle drei Betriebsarten ermöglichen einen Nachweis des transferierten Materials auf der Spitze. Eine Pulsung des Extraktionspotentials ermöglicht es weiterhin, Signale von der gesamten Spitze inklusive der Spitzenseiten zu erhalten. Die Laser-SNMS erweist sich aufgrund des Empfindlichkeitsvorteils für Metalle gegenüber der TOF-SIMS als das sensitivere Verfahren.

Mit Hilfe quantitativer Laser-SNMS-Analysen können über den kompletten Abbau des transferierten Materials die abgebaute Menge sowie die Größe des Partikels auf der Nanospitze abgeschätzt werden. Die nicht bekannte Zerstäubungsausbeute, welche bei einer Spitzengeometrie erheblich von der einer ebenen Probe abweichen kann, begrenzt jedoch die Genauigkeit dieser Analysen.

Der Prozeß des Materialtransfers ist nicht vollständig verstanden und unterliegt starken statistischen Schwankungen. Unklar ist auch, wie stark die Haftung des transferierten Materials auf der Nanospitze ist und inwieweit Erschütterungen beim Transport oder der Probenhandhabung vorhandenes Material von der Nanospitze entfernen. Notwendig für die weitere Entwicklung ist die systematische Untersuchung der Parameter der Nanoextraktion, um noch gezielter Material auf eine Spitze transferieren zu können. Insbesondere von Interesse ist eine Verkürzung der Weglängen auf denen Material aufgenommen wird, um Material direkt aus Nanostrukturen zu extrahieren.

Die gezeigten Ergebnisse weisen grundsätzlich interessante Möglichkeiten zur Nanoanalytik von Oberflächen auf. Bildet man eine Probe mit Strukturgrößen jenseits der Auflösungsgrenze der Ionenstrahl-Massenspektrometrie mittels AFM ab, so erlaubt die hohe laterale Auflösung der AFM eine relevante Probenstelle ausfindig zu machen und Material auf die Nanospitze zu transferieren. Eine anschließende Analyse der Nanospitze mit Laser-SNMS ermöglicht eine höchst sensitive chemische Analyse des transferierten Probenmaterials. Bei einer solchen Anwendung — etwa bei der Fehlstellenanalyse in der Mikroelektronik — entfällt die Notwendigkeit der Bestimmung der Koordinaten des Probenbereiches und der anschließenden Relokalisierung im Massenspektrometer, da das Material direkt über die Nanoextraktion an die Nanospitze gebunden wird. Desweiteren bietet die Nanoextraktion die Möglichkeit die Beschränkung der lateralen Ausdehnung der Proben in der Laser-SNMS zu umgehen. Um eine Fehlstelle auf einer Probe großen Ausmaßes mittels der Laser-SNMS analysieren zu können (z.B. auf einem Si-Wafer), muß die Probe nicht zerteilt werden. Über die Nanoextraktion besteht grundsätzlich die Möglichkeit die Fehlstelle zu extrahieren und dann der massenspektrometrischen Analyse zugänglich zu machen.

Die Analyse von *cantilevern* auf die Fibronectin gegeben wurde läßt über die bekannten Fragmente der enthaltenden Aminosäuren sowohl mit TOF-SIMS als auch mit Laser-SNMS den Nachweis des Proteins zu. Als nachteilig erweisen sich Überlagerungen der charakteristischen Proteinsignale mit Substratsignalen des *cantilevers* insbesondere im unteren Massenbereich. Dadurch können einige der intensivsten Fragmentensignale zur Analyse nicht herangezogen werden. Ein Protein-nachweis auf *cantilevern*, die zur Konformationsanalyse Fibronectins genutzt wurden, war nicht möglich. Die benetzte Fläche des *cantilevers* liegt demnach unterhalb der zum Nachweis nötigen Fläche von $165 \times 165 \text{ nm}^2$. Dies bestätigt, daß tatsächlich lediglich der vorderste Teil der Spitze bei der Aufnahme der Kraft-Abstands-Kurve mit dem Protein wechselwirkt.

Am Beispiel eines Netzkatalysators wurde die Eignung der drei massenspektrometrischen Betriebsarten für die Elementanalyse von Oberflächen mit einer ausgeprägten Topographie gezeigt. Alle drei Betriebsarten zeigen Artefakte

aufgrund unterschiedlicher Beschußwinkel für verschieden orientierte Flächen und aufgrund der Readsorption zerstäubter Teilchen. Aufgrund topographiebedingter Potentialverzerrungen lassen sich bei der Verwendung eines statischen Extraktionsfeldes nur Ionen von den oberen Bereichen des Katalysators detektieren, während die Tiefenakzeptanz bei gepulster Extraktion der Ionen erheblich besser ist. Berücksichtigt man neben der hohen Tiefenakzeptanz den Empfindlichkeitsvorteil und die Möglichkeit einer quantitativen Analyse, erweist sich die Laser-SNMS für die Elementanalyse von Proben mit ausgeprägter Topographie den übrigen Verfahren (TOF-SIMS, SAM,) als überlegen.

Die verschiedenen Betriebsmodi der Massenspektrometrie stellen immer einen Kompromiß hinsichtlich Massenauflösung, Ortsauflösung, Empfindlichkeit, Transmission und Meßzeit dar. Um möglichst alle Parameter gleichzeitig im Optimum betreiben zu können, sind weitere Entwicklungsarbeiten insbesondere bei der Datenregistrierung und -verarbeitung, dem Primärionenstrom, dem Quellenfokus und hinsichtlich der Wiederholrate des Lasers notwendig.

Glossar

AFM	Kraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
$D(X_i^q)$	Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors
E_B	Bindungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (<i>energy dispersive x-ray analysis</i>)
eV	Elektronenvolt
F_{PI}	Fluenz
Laser-SNMS	Flugzeit-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie mit Laser-Nachionisierung
LMIS	Flüssigmetallionenquelle (<i>liquid metal ion source</i>)
m_{PI}	Primärionenmasse
MS	Massenspektrometrie
m_t	Masse der Festkörperatome
NRMPI	Nichtresonante Multiphotonenionisierung (<i>non resonant multi photon ionization</i>)
$P(A \rightarrow X_i^q)$	Transformationswahrscheinlichkeit
$P^*(A \rightarrow X_i^q)$	generalisierte Transformationswahrscheinlichkeit
PI	Primärion
REMPI	Resonante Multiphotonenionisierung (<i>resonantly enhanced multi photon ionization</i>)
SAM	Augerelektronen-Mikroskopie (<i>scanning auger microscopy</i>)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie (<i>secondary ion mass spectrometry</i>)
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (<i>secondary neutral mass spectrometry</i>)
SPI	Einphotonenionisierung (<i>single photon ionization</i>)
$T(X_i^q)$	Transmission
TOF	Flugzeit (<i>time of flight</i>)

TOF-SIMS	Flugzeit-SIMS (<i>time of flight SIMS</i>)
u	Atommasseeneinheit $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
Y_d	Detektierte Ausbeute (<i>detected yield</i>)
Y_{dis}	Abbauausbeute
Y_s	Zerstäubungsausbeute
Y_u	Nutzbare Ausbeute (<i>useful yield</i>)
Δl	laterale Auflösung
θ_{PI}	Einfallswinkel der Primärionen zur Oberflächennormalen
ρ	Dichte $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
σ	Abbauwirkungsquerschnitt

Aminosäuren

Ala	Alanin
Cys	Cystein
Asp	Aspartat
Glu	Glutamat
Phe	Phenylalanin
Gly	Glycin
His	Histidin
Ile	Isoleucin
Lys	Lysin
Leu	Leucin
Met	Methionin
Asn	Asparagin
Pro	Prolin
Gln	Glutamin
Arg	Arginin
Ser	Serin
Thr	Threonin
Val	Valin
Trp	Tryptophan
Tyr	Tyrosin

Literatur

- [1] H. Fuchs, Phys. Bl. **50**, 837 (1994)
- [2] E. Lifshin, *Electron Microprobe Analysis*, Materials Science and Technology, ed. by R. W. Chan, P. Haasen, E. J. Kramer, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim (1994)
- [3] E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme, *Particle Beam Analysis*, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim (1990)
- [4] H. Hantsche, D. Schmidt, M. Golze, A. Zabinski, J. Eckhardt, T. Wirth, Fresenius J. Anal. Chem. **346**, 29 (1993)
- [5] D. G. Welkie, R. L. Gerlach, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 1064 (1982)
- [6] A. Umbach, A. Hoyer, W. H. Brünger, Surf. Interf. Anal. **14**, 401 (1989)
- [7] R. Möllers, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1996
- [8] A. Benninghoven, Z. Naturforsch. **24a**, 857 (1969)
- [9] A. Benninghoven, Surf. Sci. **28**, 541 (1971)
- [10] A. Benninghoven, D. Jaspers, W. Sichtermann, Appl. Phys. **11**, 35 (1976)
- [11] P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969)
- [12] P. Sigmund, in *Sputtering by Particle Bombardment I*, Topics in Applied Physics, Vol. 47, ed. by R. Behrisch, Springer, Berlin (1981) p. 9
- [13] A. Benninghoven, F. G. Rüdener, H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Chem. Anal. Vol. 86, Wiley&Sons, Chichester (1987)
- [14] G. Falcone, P. Sigmund, Appl. Phys. **25**, 307 (1981)
- [15] P. Sigmund, Rev. Revue Romaine de Phys. **17**, 823, 969, 1079 (1972)
- [16] M. W. Thompson, Philos. Mag. **18**, 377 (1968)
- [17] J. Biersack, W. Eckstein, Appl Phys. **A34**, 73 (1984)

- [18] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interaction*, Springer Series in Material Science 10, Springer, Berlin (1991)
- [19] M. Hou, W. Eckstein, Nucl. Instr. and Meth. **B13**, 324 (1986)
- [20] H. H. Anderson, H. L. Bay, J. of Appl. Phys. **45**, 953 (1974)
- [21] P. Sigmund, Nucl. Instr. and Meth. **B27**, 1 (1987)
- [22] J.-F. Hennequin, Le Jour. de Phys. **29**, 957 (1968)
- [23] A. Wucher, Nucl. Instr. and Meth. **B115**, 581 (1996)
- [24] D. Lipinsky, *SIMS / SNMS an oxidischen Dünnschichtsystemen*, Deutscher Universitäts-Verlag, Wiesbaden (1995)
- [25] B. Hagenhoff, in *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IX*, ed. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, Wiley&Sons, Chichester (1994), p. 753
- [26] J. Michl, Int. Jour. Mass Spectrom. Ion Phys. **53**, 255 (1983)
- [27] R. G. Cooks, K. L. Busch, Int. Jour. Mass Spectr. Ion Phys. **53**, 111 (1983)
- [28] B. J. Garrison, Int. Jour. Mass Spectr. Ion Phys. **53**, 243 (1983)
- [29] A. Benninghoven, Int. Jour. Mass Spectr. Ion Phys. **53**, 85 (1983)
- [30] H. M. Urbassek, Jour. of Condens. Matter **4**, 4571 (1992)
- [31] J. J. Thomson, Phil. Mag. **20**, 752 (1910)
- [32] A. R. Krauss, R. B. Wright, Jour. Nucl. Mater. **89**, 229 (1984)
- [33] A. Benninghoven, Surf. Sci. **53**, 596 (1975)
- [34] M. J. Pellin, C. E. Young, D. M. Gruen, Y. Aratono, A. B. DeWald, J. Nucl. Mater. **111**, 738 (1982)
- [35] S. J. Pachuta, R. G. Cooks, Chem. Rev. **87**, 647 (1987)
- [36] B. Hagenhoff, *Sekundärionenmassenspektrometrie an molekularen Oberflächenstrukturen*, Deutscher Universitäts-Verlag, Wiesbaden (1994)
- [37] G. Slodzian, Surf. Sci. **48**, 161 (1975)

- [38] Z. Postawa, *Radiation Effects and Defects in solids* **128**, 107 (1994)
- [39] A. Schnieders, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1999
- [40] P. Williams, *Surf. Sci.* **90**, 588 (1979)
- [41] R. G. Cooks, K. L. Busch, *Intern. Jour. of Mass Spectr. and Ion Phys.* **53**, 111 (1983)
- [42] J. Michl, *Intern. Jour. of Mass Spectr. and Ion Phys.* **53**, 255 (1983)
- [43] R. E. Honig, *Jour. of Appl. Phys.* **29**, 549 (1958)
- [44] C. H. Becker, *Laser Resonant and Nonresonant Photoionization of Sputtered Neutrals*, in *Methods of Surface Characterization series, Vol. 2: Ion Spectroscopies for Surface Analysis*, ed. by A. W. Czanderna, D. M. Hercules, Plenum Press, New York (1991), p. 273
- [45] R. Jede, O. Ganschow, U. Kaiser, *Sputtered Neutral Mass Spectrometry (SNMS)*, in *Practical Surface Analysis, Vol. 2: Ion and Neutral Spectroscopy*, ed. by D. Briggs, M. P. Seah, John Wiley & Sons, Chichester (1992), p. 425
- [46] P. Lambropoulos, *Adv. In At. Mol. Phys.*, **12** (1976) 87
- [47] J. Morellec, D. Normand, G. Petite, *Adv. in At. Mol. Phys.*, **18** (1982) 97
- [48] M. Terhorst, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1994
- [49] V.S. Letokhov, *Laser Postionization Spectroscopy*, Academic Press, Orlando (1987)
- [50] C.E. Young, M.J Pellin, W.F. Calaway, B. Jorgensen, E.L. Schweitzer, M. Gruen, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B27** (1987) 119.
- [51] H. F. Arlinghaus, M. T. Spaar, N. Thonnard, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 8** (1990) 2318
- [52] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987)

- [53] L. Wöste, *Femtosecond Chemistry Vol I*, ed. by J. Manz, L. Wöste, VCH, New York (1995),
- [54] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Jour. Chem. Phys.* **72**, 4327 (1980)
- [55] J. Zehnpfenning, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1994
- [56] H. Rulle, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1996
- [57] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [58] F. J. Giessibl, *Science* **267**, 68 (1995)
- [59] D. Sarid, *Scanning force microscopy*, Oxford University Press (1991)
- [60] F. O. Goodman, N. Garcia, *Phys. Rev.* **B43**, 4728 (1991)
- [61] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1991)
- [62] P. Hinterdorfer, W. Baumgartner, H. J. Gruber, K. Schilcher, H. Schindler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 3477 (1996)
- [63] G. U. Lee, L. A. Chrisey, R. J. Colton, *Science* **266**, 771 (1994)
- [64] K. Mitsui, M. Hara, A. Ikai, *FEBS Lett.* **385**, 29 (1996)
- [65] E.-L. Florin, V. T. Moy, H. E. Gaub, *Science* **264**, 415 (1994)
- [66] G. U. Lee, D. A. Kidwell, R. J. Colton, *Langmuir* **10**, 354 (1994)
- [67] A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdörfer, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **112**, 3346 (2000)
- [68] B. Hagenhoff, B. van Leyen, E. Niehuis, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 3056 (1989)
- [69] J. Schwieters, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1992
- [70] H. Rulle, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1991
- [71] T. Bergmann, T. P. Martin, H. Schaber, *Rew. of. Sci. Instr.* **61**, 2529 (1990)

- [72] F. Kollmer, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1997
- [73] A. Hüsemann, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1995
- [74] R. Ostendorf, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2000
- [75] F. Kollmer, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2001
- [76] T. A. Jung, A. Moser, H. J. Hug, D. Brodbeck, R. Hofer, H. R. Hidber, and U. D. Schwarz, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1446 (1992)
- [77] R. W. Stark, S. Thalhammer, J. Wienberg and W. M. Heckl, *Appl. Phys.* **A66**, 579 (1998)
- [78] Y. Oberdörfer, H. Fuchs and A. Janshoff, *Langmuir* **16**, 9955 (2000)
- [79] K. M. Yamada, *Annu. Rev. Biochem.* **52**, 761 (1983)
- [80] J. R. Vig, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1027 (1985)
- [81] R. R. Sowell, R. E. Cuthrell, D. M. Matrox and R. D. Bland, *J. Vac. Sci. Technol.* **A11**, 474 (1974)
- [82] A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **35**, 427 (1973)
- [83] A. Müller and A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **41**, 493 (1974)
- [84] N. Matsunami, Y. Yamarura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Katsumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **31**, 1 (1984)
- [85] B. Hagenhoff, in *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS X*, edited by A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, Wiley&Sons, Chichester (1996), p. 81
- [86] A. Benninghoven, *Angew. Chem.*, **106**, 1075 (1994)
- [87] P. Humolka, P. Husinsky, G. Nicolussi, G. Betz, X. Li, *Phys. Rev.* **B51**, 4665 (1995)
- [88] P. Lambropoulos, X. Tang, *J. Opt. Soc. Am.* **B4**, 821 (1987)

- [89] G. Kampwerth, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1992
- [90] C. E. Young, M. J. Pellin, W. F. Calaway, B. Jorgensen, E. L. Schweitzer, D. M. Gruen, Nucl. Instr. Meth. **B27**, 119 (1987)
- [91] G. Kampwerth, M. Terhorst, T. Heller, E. Niehuis, A. Benninghoven, in *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VII*, ed. by A. Benninghoven, C. A. Evans, K. D. Mc Keegan, H. A. Storms, H. W. Werner, Wiley&Sons, Chichester (1996), p. 203
- [92] W. Reuter, in *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS V*, ed. by A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons, H. W. Werner, Springer, Berlin (1985), p. 94
- [93] H. F. Arlinghaus, M. T. Spaar, N. Thonnard, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 2318 (1990)
- [94] M. Terhorst, G. Kampwerth, E. Niehuis, A. Benninghoven, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 3210 (1992)
- [95] W. Lange, M. Jirikowsky, A. Benninghoven, Surf. Sci. **136**, 419 (1984)
- [96] M. J. Mantus, B. D. Ratner, B. A. Carlson, J. F. Moulder, Anal. Chem. **65**, 1431 (1993)
- [97] N. Bourdos, F. Kollmer, R. Kamischke, A. Benninghoven, H. J. Galla, M. Sieber, in *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XII*, ed. by A. Benninghoven, P. Bertrand, H. N. Migeon, H. W. Werner, Wiley&Sons, Chichester (2000), p. 923
- [98] N. Bourdos, F. Kollmer, A. Benninghoven, M. Ross, M. Sieber, H. J. Galla, Biophys. J. **79**, 357 (2000)
- [99] G. Cross et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 4685 (1997)
- [100] S. Thalhammer, R.W. Stark, S. Müller, J. Wienberg, and W. M. Heckl, J. Struct. Biol. **119**, 232 (1997)
- [101] X. M. Xu and A. Ikai, Biochem. Biophys. Res. Comm. **248**, 744 (1998)

-
- [102] F. F. Abraham, W. E. Rutge, P. S. Alexopoulos, *Comput. Mater. Sci.* **3**, 21 (1994)
- [103] R. Kissel, H. M. Urbassek, in Vorbereitung
- [104] R. Prez, M. C. Payne, A. D. Simpson, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4748 (1993)
- [105] U. Landmann, W. D. Luedtke, E. M. Ringer, *Wear* **153**, 3 (1992)
- [106] M. Küstner, W. Eckstein, V. Dose, J. Roth, *Nucl. Instr. Meth.* **B145**, 320 (1998)
- [107] Y. S. Lo, N. D. Huefner, W. S. Chan, P. Dryden, B. Hagenhoff, and T. P. Beebe, *Langmuir* **15**, 6522 (1999)
- [108] H. Rulle, D. Rading, A. Benninghoven, in *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS X*, ed. by A. Benninghoven, B. Hagenhoff, H. W. Werner, Wiley&Sons, Chichester (1996), p. 153
- [109] L. D. Schmidt, D. Luss, *J. Catalysis* **22**, 269 (1971)
- [110] J. B. Warren, US patent **3,102** (1963)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Personen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Dissertation beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. A. Benninghoven gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit und für die stets vorhandene Unterstützung. Insbesondere möchte ich mich für die Gelegenheit zur Teilnahme an internationalen Konferenzen bedanken.

Herrn Dr. F. Kollmer danke ich herzlich für die langjährige freundschaftliche Zusammenarbeit während Studium und Promotion.

Den Herren Dr. R. W. Stark, Dr. A. Janshoff und Y. Oberndörfer gebührt mein Dank für die gute Kooperation und die Bereitstellung der AFM-Sensoren.

Meinen Kollegen Dr. A. Schnieders, Dr. N. Bourdos, M. Fartmann, Dr. D. Stapel, Dr. O. Brox, T. Gantenfort sowie allen weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Benninghoven und Arlinghaus verdanke ich viele Anregungen und eine angenehme Zusammenarbeit.

Bei den Herren W. Mai und J. Coellen bedanke ich mich für die Entwicklung und die Instandsetzung elektronischer Komponenten, bei Herrn H. Wensing für die Hilfestellung bei Problemen vieler Art.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die Fertigung feinmechanischer Bauteile und die stete Hilfsbereitschaft.

Den Firmen ION-TOF und TASCAN danke ich für die Kooperation.

Herrn M. Schröder, meinem Vater und meiner Freundin Nina danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Ralf Kamischke
Geburtsdatum	14.03.1971
Geburtsort	Münster
Familienstand	ledig

Schulbildung

08/1977 – 07/1981	Paul-Gerhard-Grundschule, Münster
08/1981 – 05/1990	Immanuel-Kant-Gymnasium, Münster
11/05/1990	Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/1990 – 06/1991	2./Panzergrenadierbataillon 191, Ahlen
-------------------	--

Hochschule

10/1991	Beginn des Studiums der Physik an der Westfälischen Wilhelms-Universität (WWU) Münster
06/1996	Beginn der Diplomarbeit am Physikalischen Institut der WWU Münster (Prof. Dr. A. Benninghoven)
24/07/1997	Hochschulabschluß: Diplom-Physiker
08/1997	Beginn der Dissertation am Physikalischen Institut der WWU Münster (Prof. Dr. A. Benninghoven)

Berufstätigkeit

04/1996 – 07/1997	Studentische Hilfskraft am Physikalischen Institut der WWU Münster
08/1997 – 09/1998	Wissenschaftliche Hilfskraft am Physikalischen Institut der WWU Münster
seit 10/1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der WWU Münster