Clusterbildung bei der Zerstäubung von Silber unter polyatomarem Beschuß

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Universität Essen

von Ralf Heinrich
geb. in Speyer

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Wucher
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Möller

Mündliche Prüfung am: 05.12.2001

Inhalt

EINLEITUNG **1**

1 Grundlagen der Festkörperzerstäubung **3**

2 Clusterbildung beim Zerstäubungsprozeß **6**
2.1 Experimentelle Beobachtung zerstäubter Cluster 6
2.2 Clusterbildungsmodelle 8
2.3 Computersimulation der Zerstäubung 11

3 Nicht-Linearität im Zerstäubungsprozeß **13**

EXPERIMENT **17**

4 Experimenteller Aufbau **17**
4.1 Gesamtaufbau 17
4.2 Vakuumsystem 19
4.3 Clusterionenquelle 19
4.3.1 Clusterionenproduktion 19
4.3.2 Nachweis der ablatierten Clusterionen 22
4.3.3 Clusterionen-Primärbeschußpulse 23
4.3.4 Intensitätsabhängigkeit der Laserablation 26
4.3.5 Entwicklungsstadien der Clusterionenquelle 28
4.4 Edelgas-Ionenkanone 34
4.5 Target 34
4.6 VUV-Lasersystem 34
4.7 Laserintensität zur Nachionisation 36
4.8 UV/VUV-Detektor 36
4.9 Flugzeitmassenspektrometer 37
4.10 Nachweis zerstäubter Teilchen 38

5 Meßablauf **40**
5.1 Zeitlicher Ablauf der Messung 40
5.2 Meßmethode 45

6 Photoionisation **47**

ERGEBNISSE **51**

7 Flugzeit-Massenspektrum **52**
7.1 Zerstäubte Silbercluster 52
7.2 Untergrund-Massenspektrum 54

8 Clusterausbeuten **55**
8.1 Clusterausbeuten unter konstanter Primärteilchenenergie 57
8.2 Clusterausbeuten unter konstanter Primärteilchengeschwindigkeit 60
8.3 Vergleich mit MD-Simulationen 62
8.4 Clusterbildung in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute 64

9 Vergleich mit Modellen zur Clusterbildung **69**
9.1 „Multiple Collision Model“ 69
9.2 Kombinatorisches Modell zur Clusterbildung 73
9.2.1 Modellannnahmen 73
9.2.2 Auszähl-Algorithmus 75
9.3 Vergleich Clusterbildungsmodell - MD-Simulation 81
9.4 Vergleich Clusterbildungsmodell - Experiment 85

DISKUSSION **87**

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK **90**

LITERATURVERZEICHNIS **92**

Einleitung

Treffen energiereiche Primärteilchen auf eine Festkörperoberfläche, führt dies unter anderem zur Emission von Sekundärteilchen. Ist die Emission Folge eines einzigen Primärteilcheneinschlags, der an den Atomen der ersten Monolagen zu einer billardähnlichen Stoßkaskade führt, spricht man von Festkörperzerstäubung (engl. „sputtering“) [Be81], [Be91]. Den Zerstäubungsprozeß zu verstehen ist seit langer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Erste Diskussionen über die „Zerstäubung durch Atomstrahlen“ werden bereits zu Beginn des vorigen Jahrhunderts geführt [St08], [St09], [Hi27].

Im Fluß der zerstäubten Teilchen befinden sich neben einzelnen Atomen auch mehratomige Moleküle, die im Zusammenhang mit der Zerstäubung als „Cluster“ (aus dem Englischen: Haufen, Gruppe, Schwarm) bezeichnet werden. Über zerstäubte geladene Cluster berichtet als erster R. Honig [Ho58] im Jahr 1958. Ihm gelingt es, kleine Metall- und Halbleitercluster nachzuweisen. Katakuse et al. [Ka85], [Ka86] untersuchen positiv wie auch negativ geladene Metallclusterionen mit einer Größe von bis zu 250 Atomen beim Beschuß von Metallproben (Silber, Kupfer oder Gold) mit 10 keV Xe^+-Ionen.

Die weitaus meisten zerstäubten Teilchen verlassen im Falle sauberer Metalloberflächen i.a. jedoch als Neutralteilchen die Oberfläche. Die Sekundärionenbildungswahrscheinlichkeit beim Zerstäubungsprozeß ist für verschiedene Elemente wie auch für deren zerstäubte Cluster unterschiedlich [He99]. Um über die Clusterbildung beim Zerstäubungsprozeß und damit über die Zerstäubung selbst Erkenntnisse zu gewinnen, ist es daher nötig, auch die neutral zerstäubten Atome und Cluster nachzuweisen. Zunächst werden diese durch Elektronenstoßionisation in einen geladenen Zustand gebracht und dann der Massenanalyse zugeführt [Oe74], [Oe78], [Gn89], [Fr90], [Fr91b]. Mit dem Aufkommen leistungsstarker Laser macht man sich diese zur Nachionisation zunutze [Be84], [Yo87], [Pa88], [Fr91a], [Co91], [Co93], [Wu93a], [Wu93c], [Co94], [Ma94], [He98]. Bei diesen Untersuchungen werden die relativen Vorkommen von Clustern in Abhängigkeit von ihrer Größe sowie die Verteilungen ihrer kinetischen Energie bestimmt.

Von theoretischer Seite werden Modelle zur Clusterbildung beim Zerstäubungsprozeß entwickelt, die Vorhersagen über Energieverteilung [Kö74], [Kö75], [Ha87], [Dz99] und das relative Vorkommen [Ge75a] der Cluster machen. Einen weiteren

Beitrag zum Verständnis der Festkörperzerstäubung liefern Molekulardynamik-Simulationsrechnungen [An87], [Ec91], [Ur97].

Eine interessante Frage ist, was geschieht, wenn sich die durch verschiedene atomare Projektile ausgelösten Stoßkaskaden überlagern. Die Computersimulationen zeigen, daß der Zerstäubungsvorgang an der Oberfläche eine räumliche Ausdehnung von wenigen 10 Nanometern und eine Dauer von mehreren 100 Femtosekunden bis hin zu einigen Pikosekunden hat. Um durch den Beschuß mit atomaren Projektilen eine Überlagerung der Stoßkaskaden zu erreichen, müßte die Stromdichte einfach geladener Primärteilchen in der Größenordnung von 1000 A/cm^2 liegen. Ein solcher Beschuß im keV-Energiebereich führt aber zum makroskopischen Aufheizen der Probe und damit zu thermischem Verdampfen. Bei den bisher erwähnten Experimenten, die alle mit Atomen als Primärteilchen durchgeführt werden, führen die einzelnen Primärteilcheneinschläge nicht zur Überlagerung der Stoßkaskaden, jeder Zerstäubungsprozeß läuft ungestört ab. Um die Überlagerung mehrerer Stoßkaskaden zu erzwingen, bietet es sich an, eine Oberfläche mit Molekülen zu beschießen, da dann eine enge zeitliche und räumliche Korrelation der Primäratome beim Einschlag gegeben ist. Es stellt sich dann die Frage, ob durch den Moleküleinschlag ausgelöste Effekte größer sind als die Summe derjenigen, welche durch den räumlich und zeitlich entkoppelten Einschlag der einzelnen Bestandteilatome ausgelöst werden. Wichtig für den Vergleich ist hierbei, daß das Molekül wie die einzelnen Atome mit derselben Geschwindigkeit auf die Oberfläche treffen.

Eine experimentell beobachtbare Größe solcher Effekte ist die Zerstäubungsausbeute, die angibt wieviele Teilchen pro Primärteilcheneinschlag zerstäubt werden. In Experimenten werden von Andersen und Bay [An73], [An74], [An75] wie auch von Thompson und Johar [Jo79], [Th79], [Th80] sogenannte nicht-lineare Effekte bei der Zerstäubung festgestellt, d.h. die Summe der zerstäubten Teilchen bei unabhängigen Einschlägen zweier einzelner Atome ist kleiner als die Teilchenzahl Zerstäubter, wenn die Atome als Molekül auf der Oberfläche einschlagen, wobei die Projektile stets mit der gleichen Geschwindigkeit auf das Target treffen.

Diese Arbeit soll die Frage beantworten, ob nicht-lineare Effekte durch polyatomaren Primärbeschuß auch bei der Clusterbildung im Zuge des Zerstäubungsprozesses zu beobachten sind. Zu diesem Zweck wird eine Primärteilchenquelle aufgebaut, die Silberatome, -dimere und -trimere bis zu einer Beschußenergie von 21 keV liefert. Auch als Targetmaterial wird Silber gewählt, um oberflächenchemische Effekte bei der Zerstäubung zu verhindern. Ein weiterer Grund Silber als Probenmaterial zu wählen ist, daß sowohl die Zerstäubung von neutralen Silberclustern unter atomarem Beschuß wie auch deren Nachweis bereits gründlich untersucht sind [Wu93a], [Wu93c], [Wa94], [Wa95], [Wu96a]. Die zerstäubten Neutralteilchen werden mit der VUV-Strahlung eines Excimerlasers nachionisiert und in ei-

nem Flugzeit-Massenspektrometer analysiert. Einige experimentelle Befunde werden mit Molekulardynamik-Simulationsrechnungen [Li01] verglichen. Am Schluß steht die Entwicklung eines einfachen Modells zur Clusteremission bei der Zerstäubung.

1 Grundlagen der Festkörperzerstäubung

In seinem Artikel „Zur Theorie der Kathodenzerstäubung“ [Hi27] gibt A. v. Hippel einen Überblick über den Stand der Diskussion über den Zerstäubungsprozeß bis zum Jahre 1927. Neben einigen wenig verheißungsvollen Ideen zur Erklärung der Zerstäubung stellt Hippel zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze gegenüber. Er selbst ist der Ansicht, daß „momentane Überhitzung an den Aufprallstellen der Kationen [...] an diesen diskreten Punkten zu einer sofort wieder abklingenden Verdampfung des Metalls führen [soll]“ und man aufgrund der hohen Teilchenanzahl, die miteinander wechselwirkt, und der daraus folgenden Komplexität der Ereignisse eine thermodynamische Formulierung zur Beschreibung des Vorgangs wählen müsse. Er widerspricht damit der „Atomstrahlentheorie“ von J. Stark [St08], [St09], der die Meinung vertritt, man solle die Stoßgesetze für die Wechselwirkung der einzelnen Atome miteinander anwenden. Über eine allgemeine Formulierung kommt Stark bei seiner Theorie jedoch nicht hinaus.

Im heutigen Bild vom physikalischen Zerstäubungsprozeß[1] unterscheidet man dessen Charakteristik im Hinblick auf die Energiedichte (Bild 1-1). Trifft ein Projektil mit geringer kinetischer Energie auf die Oberfläche, dann kann es nur zur Zerstäubung kommen, wenn das Primärteilchen an einem Atom im Festkörper reflektiert wird und dann genügend Energie an ein oberflächennahes Atom überträgt, so daß dieses die attraktive Oberflächenbindungsenergie überwinden und ins Vakuum entweichen kann. Der Energiebereich (Bild 1-1 a), in dem dieser Prozeß abläuft, wird als „single knockon“-Bereich bezeichnet, die zur Emission führende Kaskade umfaßt insgesamt nur wenige Stöße. Hat das Primärteilchen eine höhere kinetische Energie, so werden durch Stöße hochenergetische Rückstoßatome erzeugt, die wiederum durch Stöße ihre Energie weitergeben. Es bildet sich eine Stoßkaskade aus, während der einige Oberflächen- bzw. oberflächennahe Atome den Festkörperverband verlassen können, falls die ihnen in Richtung des vakuumseitigen Halbraums übertragene Energie ausreicht, um die Barriere der Oberflächenbindung zu überwinden (Bild 1-1 b). Wesentliches Merkmal einer linearen Stoßkaskade ist, daß

[1] Neben dem physikalischen Sputtern unterscheidet man auch chemisches und elektronisches Zerstäuben [Be81], [Be91].

die Dichte der bewegten Atome im Festkörper sehr klein ist, so daß die angestoßenen Atome vor dem Stoß in Ruhe sind. Ist die Energiedichte sehr hoch, so daß alle Atome im Eindringbereich des Primärteilchens in Bewegung sind, während sie miteinander stoßen, so spricht man vom „thermal spike“- oder „collisional spike“-Bereich (Bild 1-1 c). Die Bezeichnung „thermal“ ist hierbei umstritten, da aufgrund der kurzen Zeitskalen im Pikosekundenbereich thermodynamisches Gleichgewicht nicht unbedingt gegeben ist. Daher ist die Verteilung der Energie nicht notwendigerweise eine Boltzmann-Verteilung und somit die Temperatur nicht definiert.

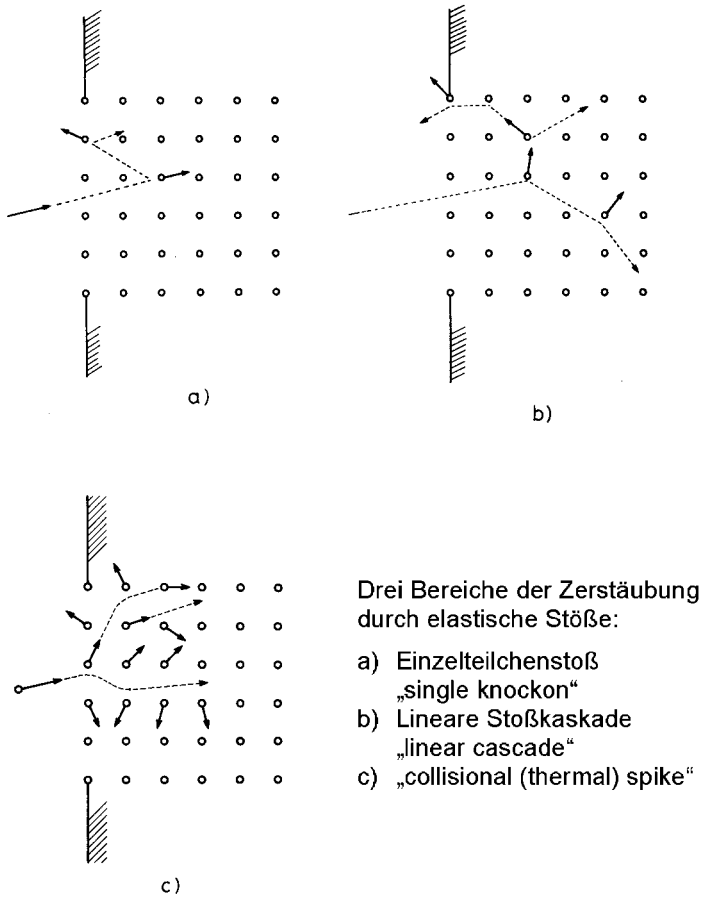

Bild 1-1: Einteilung der Zerstäubung in drei Bereiche bezüglich der Energiedichte an der Oberfläche (aus [Be81])

In welchem der drei Bereiche sich der Zerstäubungsprozeß vornehmlich abspielt, hängt entscheidend von der Primärteilchenenergie ab. Unterhalb des keV-Bereichs wird Zerstäubung überwiegend durch den „single knockon“-Mechanismus ablaufen. Der „linear cascade“-Bereich ist charakteristisch für Primärteilchenenergien

zwischen 1 keV bis zu einigen hundert keV. Allerdings ist beim Beschuß mit schweren oder Molekülionen der Übergang zum „thermal spike“-Bereich auch schon bei wenigen 10 keV denkbar, gewiß ist die Zerstäubung durch diesen Bereich aber dominiert, wenn als Beschußenergie mehrere hundert keV gewählt wird.

Erst P. Sigmund gelingt es, für die Zerstäubung im Bereich der linearen Stoßkaskade eine analytische Theorie zu entwickeln [Si69], [Be81], [Si87]. Er berechnet die Zerstäubungsausbeute, die definiert ist als das Zahlenverhältnis von zerstäubten Teilchen zu einfallenden Primärteilchen (engl. „sputtering yield“). Im Experiment kann lediglich eine über viele Ereignisse gemittelte Zerstäubungsausbeute bestimmt werden, die im folgenden mit $\bar{Y}$ bezeichnet wird. $\bar{Y}$ hängt ab von der Beschußenergie, dem Einfallswinkel bezüglich der Oberfläche, der Primärteilchen- wie auch der Targetteilchenmasse sowie deren Kernladungszahlen, der Targetteilchendichte und der Oberflächenbindungsenergie.

Die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten neutralen Atome nach dem Verlassen der Festkörperoberfläche hat bei der stoßinduzierten Zerstäubung im Bereich der linearen Stoßkaskade einen charakteristischen Verlauf gemäß der in der Literatur diskutierten Formel [Th68], [Oe70b], [Be81]

$$f(E)\,dE \propto \frac{E}{(E+U_0)^{3-2m}}\,dE \tag{1.1}$$

Dabei ist E die kinetische Energie der zerstäubten Atome und U_0 die Oberflächenbindungsenergie, an deren Stelle häufig die Sublimationsenergie eingesetzt wird. Der Parameter m ist abhängig von der Energie, mit der stoßende Teilchen im Festkörper wechselwirken. Er variiert von $m \sim 0{,}2 - 0{,}3$ für Energien im Bereich 1 keV bis herab zu $m \sim 0$ für Energien im Bereich der Oberflächenbindungsenergie U_0.

P. Sigmund und C. Claussen entwickeln eine Theorie zur Beschreibung des „collisional-spike“-Bereichs bei der Zerstäubung [Si81]. Hierin wird die Zerstäubungsausbeute als Superposition von Linearem-Stoßkaskaden- und thermischem Verdampfungsanteil beschrieben durch ein Temperaturprofil $T(\vec{r},t)$, welches anhand der Wärmeleitungsgleichung berechnet wird. Entscheidender Parameter ist hierbei der Radius ρ_0 eines durch das Projektil ausgelösten heißen, zylindrischen Volumens. Die Temperatur in diesem Volumen wird durch die deponierte Energie berechnet. In neueren experimentellen Arbeiten [An98] wird jedoch festgestellt, daß dieses Modell die Nicht-Linearität der Zerstäubungsausbeuten beim Beschuß von Gold mit Au_m-Clustern nur unzureichend beschreibt. Denn die Theorie sagt nicht aus, daß die Zerstäubungsausbeute, wie im Experiment beobachtet, mit m^2 skaliert, wobei m die Anzahl der Atome im Beschußcluster ist.

Die Berechtigung der thermodynamischen Behandlung der Zerstäubung ist zwar prinzipiell durch Molekulardynamik-Computersimulationen der Stoßprozesse überprüfbar, aber hier zeigt sich die Schwierigkeit, daß eigentlich die Verteilung der Bewegungsenergie als Funktion von Ort und Zeit ermitttelt werden müßte. Das ist jedoch nicht einfach, da bei einer Ortsauflösung von einigen Angström nur wenige Atome im Prüfvolumen sein können.

2 Clusterbildung beim Zerstäubungsprozeß

2.1 Experimentelle Beobachtung zerstäubter Cluster

Im folgenden soll der historische Ablauf der Untersuchungen an zerstäubten Clustern an einigen beispielhaft aufgezählten Messungen skizziert werden. Eine ausführliche Darstellung der experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Molekül- und Clusterzerstäubung bis Ende der 80er Jahre ist in einem Artikel von W. O. Hofer in [Be91] zu finden.

Als erster berichtet 1958 R. E. Honig [Ho58] über Cluster bei der Zerstäubung von Silber und Germanium. Er beschießt die Proben mit niederenergetischen Edelgasionen im Bereich 30 - 400 eV und kann neben positiv geladenen Silberclustern bis Ag_3^+ auch Ag_2^- und neutrale, durch Elektronenstoß nachionisierte Germanium-Dimere nachweisen. V. E. Krohn [Kr62] weist einige Jahre später negativ geladene Cluster beim Cs^+-Beschuß verschiedener Metalle nach. Ende der 60er Jahre beschießen Blaise und Slodzian [Bl68] unterschiedliche Metalle mit 6 keV Ar^+ und berichten über positiv geladene homonukleare zerstäubte Cluster bis zu einer Größe von fünf Atomen, während Hortig und Müller [Ho69] negative Silbercluster bis zur Größe von 60 Atomen unter Beschuß mit 15 keV Kr^+-Ionen nachweisen und feststellen, daß Clusterionen mit ungerader Atomzahl häufiger vorkommen als solche mit gerader. Auch erkennen sie als erste, daß das relative Clustervorkommen außer der Gerade-ungerade-Oszillation einen Abfall mit der Clustergröße n aufweist, der in grobem Trend einem Potenzgesetz gehorcht:

$$Y(n) \propto n^{-\delta} \tag{2.1}$$

Hortig und Müller geben einen Wert von $\delta = 3$ an. Schließlich stellen sie fest, daß Ag_n^--Cluster für $n = 8$ und $n = 20$ besonders selten vorkommen. Diese beiden und weitere „magic numbers“ genannten Zahlen finden zwei Jahrzehnte später auch

Katakuse et al. [Ka85], [Ka86], indem sie Kupfer, Silber und Gold mit 10 keV Xe^+ beschießen und zerstäubte Clusterionen bis zur Größe von $n = 250$ untersuchen.

In den 70er Jahren konzentrieren sich Oechsner et al. auf den Nachweis zerstäubter Neutralteilchen [Oe74], [Ge75b], [Oe78]. Zu diesem Zweck brennt über der zu untersuchenden Festkörperoberfläche ein Niederdruck-Argon-Plasma, aus dem Ar^+-Ionen als Primärteilchen auf die Probe extrahiert werden. Die zerstäubten Teilchen durchqueren das Plasma und werden dort durch Stöße mit dem heißen Elektronengas ionisiert. Oechsner et al. untersuchen neben homonuklearen zerstäubten Clustern auch Metalloxide und -nitride. Sie ermitteln, daß die meisten Teilchen als Neutrale zerstäubt werden und folgern daraus deren Relevanz für die Oberflächenanalytik. Mit diesem Verfahren zur Nachionisation werden auch Energieverteilungen von neutralen zerstäubten Atomen und Clustern bestimmt [Oe70a], [Oe70b], [Be76].

Gnaser und Hofer [Gn89] sowie Franzreb et al. [Fr91b] bestimmen Massen-, Winkel- und Energieverteilungen von neutralen zerstäubten Clustern an mehreren Metallen und Halbleitern. Sie benutzen zur Nachionisation einen Elektronenstrahl, womit die Nachionisationseffizienz jedoch sehr gering ist.

C. H. Becker et al. benutzen erstmals zur nicht-resonanten Nachionisation zerstäubter neutraler Cluster die UV-Strahlung eines Lasers mit anschließender Flugzeit-Massenspektrometrie [Be84]. Beim Beschuß von Silber und Kupfer mit Ar^+-Ionen können sie zunächst nur Atome und Dimere durch Mehr-Photonenabsorption nachweisen, weil die eingesetzte Strahlung zu starker Photofragmentierung der größeren Cluster führt.

Erst die Ionisation der neutralen zerstäubten Cluster durch die Absorption eines einzigen Photons bringt den entscheidenden Durchbruch bei der Cluster-Detektion, da hier Fragmentationsprozesse eine weitaus geringere Rolle spielen als bei der Mehr-Photonen-Ionisation. Mit dem Verfahren der Ein-Photon-Nachionisation werden im Laufe der 90er Jahre zahlreiche Experimente zur Zerstäubung von Metallen und Halbleitern durchgeführt. Dabei werden die relativen Clustervorkommen und/oder deren kinetischen Energieverteilungen bestimmt. Die folgende Auflistung untersuchter Elemente erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit: Kupfer [Co91], [Co94], [Co98]; Indium [Ma94], [Wu94b]; Silber [Wu93a], [Wu93c], [Wa94], [St00]; Kupfer und Aluminium [Co93]; Silber, Aluminium, Niob, Tantal [Wa95], [Wu96a]; Germanium [He98]. Die experimentell bestimmten Energieverteilungen der zerstäubten neutralen Atome sind stets der Thompson-Verteilung Gl. (1.1) ähnlich, der hochenergetische Abfall ist proportional E^{-2}, wie dies von Gl. (1.1) für $m = 0$ vorhergesagt wird. Im Falle von Silber weisen die Verteilungen mit wachsender Clustergröße einen vom Atom zum Dimer und vom Dimer zum Trimer zunächst steiler werdenden asymptotischen Abfall im Bereich hoher Energie gemäß E^{-2}, E^{-3}, E^{-4} auf, der ab einer Clustergröße von drei Atomen für größere Cluster

nahezu konstant bleibt [Wa94], [Wa95]. Für die relative Clusterausbeute findet man für alle untersuchten Elemente einen Zusammenhang gemäß dem Potenzgesetz Gl. (2.1).

In letzter Zeit steigt das Interesse an der Clusterbildung unter polyatomarem Beschuß. Hierzu liegen bislang nur wenige Befunde vor, wobei zunächst ausschließlich die zerstäubten *geladenen* Cluster nachgewiesen werden. Belykh et al. untersuchen zerstäubte Clusterionen, indem sie Proben mit negativen Goldatomen und -clustern bis zur Größe von drei Atomen mit einer Energie von bis zu 18 keV beschießen und finden eine erheblich verstärkte Clusterionenemission unter Clusterionenbeschuß im Vergleich zu atomarem Beschuß an Tantal [Be97a], [Be98a], [Be00a], Niob [Be00a] und Silizium [Be00b]. Die Gruppe von Y. Le Beyec untersucht am ARAMIS-Teilchenbeschleuniger in Orsay die Bildung geladener Cluster bei der Zerstäubung unter hohen Beschußenergien von mehreren 10 keV bis zum MeV-Bereich, indem sie mit Gold- bzw. Kohlenstoffclustern beschießt [Ba96]. Auch hier wird eine erhöhte Clusteremission geladener Teilchen unter polyatomarem Beschuß festgestellt. Zu ähnlichen Resultaten gelangen Tomaschko et al. [To97] als sie CsI und organische Substanzen mit C_n^+-, Ag_n^+- und Au_n^+-Molekülen im MeV-Energiebereich beschießen.

2.2 Clusterbildungsmodelle

In diesem Abschnitt soll anhand einiger Beispiele in weitgehend chronologischer Reihenfolge gezeigt werden, welche Mechanismen zur Beschreibung der Emission von Clustern beim Zerstäubungsprozeß im Laufe der vergangenen drei Jahrzehnte entwickelt wurden. Die Modelle haben zum Teil höchst unterschiedliche Ansätze. Dies liegt darin begründet, daß die Clusteremission für verschiedene Materialien im Experiment sehr unterschiedliche relative Massenverteilungen in Abhängigkeit von der Clustergröße zeigt.

Zu Beginn der 70er Jahre sucht P. Joyes [Jo71] nach einer Erklärung der relativ hohen kinetischen Energie zerstäubter Kupfer-Dimere von über 5 eV. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da die Dissoziationsenergie von Cu_2 bei nur 2,1 eV liegt [Ro86]. Er nimmt in seinen Berechnungen an, die Zerstäubung von Cu_2 erfolge durch einen Stoß zwischen einem an der Oberfläche ruhenden Dimer und einem Kupferatom. In einer Computersimulationsrechnung, die die klassische Bewegungsgleichung iteriert, betrachtet er den Stoß ohne Berücksichtigung der Oberflächeneinflüsse, wobei Molekülachse und Anfangsimpuls des Atoms parallel sind. Erst im letzten Schritt wird die Oberflächenbindungsenergie in die Berechnung

einbezogen. Joyes erhält dann für zerstäubte Cu-Dimere eine mittlere kinetische Energie von 4,2 eV.

Können et al. berechnen die kinetische Energieverteilung homonuklearer zerstäubter Dimere [Kö74] und größerer Cluster [Kö75] unter der Annahme, Atome verlassen unabhängig voneinander die Oberfläche, d.h. jedes zerstäubte Atom der Oberfläche erhält seine kinetische Energie von einem anderen Stoßpartner. Benachbarte Atome bilden bei gleichzeitiger Emission mit ähnlicher Geschwindigkeit und Richtung Cluster, falls die Summe ihrer inneren relativen kinetischen Energie im Schwerpunktsystem und potentiellen Energie kleiner Null ist. Für die Energieverteilung der *n*-Cluster erhält man für große kinetische Energien die Proportionalität [Kö74], [Kö75], [Wu95]

$$N_n(E) \propto E^{-(2{,}5n-0{,}5)} \tag{2.2}$$

Eine Teilchenzusammenballung zu homonuklearen Clustern, während die Teilchen voneinander unabhängig von der Oberfläche emittiert werden, wird auch von H. Oechsner und W. Gerhard vorgeschlagen [Oe74], [Ge75b]. Gerhard entwickelt aus diesen Annahmen ein Modell, das die Emission homonuklearer kleiner Cluster quantitativ beschreibt [Ge75a]. Für große Cluster findet man eine allgemeinere Formulierung des Modells in [Wu95] mit einer relativen Clusterausbeute gemäß

$$Y(n) \propto \exp(-const \cdot n) \tag{2.3}$$

Eine ausführliche Darstellung dieses Modells und seinen Schlußfolgerungen ist in Kap. 9.1 gegeben.

Gerhard macht auch Aussagen über die Bildung von Metalloxiden und -nitriden. Nach seiner Einschätzung können 80 % oder mehr der Ta-Atome bei der Zerstäubung von Tantalpentoxid (Ta_2O_5) die Oberfläche im Molekül verlassen. Der hier zugrundeliegende Mechanismus wird in der Literatur Direkte Emission („direct emission mechanism“, DEM) oder „single collision mechanism“ genannt, weil das Molekül bereits als solches an der Oberfläche vorliegt und durch die Wechselwirkung mit *einem* Rückstoßatom emittiert wird. Der Mechanismus beschreibt die Clusteremission dann besonders gut, wenn die Massendifferenz der Atome im Molekül groß (bei der Zerstäubung von Ta_2O_5 [Oe78]) oder wenn die Dissoziationsenergie des emittierten Clusters im Verhältnis zur Oberflächenbindungsenergie hoch ist, wie z.B. bei Schwefel. Der Mechanismus der direkten Emission einer

bereits an der Oberfläche vorhandenen Struktur wird erstmals von A. Benninghoven vorgeschlagen [Be73].

Ein sehr intuitives Modell, das das relative Vorkommen geladener $[Cs(CsI)_n]^+$-Cluster bei der Zerstäubung erklärt, entwickeln B. I. Dunlap et al. [Du82], [Du83]. Sie nennen ihr Modell „Bond Breaking Model“ und nehmen an, daß es für jede Bindung im Kristall eine Wahrscheinlichkeit für ihr Aufbrechen während des Zerstäubungsprozesses gibt. Ein emittierter Cluster besteht dann aus Atomen, deren Bindung zueinander intakt, die Bindungen zum restlichen Festkörper jedoch aufgebrochen sind.

K. Snowdon et al. [Sn84] untersuchen die Zerstäubung mit Hilfe von Computersimulationen, in denen sie Rotations- und Vibrationsbesetzungsverteilungen berechnen. Die Besetzungsverteilungen hängen ab vom zugrundeliegenden Emissionsmechanismus des Clusters. Sie unterscheiden zwischen direkter Emission des Moleküls, Zusammenlagerung unabhängig emittierter Atome und Zusammenlagerung unter Abgabe eines Elektrons.

I. S. Bitensky und E. S. Parilis [Bi87] nehmen an, daß der Beschuß mit schweren schnellen Primärteilchen zur Überlagerung der elastischen Stoßkaskaden führt und folgern daraus, daß eine Druckwelle, ausgehend von Bereichen hoher Energiedichte, für die Emission von Clustern verantwortlich ist. Die Entstehung größerer Cluster ($n > 3$) ist demnach nicht nur durch statistische Kombination denkbar, sondern auch durch kollektives Verhalten der Teilchen beim Impulsübertrag von der zur Oberfläche laufenden Druckwelle.

R. de Jonge et al. [dJ88] simulieren die Zerstäubung von Schwefel-Dimeren und bestimmen deren Vibrations-, Rotations- und Translationsenergien. Die Emission findet in ihren Berechnungen gemäß dem DEM statt. Ihre Resultate vergleichen sie mit experimentell bestimmten Energieverteilungen von zerstäubten S_2-Clustern.

Thermisches Gleichgewicht im oberflächennahen energetisch angeregten Bereich nimmt H. M. Urbassek an, um Clusteremission zu beschreiben [Ur88]. In der Nähe des kritischen Punktes, d.h. bei Temperaturen und Drucken, bei welchen die Bindungsenergien zwischen den einzelnen Teilchen gerade durch die thermische kinetische Energie ausbalanciert werden, kommt es zu größeren Fluktuationen und einer breiten Verteilung von Clustern aller Größen. Dieses Modell liefert eine Clusterverteilung gemäß dem Potenzgesetz (2.1) mit einer festen Potenz $\delta = 2{,}3$.

Eine Variation erfährt das Clusterbildungsmodell von Können et al. aus dem Jahr 1974 durch R. A. Haring et al. [Ha87]. Hier wird zur Berechnung der kinetischen Energieverteilung angenommen, daß die Bildung der Cluster zwar durch die Emission einzelner Atome und deren Zusammenlagerung wie in [Kö74] beschrieben abläuft, doch beim Passieren der ebenen Oberflächenpotentialbarriere werden die Atome eines Clusters wie *ein* Teilchen behandelt.

Für den Beschuß von Eis mit Edelgasionen bestimmen J. W. Christiansen et al. [Ch87] experimentell die Massenverteilung zerstäubter $(H_2O)_nH^+$-Clusterionen mit $1 \leq n \leq 40$. In ihrem Modell zur Erklärung der Messungen nehmen sie das vom Primärteilchen beeinflußte Volumen als vibronisch hochangeregt und nur schwach an seine Umgebung gebunden an. Die Emission der Moleküle erfolgt dann aufgrund unimolekularer Abspaltung. Diese Erklärung ist sinnvoll für dielektrische Materialien, weil es hier nicht zu einem schnellen Energietransport durch freie Elektronen kommt und die Energie lange in der Sputterregion erhalten bleibt.

Einen Modellmechanismus zur Emission großer Metallcluster ($n \geq 5$) schlagen S. F. Belykh et al. vor [Be99]. Zur Clusterbildung kommt es hierbei in einem frühen Stadium der Stoßkaskadenausbildung. Die einzelnen Atome der Oberfläche werden als harmonische Oszillatoren betrachtet, die durch Wechselwirkung mit Primär- und schnellen Rückstoßteilchen in Schwingung versetzt werden. Zur Emission eines Clusters kommt es, falls die Atome genügend kinetische Energie haben, die Bindung des Clusters mit dem Metall zu brechen und die Vibrationsanregung der Oszillatoren nicht zur Fragmentation des Clusters ausreicht.

N. Kh. Dzhemilev und A. Wucher präsentieren einen Mechanismus zur Clusteremission, der sich aus zwei Schritten zusammensetzt („Multistep Model“) [Dz99]. Am Anfang steht die Bildung von Clustern an der Oberfläche, indem Atome zu Beginn der Stoßkaskade über die Oberfläche angehoben werden, das Oberflächenbindungspotential aber aufgrund zu geringer kinetischer Energie nicht überwinden können und zurückkehren. Dabei kommt es durch Aneinanderlagerung mehrerer solcher Atome zur Bildung kleiner Cluster an der Oberfläche. Diese vorgeformten Cluster werden in einem zweiten Schritt in einem späteren Stadium der Stoßkaskade als ganzes zerstäubt. Dabei werden sie wie *ein* Teilchen entsprechender Masse behandelt, wenn der Energieübertrag von den Rückstoßteilchen errechnet wird.

2.3 Computersimulation der Zerstäubung

Neben analytischen Theorien zur Clusterbildung, die stets von einfachen Modellannahmen zur Beschreibung des komplexen Zerstäubungsprozesses ausgehen, gibt es den Ansatz, mittels Computersimulation zur Aufklärung beizutragen. Übersichtsarbeiten zu dieser Thematik sind z.B. [An87], [Ec91] und [Ur97].

Während die wesentlichen Fortschritte im Verständnis der Zerstäubungsphänomene aus der analytischen Theorie kommen [Si69], [Be81], [Si87], werden in den 60er Jahren Computer-Simulationen eingeführt, um ein detaillierteres Bild von der Stoßkaskade auf atomarer Ebene zu gewinnen.

Mit der Zunahme der verfügbaren Rechenleistung finden Molekular-Dynamik (MD)-Simulationen eine immer weitere Verbreitung [Ha78], [Ga88]. In diesen Berechnungen wird lediglich die Kenntnis der interatomaren Kräfte benötigt, um die Bewegung des Projektils und einer großen Anzahl von Targetatomen zu berechnen, indem die klassischen Bewegungsgleichungen numerisch iteriert und damit die zeitliche Entwicklung des Teilchensystems bestimmt werden. Die Zerstäubung des Festkörpers kann sich dabei sowohl im Bereich der linearen Stoßkaskade wie auch im Spike-Bereich abspielen. Neben der kinetischen Energieverteilung zerstäubter Teilchen, Kraterbildung usw. kann mit MD-Simulationen auch die Clusterbildung untersucht werden. In den 90er Jahren wird dies für die Zerstäubung unter atomarem Beschuß von z.B. Kupfer [Be95], [Ga95], [Co96], [Co98] oder Silber [Wu92a], [Wu92b], [Wu92c], [Wu93b], [Wu94a], [Wu96b] vorgenommen.

Bereits seit einigen Jahren werden mit MD-Berechnungen auch Zerstäubungseffekte unter polyatomarem Beschuß simuliert [Av91], [Be97b], [Ch98], [Sh99], [Co00a], [Co00b]. Bislang sind jedoch noch keine Arbeiten zum Beschuß von Silber veröffentlicht. Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebisse zur Clusterbildung unter polyatomarem Beschuß wird in Kapitel 8.3 mit Daten verglichen, die M. Lindenblatt im Laufe seiner Diplomarbeit [Li01] durch MD-Simulationen zum Beschuß von Silber durch Silber-Cluster gewinnen konnte. Im folgenden sind daher die Grundzüge seiner Berechnungen knapp zusammengefaßt.

Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden für einen Modellkristall mit den Abmessungen 70 x 70 x 35 Å gelöst, der aus 10.500 auf 15 Atomlagen verteilten Silberatomen besteht. Die Wechselwirkung aller Atome im System wird durch das MD/MC-CEM-Vielteilchen-Potential (Corrected Effective Medium) beschrieben, das von DePristo et al. [St90], [Ke94] entwickelt wurde. (Das Potential eignet sich auch für Monte-Carlo-Berechnungen.) Es bietet zum einen eine realistische Beschreibung der Wechselwirkungskräfte zwischen Atomen sowohl in kleinen Gasphase-Clustern als auch im Festkörper, zum anderen kann es ohne Veränderung zur Berechnung von Zerstäubungsprozessen verwendet werden, weil der repulsive Anteil des Potentials die abstoßende Kraft bei kleinen Kernabständen hinreichend gut beschreibt. Das Potential ist für diese Berechnungen den Eigenschaften des Silberdimers und des Festkörpers angepaßt. Clusteridentifikation und -klassifizierung im Fluß zerstäubter Teilchen sind in [Wu92a] und [Wu96b] detailliert beschrieben. Der Abbruch der Berechnung einer Stoßkaskaden-Trajektorie, die durch den Primärteilcheneinschlag hervorgerufen wird, erfolgt, wenn entweder die Gesamtenergie aller Atome im Modellkristall unter Null gefallen oder ein vorher gewähltes Zeitlimit von meist 3 ps erreicht ist. Nach dem Abbruch werden die zerstäubten Atome analysiert und festgestellt, welche sich zu Ansammlungen mit negativer Gesamtenergie E_{tot} zusammengefunden haben. Die Bedingung $E_{tot} < 0$

schließt zwar eine selbständige Zerlegung des Clusters in *n* einzelne Atome aus, dennoch ist eine Fragmentierung eines *n*-Clusters bei hinreichend hoher innerer Energie möglich:

$$X_n \rightarrow X_{n-m} + X_m$$

Instabile Cluster mit inneren Energien über der Dissoziationsschwelle werden durch weitere MD-Simulation untersucht, bis nur noch stabile Fragmente vorliegen [Wu96b]. Diese stabilen Cluster sowie die bereits direkt als stabil emittierten repräsentieren den Anteil im Fluß zerstäubter Teilchen, der auch experimentell ermittelt werden kann, da die Teilchendetektion erst typischerweise einige Mikrosekunden nach deren Emission stattfindet. In den Simulationsrechnungen [Li01] treffen Ag_m-Projektile mit $m = 1, 2, 3$ unter senkrechtem Einfall auf eine (111) orientierte Silberoberfläche. Um die in den Kapiteln 8.3 und 9 gezeigten Daten aus MD-Simulationen zu gewinnen, hat das Primärteilchen entweder eine kinetische Energie von 5 keV oder 6 keV oder aber es handelt sich um ein polyatomares *m*-Teilchen-Projektil mit einer Energie von 2 keV pro Atom im Beschußcluster. Im Falle von Dimer- und Trimerbeschuß werden die Orientierungen der Projektile relativ zur Kristalloberfläche variiert, um das im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Experiment möglichst realistisch zu beschreiben.

3 Nicht-Linearität im Zerstäubungsprozeß

Bei Messungen der Zerstäubungsausbeute von Silber, Silizium und Gold unter hochenergetischem Beschuß (bis zu 520 keV) mit Cl^+, Se^+ und Te^+ bzw. deren zweiatomigen homonuklearen Molekülen bei gleicher Geschwindigkeit stellen H. H. Andersen und H. L. Bay nicht-lineare Effekte fest [An73], [An74], [An75], d.h. die Zerstäubungsausbeute pro Beschußatom unter Molekülbeschuß ist deutlich größer als die unter atomarem Beschuß. Sie folgern daraus, daß die Überlappung der durch die einzelnen Atome ausgelösten Stoßkaskaden bei molekularem Beschuß zu einem Anwachsen der Energiedichte in der Kaskade führt und damit die überlineare Erhöhung der Zerstäubungsausbeute bewirkt.

S. S. Johar und D. A. Thompson bestätigen nicht-lineare Effekte, indem sie Silber, Gold und Platin mit atomaren, zwei- und dreiatomigen Molekülionen bestehend aus Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut in einem Energiebereich von 10 - 250 keV beschießen [Jo79], [Th79], [Th80], [Th81]. Aus ihren Beobachtungen schließen auch sie, daß ein Übergang von der linearen Stoßkaskade in den „Spike“-Bereich stattfindet, sobald Moleküle als Primärionen gewählt werden. Tabelle 3-1 zeigt eine Zusammenstellung der Zerstäubungsausbeuten von Silber unter Beschuß mit ver-

schiedenen Projektilen sowie die relative Erhöhung der Ausbeuten unter polyatomarem Beschuß.

Tabelle 3-1: Zerstäubungsausbeuten von Silber unter verschiedenen Beschußbedingungen ([a)] Daten aus [Jo79] , [b)] Daten aus [An73])

Ion	Beschußenergie [keV]	Zerstäubungsausbeute $\overline{Y}$	$\overline{Y}/\left(\overline{Y}_{atomares\ Projektil} \cdot n\right)$
P [a)]	30	10	1
P_2 [a)]	60	22	1,1
Cl [b)]	30	14	1
Cl_2 [b)]	60	30,5	1,1
As [a)]	45	18	1
As_2 [a)]	90	54	1,5
As_3 [a)]	135	180	3,3
Se [b)]	100	33	1
Se_2 [b)]	200	96	1,5
Sb [a)]	15	18	1
Sb_2 [a)]	30	101	2,8
Sb_3 [a)]	45	301	5,6
Sb [a)]	30	25	1
Sb_2 [a)]	60	128	2,6
Sb_3 [a)]	90	808	10,8
Te [b)]	207	48,5	1
Te_2 [b)]	414	164	1,7
Bi [a)]	30	46	1
Bi_2 [a)]	60	365	4
Bi [a)]	45	64	1
Bi_2 [a)]	90	518	4

H. H. Andersen et al. finden besonders deutlich ausgeprägte nicht-lineare Effekte bei der Zerstäubung von Gold unter Beschuß mit Au_1-Au_5 in einem breiten Projektilenergiebereich von 20 keV/Atom bis hin zu 5 MeV/Atom [An98]. Für Au_5-

Clusterbeschuß ergibt sich eine Zerstäubungsausbeute von 3000 Teilchen pro Beschußcluster bei 150 keV/Atom, während sie unter Au_1-Beschuß mit der gleichen Primärteilchengeschwindigkeit bei nur 55 liegt.

Über eine nicht-lineare Erhöhung der *Sekundärionenemission* von Phenylalanin unter Au_m^+-Clusterbeschuß ($1 \leq m \leq 3$) im MeV-Bereich wird in [Bo94] berichtet. In einem späteren Experiment [Ba96] wird beim Beschuß von CsI mit Au_m-Clustern ebenfalls eine Erhöhung der Sekundärionenausbeute festgestellt. Die nicht-linearen Effekte in der Zerstäubung von $(CsI)_nI^-$-Clustern wachsen beim Wechsel von Au_1 zu Au_4 als Projektil mit *n* stark an. Bei der Zerstäubung von $(C_5O_2NH_{11})_nH^+$-Clustern wird zwar eine Erhöhung der Sekundärionenausbeute beim Beschuß mit C_{10} (0,42 MeV/Atom) zu C_{10} (2,02 MeV/Atom) und nochmals bei C_{60} (0,336 MeV/Atom) als Projektile festgestellt. Diese ist allerdings für alle Clustergrößen etwa gleich.

Ch. Tomaschko et al. [To97] stellen beim Beschuß von CsI mit MeV C_m^+ (m = 1-12), Ag_m^+ (m = 1-7) und Au_m^+ (m = 1-5) bei konstanter Projektilgeschwindigkeit eine Erhöhung der Zerstäubungsausbeute von $(CsI)_nCs^+$-Clustern fest, wenn die Beschußclustergröße erhöht wird. Die relative Ausbeute von $(CsI)_nCs^+$ (n = 0, 1, 2) ändert sich hierbei jedoch nur gering.

Bei einer konstanten Energie von 4 keV beschießen H. Yamamoto et al. eine Siliziumoberfläche mit SF_5^+-, SF^+-, F^+- und Xe^+-Ionen [Ya98]. Sie finden für die zerstäubten Si_n^+-Cluster ($n \leq 8$) eine Potenzgesetzabhängigkeit gemäß Gl. (2.1). Für den Exponenten gilt $\delta(SF_5^+) < \delta(SF^+) < \delta(Xe^+) < \delta(F^+)$.

Ebenfalls im keV-Energiebereich beschießen S. Belykh et al. Tantal [Be00a], [Be97a] und Niob [Be00a] mit 6 keV/Atom Au_m^--Clustern (m = 1, 2, 3). Sie stellen eine nicht-lineare Erhöhung der Sekundärionenausbeute mit steigender Beschußclustergröße, sowie eine verstärkte Zunahme zerstäubter Ta_n^+- bzw. Nb_n^+-Clusterionen mit steigendem *n* fest (Bild 3-1). In dieser Abbildung ist in (a) das Sekundärionensignal in Abhängigkeit von der Clustergröße *n* dargestellt, Teilbild (b) zeigt den Quotienten dieser Signale, um die erhöhte Clusterausbeute mit der Projektilgröße aber auch die verstärkte Zunahme der Clusterbildung mit steigendem *n* zu verdeutlichen. Zu ähnlichen Resultaten gelangen sie beim Beschuß von Silizium mit 9 keV und 18 keV Au_m^--Clustern. Hier steigt die Clusterionenausbeute beim Wechsel von Atom zum Dimer als Projektil stärker als beim Wechsel von Au_2^-- zu Au_3^--Beschuß.

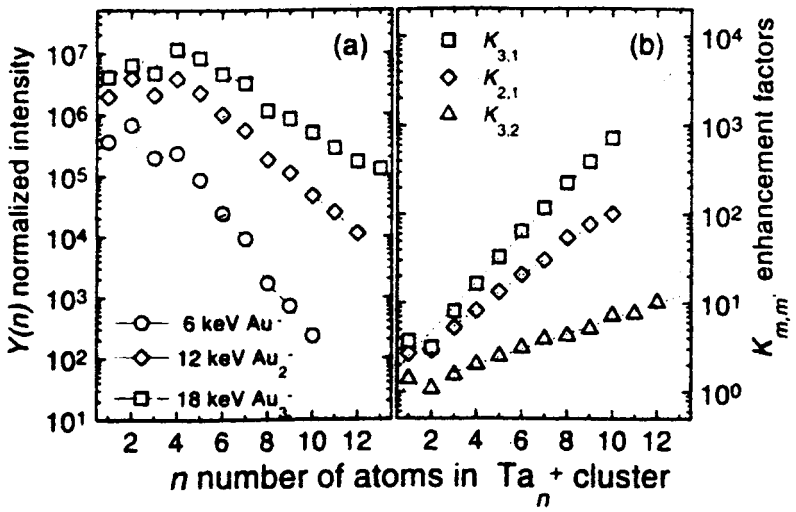

Bild 3-1: *(a) Massenverteilung zerstäubter Ta_n^+-Clusterionen unter Beschuß mit 6keV/Atom Au_m^--Primärteilchen (m = 1, 2, 3); (b) Verstärkungsfaktoren der Sekundärionen-Ausbeute (aus[Be98a])*

Bei allen bisher vorgestellten Messungen zur Clusterausbeute unter Clusterionenbeschuß bleibt die Frage unbeantwortet, ob die verstärkte Clusterionenbildung aus vermehrter Clusterbildung resultiert oder aber durch eine größere Ionisationswahrscheinlichkeit bei der Emission hervorgerufen wird. Dies kann nur mit der Untersuchung von zerstäubten *neutralen* Clustern geklärt werden.

Dazu existiert bislang nur eine im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichung [He00], in der Messungen an zerstäubten neutralen Ag_n-Clustern für $n \leq 4$ unter Ag_m^+-Beschuß (m = 1, 2, 3; 8 keV Beschußenergie) gezeigt sind. Beim Wechsel vom atomaren zum Dimerbeschuß kommt es zu einer deutlichen Erhöhung des Clusteranteils im Fluß zerstäubter Teilchen, der Übergang von Ag_2^+ zu Ag_3^+ als Projektil liefert praktisch keine weitere Erhöhung. Nicht-lineare Effekte in der Clusterzerstäubung sind damit aber *nicht* ausgeschlossen, da in diesem Experiment der Beschuß unter konstanter Energie pro Cluster und nicht bei konstanter Primärteilchengeschwindigkeit stattfindet.

Experiment

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Gesamtaufbau

Der zur Untersuchung der Clusterbildung von Silber unter polyatomarem Beschuß eingesetzte experimentelle Aufbau befindet sich in einer Ultrahochvakuumkammer und ist in Bild 4-1 gezeigt. Er gliedert sich in zwei wesentliche Teile, nämlich das Primärionensystem (Clusterionenquelle) und den Aufbau, mit dem die durch Clusterionenbeschuß zerstäubten Neutralteilchen nachgewiesen werden.

Die Primärteilchenerzeugung geschieht durch Laserablation, wobei ein kurzer Laserpuls auf ein Silbertarget (Ag-Target 1) trifft. Dabei entstehen neben Neutralteilchen (z.T. mehrfach) positiv geladene Atome wie auch Silbercluster, die durch das an der Probe liegende Potential von der Oberfläche weg beschleunigt und in einem linearen Flugzeit-Massenspektrometer in ihrer Masse selektiert werden. Mittels eines Ablenkplattenpaares ist es möglich auszuwählen, welche Primärteilchen die Clusterionenquelle verlassen und welche in ihrer Flugbahn abgelenkt werden. Da der Aufbau des Primärionensystems im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte, wird er in Kapitel 4.3 ausführlich beschrieben. Die so erzeugten massenselektierten Silberatom oder -clusterpulse treffen auf eine zweite Silberprobe (Ag-Target 2), an deren Oberfläche sie zur Teilchenzerstäubung führen. Alternativ kann anstelle des Ag-Targets 2 zur Detektion ein Microchannelplate (MCP1) in die Flugbahn der Clusterionen gebracht werden. Zur Reinigung der Silberoberfläche kann Ag-Target 2 mit einer Edelgasionenkanone beschossen werden. Sowohl die Ar^+-Ionen der Ionenkanone als auch die Primärteilchen aus der Clusterionenquelle fallen unter 45° zur Oberfläche ein.

Die unter verschiedenen Beschußbedingungen (Primärbeschußclustergröße und -energie werden variiert) an Ag-Target 2 zerstäubten Neutralteilchen sind der eigentliche Gegenstand der Untersuchungen. Sie werden von einem gepulsten Laser-

strahl, der in geringem Abstand parallel zur Oberfläche geführt ist, ionisiert. Die nachionisierten Teilchen werden durch das an der Probe liegende Potential von der Oberfläche weg beschleunigt, durchfliegen das Flugzeit-Massenspektrometer (**t**ime **o**f **f**light, TOF-MS) vom Reflektron-Typ und gelangen nach Passieren des Reflektors auf ein Microchannelplate (MCP2), an welchem sie in der zeitliche Folge ihres Eintreffens Strompulse auslösen, die an einem Speicheroszilloskop registriert werden. Weil die Teilchen alle durch dieselben Spannungen beschleunigt bzw. verzögert werden, treffen die leichteren Teilchen aufgrund ihrer höheren Geschwindigkeit vor den schwereren an MCP2 ein. Die Steuerung der Messung und die Speicherung der Meßdaten erfolgt mittels eines PC. Durch einen Timer werden der gepulste Ionenbeschuß, der Laserpuls und das Targetpotential angesteuert.

Die einzelnen Komponenten des Aufbaus sind im folgenden beschrieben, im Anschluß daran ihr zeitliches Zusammenspiel während des Meßablaufs.

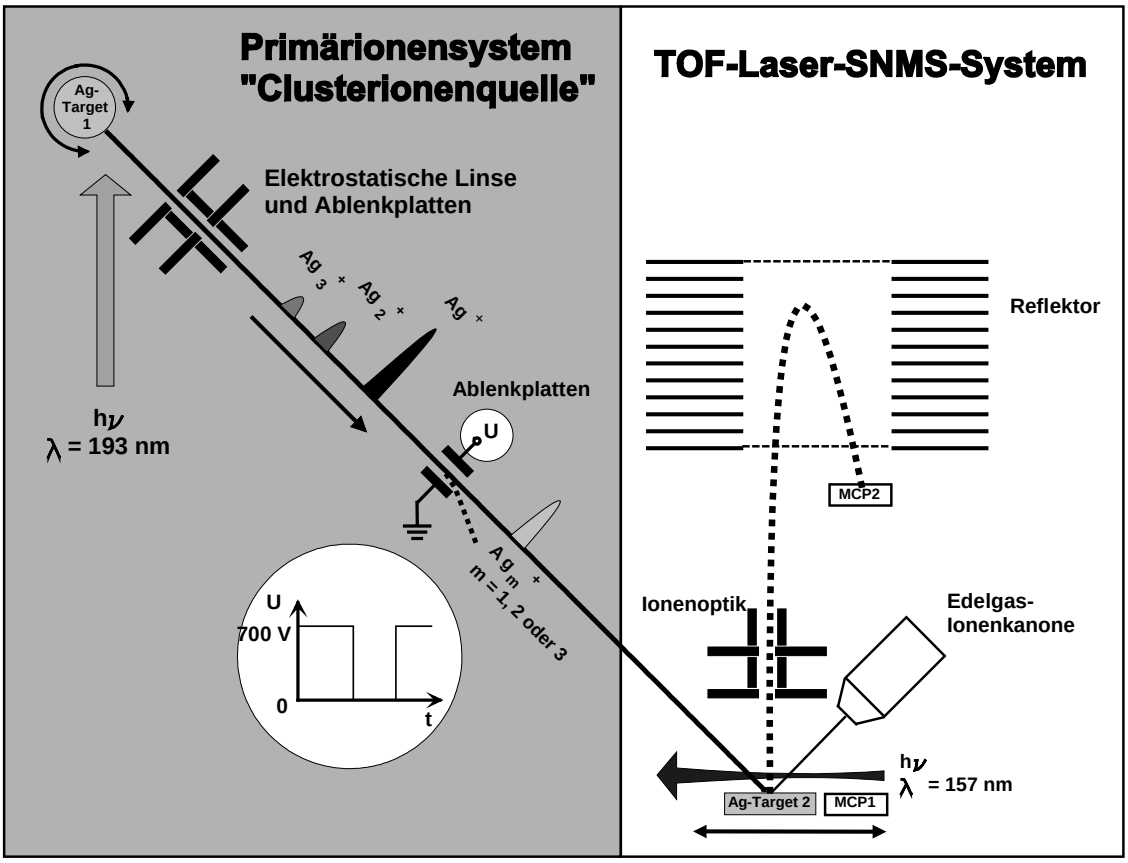

Bild 4-1: Gesamtaufbau

4.2 Vakuumsystem

Die Probenkammer besteht aus einem kugelförmigen Rezipienten (∅ = 20 cm), an dessen zum Mittelpunkt gerichteten Flanschen sich das Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer, der UV/VUV-Detektor, der xyzΦ-Target-Manipulator, die Ionenkanone, die Clusterionenquelle mit ihrem linearen Flugzeit-Massenspektrometer, das Ca_2F-Eintrittsfenster für die Laserstrahlung zur Nachionisation zerstäubter Teilchen und eine Turbomolekularpumpe befinden. Mit dieser (Leybold-Heraeus Turbovac 340 M, Saugvermögen 270 l/s) und einer Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus, Typ D16B) als Vorpumpe wird ein Enddruck von etwa $6 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht, der beim Betrieb der Edelgas-Ionenkanone wegen des Argon-Gaseinfalls auf ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar ansteigt, da die Ionenquelle in diesem Aufbau nicht differentiell gepumpt wird.

4.3 Clusterionenquelle

4.3.1 Clusterionenproduktion

Bestrahlt man eine Festkörperoberfläche mit intensivem Licht, so nehmen die Elektronen durch inverse Bremsstrahlung Energie aus dem Laser auf, transportieren die absorbierte Energie durch Wärmeleitung ins Materialinnere und übertragen sie auf das Gitter. Bei hinreichend hohen Intensitäten führt dieser Prozeß zum Verdampfen von Material von der Oberfläche. In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte über Experimente zur photoneninduzierten Desorption an Halbleitermaterialien [Bl85], [OK86], [Re86], [Fü79], [Fü81], [Mc87] und Metallen [Dr91], [Re86], [Mc87], [Bu88], [Mo87], [Mo88] ,[Go88], [Gi98], bei denen Clusterbildung beobachtet wird. Die Laserdesorption dient in der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Primärteilchenquelle zur Produktion der geladenen Silberatome und -cluster. Der Aufwand zur Clusterherstellung ist gering, denn es muß lediglich die intensive Strahlung eines Lasers auf die Oberfläche gebracht werden.

Die Strahlung liefert ein kommerziell erhältlicher Excimerlaser (GAM-Laser, Modell EX50F/1000), der bei einer Pulslänge von ca. 10 ns mit ArF als laseraktiver Substanz UV-Licht der Wellenlänge 193 nm emittiert. Das Funktionsprinzip eines Excimerlasers ist in Kap. 4.6 erläutert. Das Lasergas setzt sich bei einem Druck von 2050 torr aus 0,18% F_2, 5,8% Ar, 1% He, Rest Ne zusammen. Bei einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer konstant gehaltenen Entladungsspannung von 14 kV emittiert der Laser Licht mit einer Pulsenergie von etwa 2 mJ, die Gaslebensdauer beträgt 2 Tage. Beide Werte liegen deutlich unter der Spezifikation von 12 mJ bzw.

mindestens 5 Tagen. Dies ist auf eine zunächst fehlerhafte Gasmischung zurückzuführen, nach der Behebung dieses Problems entsprechen die Leistungsdaten des Lasers der Spezifikation; die in dieser Arbeit gezeigten Messungen sind allerdings mit geringer Laserpulsenergie durchgeführt. Die Puls-zu-Puls-Schwankung liegt stets unter 10%, der Strahlquerschnitt hat die Abmessungen 5 mm x 3 mm.

Eine stabförmige Silberprobe (Durchmesser 1 cm, Länge ca. 7 cm), die sich in schraubenförmiger Bewegung dreht, damit die Ablation ihre Oberfläche gleichmäßig abträgt, wird mit einer Intensität in der Größenordnung $4 \cdot 10^7$ W/cm^2 bestrahlt (siehe Bild 4-2). Das Target samt rotationssymmetrischer Targetelektrode liegen auf dem Potential, das der kinetischen Energie, die die Primärteilchen haben sollen, entspricht. Die positiv geladenen Teilchen werden im elektrischen Feld zur Extraktionselektrode hin beschleunigt und aufgrund der Elektrodengeometrie in ihrer Bewegungsrichtung leicht fokussiert. Zwei Ablenkplattenpaare und eine elektrostatische Einzellinse sind für die Strahlführung und -fokussierung vorgesehen. In der SIMION-Simulation der Teilchenflugbahn (Bild 4-2) erweist sich ein Verhältnis von Linse- zu Targetspannung von $U_{Linse}/U_{Target} = 0{,}66$ als zweckmäßig zur Ausbildung eines nahezu parallelen Teilchenstrahles, während im Experiment ein Verhältnis von etwa 0,5 zu den höchsten Teilchensignalen an MCP1 führt. Nachdem die Teilchen die in Bild 4-2 gezeigte Ionenoptik der Clusterionenquelle als *ein* Teilchenpuls verlassen haben, gelangen sie in ein feldfreies Flugrohr. Auf dieser Flugstrecke findet die Massenseparation statt, weil bei gleicher kinetischer Energie leichte Teilchen eine höhere Geschwindigkeit haben als schwere. Deshalb passieren nach ca. 90 cm Flugstrecke *mehrere* in ihrer Masse sortierte Teilchenpulse die Ablenkplatten zur Teilchenselektion (Bild 4-1). Hier wird durch gepulstes Anlegen bzw. Nichtanlegen einer Ablenkspannung erreicht, daß Teilchen, die sich zur Zeit des angelegten Ablenkpotentials zwischen den 1 mm langen im Abstand von 3 mm zueinander angebrachten Kondensatorplatten befinden, die Clusterionenquelle nicht verlassen können, weil sie von ihrer Flugbahn abgelenkt werden. Die nicht abgelenkten Teilchen treffen auf eine zweite Silberprobe (Ag-Target 2) oder werden an einem Microchannelplate (MCP1), das an die Stelle von Ag-Target 2 gebracht werden kann, nachgewiesen.

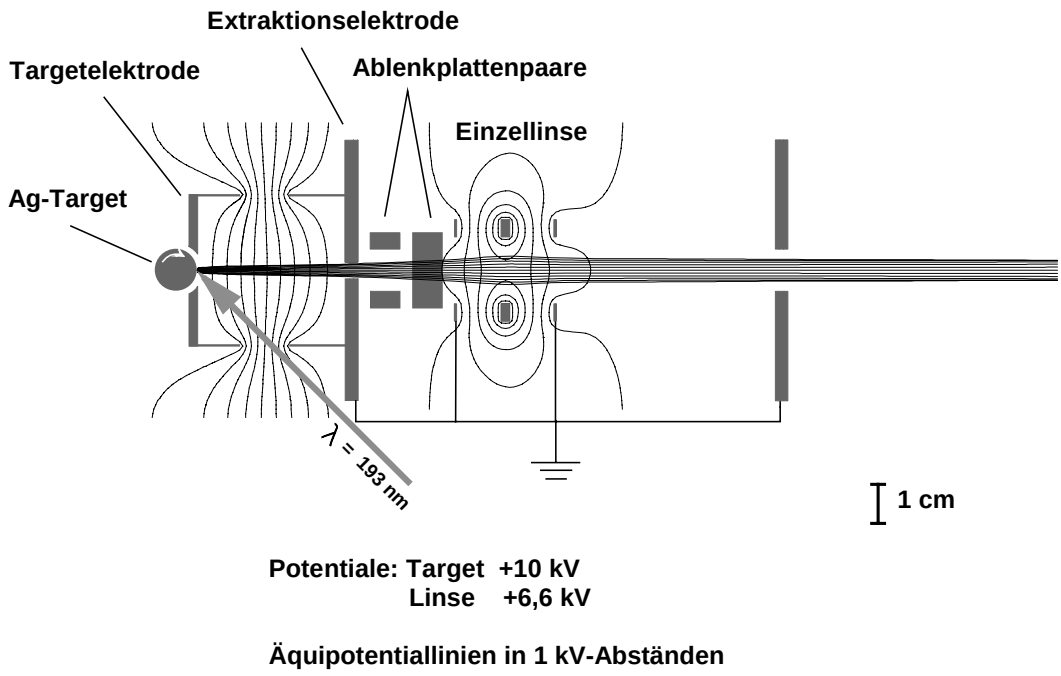

Bild 4-2: Ionenoptik der Clusterionenquelle

In Bild 4-3 ist in maßstäblicher Darstellung gezeigt, wie einfach geladene Teilchen, die die Ionenoptik verlassen haben, im Falle a) ohne Ablenkung Ag-Target 2 erreichen bzw. wie in b) eine Ablenkspannung von 700 V an einer Ablenkkondensatorplatte Teilchen mit einer kinetischen Energie von 10 keV genügend stark ablenkt, so daß sie nicht auf Ag-Target 2 gelangen. Im Experiment liegt üblicherweise zum Zeitpunkt der Teilchentransmission eine von 0 V verschiedene Spannung an, da die Ablenkplatten zusätzlich auch zur Strahlführung der Target 2 erreichenden Primärbeschußteilchen genutzt wird.

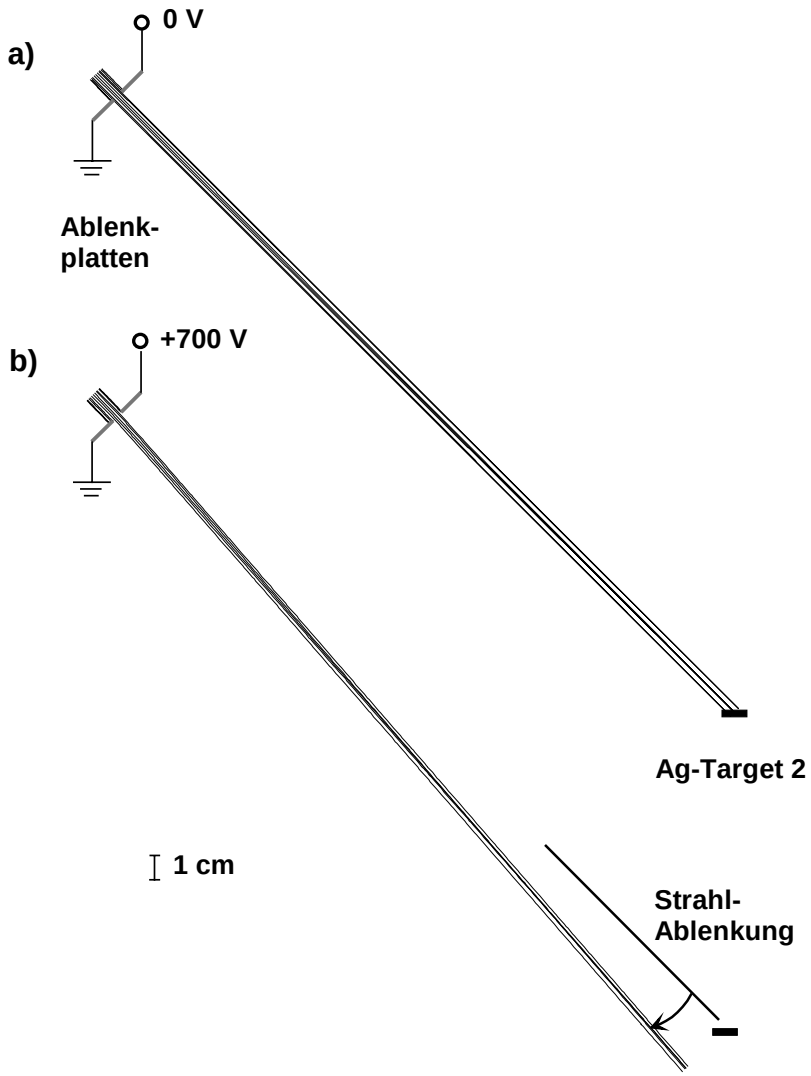

Bild 4-3: Funktionsweise der Ablenkplatten zur Selektion der Primärbeschuß-teilchen

4.3.2 Nachweis der ablatierten Clusterionen

Die ablatierten, in ihrer Masse selektierten Clusterionen können an MCP1, das anstelle von Ag-Target 2 in die Teilchenflugbahn gebracht werden kann, nachgewiesen werden. Bild 4-4 zeigt die Beschaltung dieses zweistufigen Microchannelplates in Chevron-Anordnung. Beim Auftreffen auf die Oberseite des MCP lösen die Teilchen Sekundärelektronen aus, die in den mikroskopisch kleinen Kanälen zu einer Sekundärelektronenlawine führen, weil sich der Elektronenstrom durch das Auslösen neuer Elektronen und deren Beschleunigung im elektrischen Feld zwischen Ober- und Unterseite des MCP ständig verstärkt. Das Channelplate wird bei

einer Verstärkungsspannung von 1,6 kV betrieben. Weil der durch das MCP fließende Querstrom von etwa 3 µA am 33 MOhm-Widerstand einen Spannungsabfall von 100 V bewirkt, wird die aus der Microchannelplate-Unterseite austretende Sekundärelektronenlawine mit eben dieser Spannung auf die Auffängerplatte im Abstand von ca. 3 mm zum MCP beschleunigt. Die Strompulse auf den Auffänger werden mit einem Speicheroszilloskop gemessen. Das resultierende Flugzeit-Massenspektrum wird auf der Festplatte eines PC (80486) gespeichert.

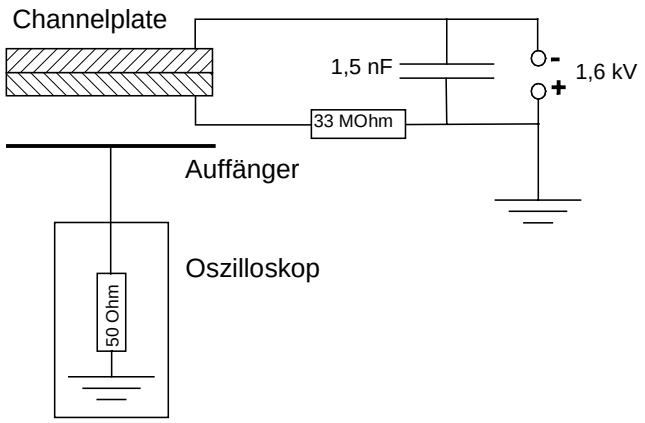

Bild 4-4: Beschaltung des Microchannelplate (MCP1) zum Nachweis der Primärbeschußteilchen

4.3.3 Clusterionen-Primärbeschußpulse

Die von der Clusterionenquelle gelieferten Silber-Primärbeschußpulse sind in Bild 4-5 für eine Teilchenenergie von 7 keV beispielhaft gezeigt. Die Teilchendetektion findet an MCP1 statt. Weil alle Teilchen vom gleichen Startpotential des Ag-Target 1 starten, haben sie die gleiche kinetische Energie. Für ihre Flugzeiten gilt damit der Zusammenhang mit der Teilchenmasse $t_i \propto \sqrt{m_i}$. Bei Kenntnis der Flugstrecke vom Entstehungsort der Teilchen auf Ag-Target 1 bis zu MCP1, deren Länge ca. 1,4 m beträgt, lassen sich die Flugzeitpeaks eindeutig identifizieren. Im Flugzeit-Massenspektrum a) ist an den Ablenkplatten keine Spannung zum Teilchenausblenden angelegt. Es sind deutlich die Flugzeit-Peaks von atomaren Silberionen bei 15 µs wie auch die von Dimer und Trimer bei 20,5 µs bzw. 25 µs zu sehen.

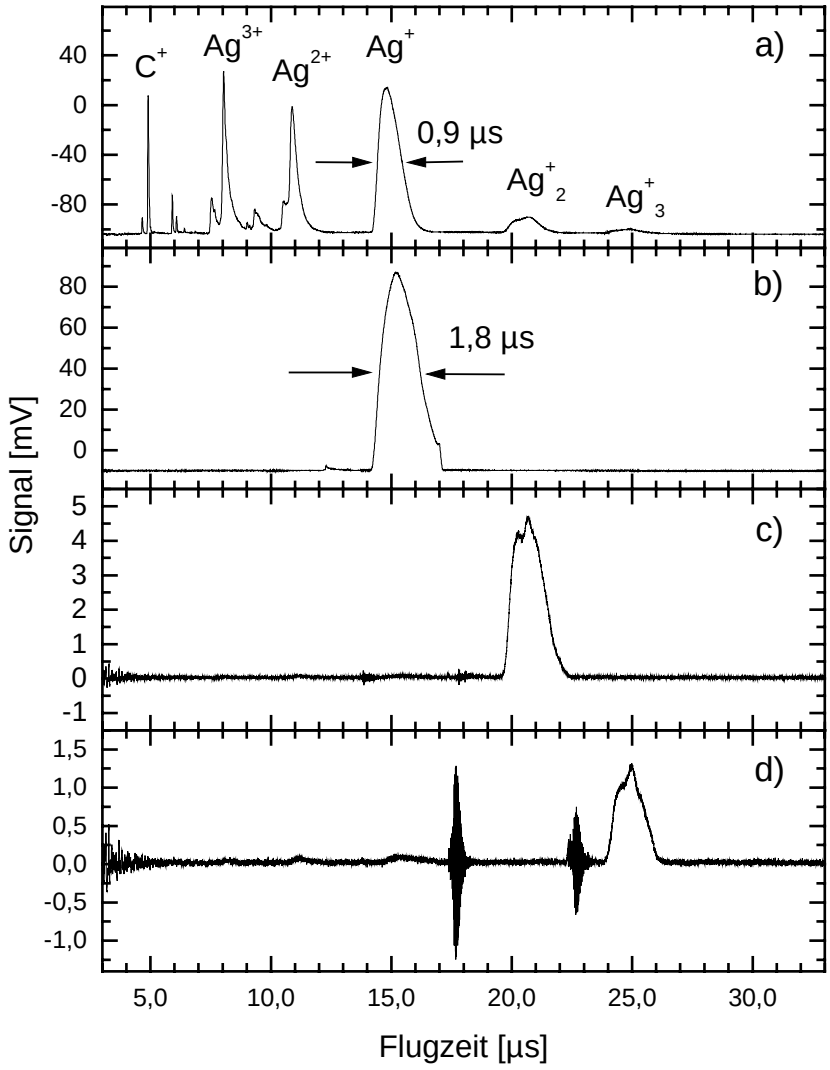

Bild 4-5: Beschußclustersignale, detektiert an Microchannelplate 1 (siehe Bild 4-1), Primärteilchenenergie 7 keV: a) alle ablatierten Teilchen gelangen auf MCP1, b) nur Atome, c) nur Dimere, d) nur Trimere passieren ohne Richtungsänderung das Ablenkplattenpaar und erreichen MCP1

Bei kürzeren Flugzeiten finden sich vor dem Ag^{+}-Signal weitere Peaks, die auf mehrfach ionisierte Ag^{k+}-Atome hindeuten sowie ein Peak, der sich einfach ionisiertem Kohlenstoff zuordnen läßt. Dieser resultiert vermutlich aus Restgas, das an der Silberoberfläche adsorbiert und dann ablatiert wird. Dabei fragmentieren ursprünglich größere Kohlenstoffketten in einzelne Atome. Dieser Mechanismus ist deshalb denkbar, weil durch die ständige Rotation des Ag-Targets mit jedem Laser-

puls der Bestrahlungsfleck auf der Oberfläche versetzt und damit eine nicht saubergeschossene Fläche getroffen wird.

Im folgenden spielen Flugzeitpeaks vor dem Ag^+-Signal keine Rolle, denn wie die Teilbilder b), c) und d) in Bild 4-5 zeigen, ist es möglich, sowohl Atome wie auch Dimere und Trimere als Primärbeschußcluster zu selektieren. Das in Teilbild d) bei etwa 17,5 µs und 22,5 µs auftretende Rauschen ist auf das Schalten der Spannung am Ablenkkondensator zurückzuführen. Zu dieser Zeit befinden sich die detektierten Trimere zwischen den Ablenkplatten, die zur Flugzeit 17,5 µs für die Dauer von 5 µs auf Durchlaß geschaltet sind. Dieses Störsignal ist in den Spektren b) und c) ebenfalls in entsprechendem Abstand vor Atom- bzw. Dimersignal vorhanden, jedoch aufgrund der aufgeweiteten Signal-Achse in der Abbildung nicht deutlich zu erkennen.

Die Peakbreite resultiert aus der kinetischen Energieverteilung der ablatierten Atome und Cluster. Für andere Metalle wurde in qualitativer Übereinstimmung bereits gefunden, daß die Flugzeit-Verteilungsbreite von mehrfach geladenen Atomen mit steigender Ladungszahl schmaler wird [Th00]. Auffällig ist der um ca. einen Faktor 2 verbreiterte Flugzeit-Peak des Ag-Atoms beim Übergang von Bild 4-5 a) zu b). Dieser Effekt wird durch die Erhöhung der Laserintensität erreicht. Möglichst breite Primärbeschußpulse sind, wie später in 5.1 gezeigt wird, für die Meßmethode von entscheidender Bedeutung.

Der vorgestellte Aufbau einer Clusterionenquelle liefert massenselektierte ionisierte Silberatome, -dimere und -trimere bis zu einer Beschußenergie von 21 keV. Die Beschußpulse haben (von Clustergröße und Primärenergie abhängig) eine Halbwertsbreite im µs-Bereich.

4.3.4 Intensitätsabhängigkeit der Laserablation

Der Laserpuls zur Ablation wird durch eine CaF_2-Linse (Brennweite 22,3 cm bei 193 nm) auf das Silbertarget fokussiert, wobei sich der Laserfokus etwa 2 cm über der Probe befindet. Dies führt zu einem Beschußfleck von ca. 0,2 mm^2. Bei einer Transmission des Lasereintrittsfensters von 70 %, einer Laserpulsdauer von 10 ns und einer Pulsenergie von ca. 1 mJ vor dem Eintrittsfenster erhält man als typische Laserintensität zur Clusterionenproduktion etwa 40 MW/cm^2. Bevor das Laserlicht die Linse erreicht, passiert es einen variablen Abschwächer, der aus zwei dielektrisch beschichteten Suprasil-Substraten besteht, die gegenläufig zueinander verkippt werden, um ein Versetzen des Laserstrahls durch Brechungseffekte zu verhindern (siehe Bild 4-6). Die Transmission der Beschichtung hängt vom Auftreffwinkel des Laserlichts ab und ist bei senkrechtem Einfall maximal.

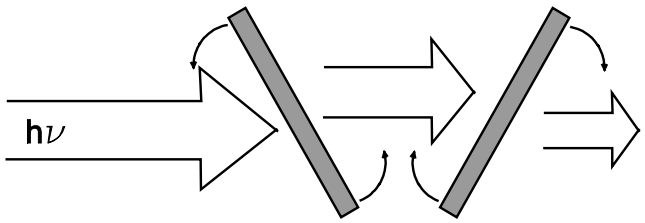

Bild 4-6: Variabler dielektrischer Abschwächer

In Bild 4-7 ist die Abhängigkeit der ablatierten und an MCP1 detektierten Clusterionen ($U_{Ag\text{-}Target1}$ = 15 kV, U_{MCP1} = 1,5 kV, Mittelung über 100 Pulse) von der eingestrahlten Laserintensität in halblogarithmischer Darstellung gezeigt. Die Laserablationssignale werden ermittelt, indem die Flugzeitspektren in Massenspektren konvertiert und über die entsprechenden Massenpeaks integriert werden. Die Umrechnung der Flugzeit- in Massenspektren ist nötig, da sich die Flugzeitpeaks bei Erhöhung der eingestrahlten Laserintensität nicht nur verbreitern, sondern sich auch die Position der Clusterionenpeaks zu längeren Flugzeiten verschiebt und deshalb im Flugzeit-Massenspektrum keine einheitlichen Integrationsgrenzen für alle bei verschiedenen Laserintensitäten aufgenommenen Spektren gefunden werden können. Die absoluten Signale in Bild a) zeigen für Atom-, Dimer- und Trimersignal einen Anstieg mit der Laserintensiät, die für die Cluster eine Sättigung zu erreichen scheint. Bild b), in dem die relative Clusterausbeute dargestellt ist, verdeutlicht, daß in der Nähe der Ablationsschwelle für Ionen das günstigste Cluster-zu-Atom-Verhältnis vorliegt. Die Clusterionenquelle wird deshalb für die Produktion von *Cluster*ionen bei einer Intensität von ca. 30 - 40 MW/cm^2 betrieben. Die angegebene Laserintensität ist mit einer Unsicherheit um einen Faktor 4 behaftet. Bei höherer

Intensität ist es nicht mehr möglich, alle Atome auszublenden, wenn man mit Dimer oder Trimer als Primärteilchen arbeiten will, weil insbesondere der Atom-Peak dann in seiner Breite stark zunimmt. Um die Zunahme der Peakbreite der ablatierten Atome auszunutzen, wird eine etwa verdoppelte Intensität zur Produktion von Ag^+-Atomen verwendet. Die Wichtigkeit möglichst breiter Primärpulse wird in Abschnitt 5.1 erläutert.

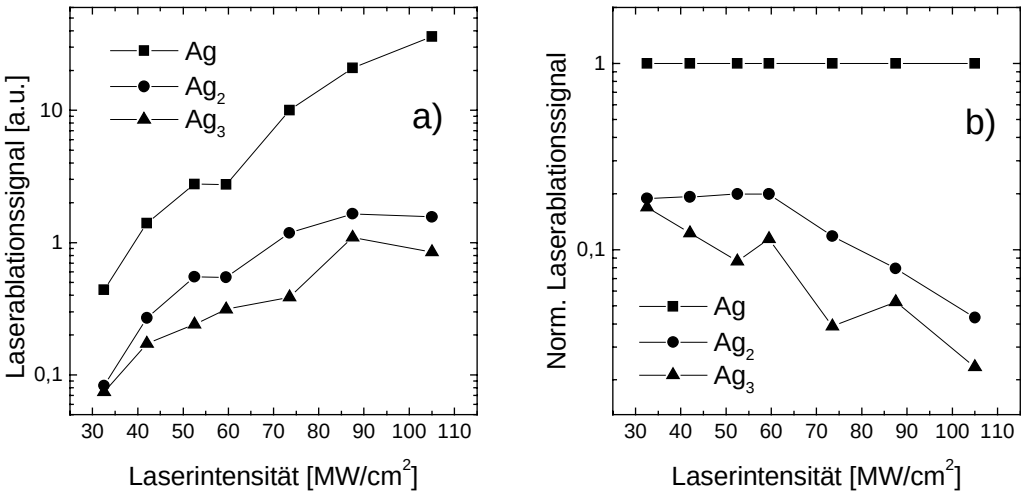

Bild 4-7: Laserintensitätsabhängigkeit der ablatierten Clusterionen (Beschußpulse des Excimerlasers EX50F/1000: λ = 193 nm, Pulsdauer 10 ns, Repetitionsrate 10 Hz); a) absolute Laserablationssignale, b) auf Atomsignal normierte Ablationssignale

In Bild 4-8 ist die relative Zunahme der Peakbreiten ablatierter einfach positiv geladener Ag-Atome und -Cluster gezeigt. Die Zunahme der Peakbreite mit der eingestrahlten Laserintensität ist für Atome deutlicher als für Dimere, für ablatierte Trimere ist sie am geringsten. Möglicherweise ist der Effekt der Peakverbreiterung und der bereits erwähnten Flugzeit-Verschiebung in Abhängigkeit von der Laserintensität in der kinetischen Energieverteilung der ablatierten Teilchen begründet, die vermutlich stark von der eingestrahlten Intensität abhängt.

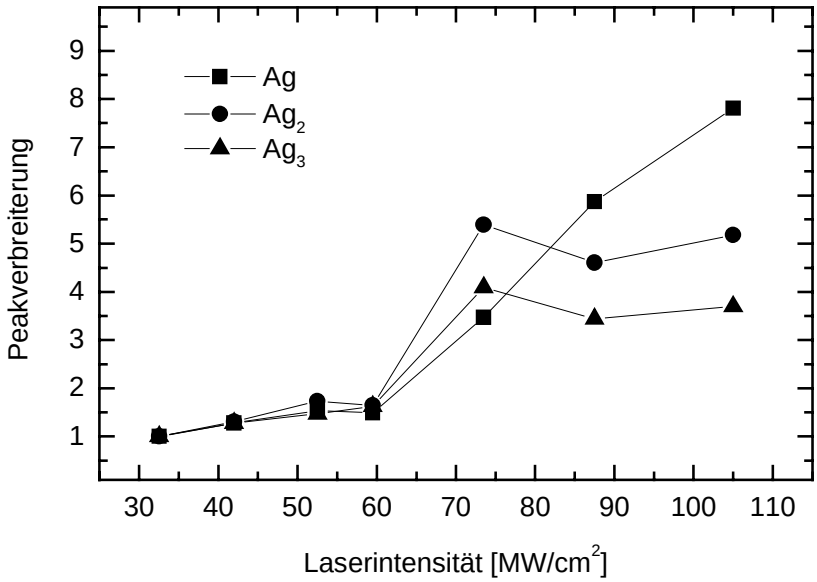

Bild 4-8: Änderung der Halbwertsbreite der Flugzeit-Peaks ablatierter Silberatome und -cluster in Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserintensität (λ = 193 nm, Pulsdauer 10 ns)

4.3.5 Entwicklungsstadien der Clusterionenquelle

Im Laufe der vorliegenden Arbeit durchläuft die Clusterionenquelle drei wesentliche Entwicklungsstadien mit dem Ziel, die Primärteilchenanzahl in den Beschußpulsen zu erhöhen. Die beiden Vorgängerversionen 1 und 2 des endgültigen Aufbaus unterscheiden sich von dem bereits beschriebenen (Version 3: Bild 4-1, Bild 4-2), bei dem die Clusterionenproduktion auf Laserablation beruht. In den beiden ersten Konzepten werden die (größtenteils neutralen) Cluster durch Primärionenbeschuß einer Silberoberfläche erzeugt und anschließend nachionisiert (Bild 4-9), der übrige Aufbau ist wie in Bild 4-1 gezeigt. In der ersten Entwicklungsstufe kommt eine als Prototyp gefertigte Ionenquelle (Leybold IQ100, Beschußenergie 5 keV, Primärteilchenstrom ca. 1 µA Xe^+, Strahldurchmesser ca. 1 mm), in der zweiten Version eine eigens für diesen Zweck in der Arbeitsgruppe von Prof. V. Cherepin in Kiew entwickelte Hochstrom-Ionenkanone (DUO Xe-2000 HC, Beschußenergie 12 keV, Primärteilchenstrom ca. 110 µA Xe^+, Strahldurchmesser ca. 1 mm) zum Einsatz. Im folgenden wird die Funktionsweise der Clusterionenquelle in den Versionen 1 und 2 geschildert.

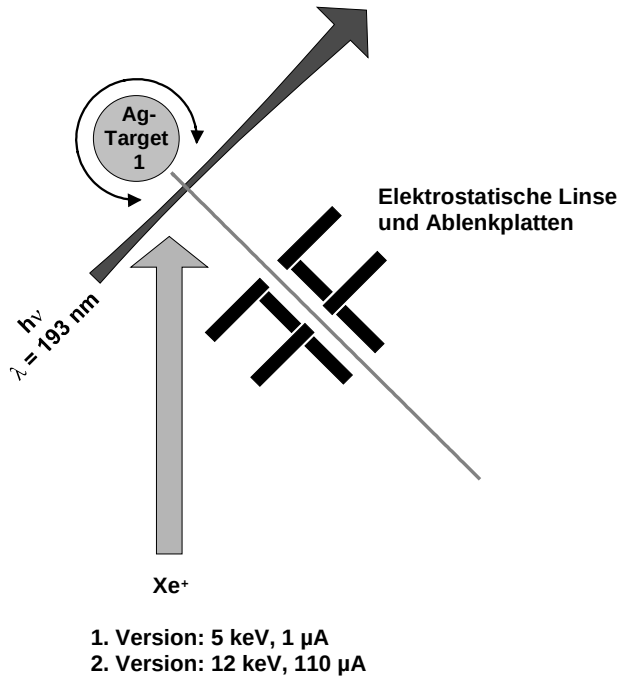

Bild 4-9: Schematischer Aufbau der Clusterionenquelle der ersten beiden Entwicklungsstadien im Unterschied zur dritten Version des Aufbaus in Bild 4-1

Zur Nachionisation der zerstäubten Atome und Cluster wird ein kommerziell erhältlicher Excimerlaser (Lambda Physik, EMG 150 EST) eingesetzt, der mit ArF als laseraktiver Substanz (Befüllung des Resonatorvolumens mit 350 mbar Argon, 1700 mbar Neon und 130 mbar 5% Fluor in Helium bei einem Restgasdruck von 30 mbar) Strahlung der Wellenlänge 193 nm emittiert. Der Strahl ist ~1 mm über dem Primärbeschußfleck fokussiert, womit sich bei einer in die Vakuumkammer eingestrahlten Laserpulsenergie von etwa 40 mJ (Puls-zu-Puls-Schwankung ca. 30%) bei einer Pulslänge von 15 ns und einem Strahlquerschnitt von ca. 0,16 mm^2 eine Intensität in der Größenordnung von 10^9 W/cm^2 ergibt. Dabei werden Atom und Dimer durch die Absorption zweier Photonen, alle größeren Cluster durch Ein-Photonabsorption ionisiert [Wu93c], [Wa95].

Im experimentellen Aufbau der Versionen 1 und 2 wird der Laser intern mit einer Repetitionsrate von 10 Hz getriggert und Streulicht des Laserpulses mittels einer Photodiode in einen Spannungspuls konvertiert, der wiederum den Zeitnullpunkt eines Delay- und Pulsgenerators (SRS, Modell DG535) festlegt, indem er diesen triggert. Mit dessen Ausgängen A und B wird ein schneller Hochspannungsschalter (Behlke HTS 301) angesteuert, der das Target1-Potential von 0 V auf die Hochspannung schaltet. Die Dauer des Targetpulses beträgt 2 µs. Das Schalten des Targetpotentials ist wichtig, weil bei ständig anliegender positiver Hochspannung die positiv geladenen Primärionen nur mit um das anliegende Potential verringerter

kinetischer Energie die Probenoberfläche erreichen oder sogar von ihr reflektiert werden. Außerdem ist die Position des Beschußflecks auf der Probe vom angelegten Potential abhängig. Der Primärbeschuß dauert kontinuierlich an.

Der Zeitpunkt des vom Laserpuls ausgelösten Triggers ist auch der Zeitnullpunkt der in Bild 4-10 gezeigten Flugzeit-Massenspektren von Version 1 (a) und Version 2 (b) der Clusterionenquelle. In beiden Spektren sind ionisierte Ag_m-Cluster bis zur Größe $m = 5$ erkennbar. Auffällig ist die deutlich höhere Flugzeit-Auflösung von $\frac{t}{\Delta t} \approx 300$ beim Beschuß mit 12 keV Xe^+ (Bild 4-10 b), die sogar die Auflösung der Isotope von Silberatom und -dimer zuläßt, gegenüber dem Beschuß mit 5 keV Xe^+ (Bild 4-10 a). Da die Nachionisations- und Nachweisbedingungen in beiden Fällen diesselben sind, bietet sich dafür als eine mögliche Erklärung an, daß die kinetische Energieverteilung zerstäubter Ag-Atome und -Cluster beim hochenergetischen Primärbeschuß schmaler ist als bei Verwendung der 5 keV-Projektile. Nicht isotopenaufgelöst ist jedoch der Xe-Flugzeitpeak in Bild 4-10 b. Die Begründung dafür ist, daß die Silberatome und -cluster im Nachionisationsvolumen des Lasers gebildet werden und damit aufgrund ihres eng begrenzten Startortes eine fest definierte potentielle Energie zwischen dann hochgeschaltetem Target und geerdeter Extraktionselektrode haben, während sich die aus der Primärionenkanone stammenden Xe^+-Ionen im gesamten Extraktionsgebiet aufhalten und deshalb Energien von 0 bis zum Targetpotential erhalten. Das Fehlen des Xe-Peaks in Bild 4-10 a) ist mit dem geringeren Primärteilchenstrom aus der Leybold-Ionenkanone im Vergleich zu b) zu erklären.

Der höhere Primärteilchenstrom ist auch mit einem erheblich größeren Gaseinfall in die Vakuumkammer verbunden. Bei einem Basisdruck im Repizienten von $8 \cdot 10^{-9}$ mbar ergibt sich ein Arbeitsdruck von 10^{-7} mbar beim Betrieb von Version 1 bzw. $2 \cdot 10^{-6}$ mbar für Version 2.

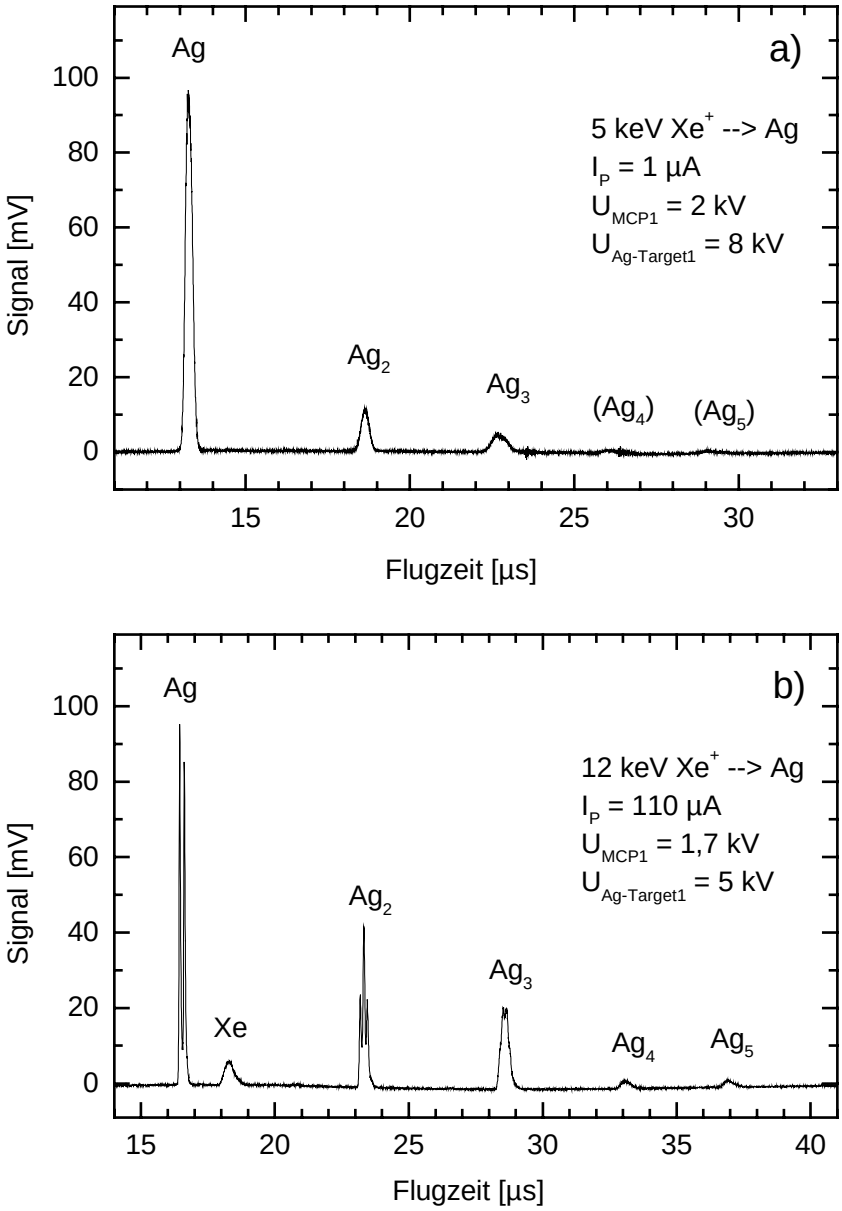

Bild 4-10: Beschußclustersignale von a) Version 1 und b) Version 2 der Clusterionenquelle

In Tabelle 4-1 sind die wesentlichen Merkmale der Clusterionenquelle aller drei Versionen, also beider Aufbauten (Version 1 und 2), die auf Primärionenbeschuß und Nachionisation zerstäubter Cluster basieren, wie auch des Laserablationsaufbaus (Version 3) zusammengestellt.

Die Größen Peakbreite und Flugzeit in Tabelle 4-1 werden direkt den entsprechenden Flugzeit-Massenspektren in Bild 4-5 und Bild 4-10 entnommen. Zur Berechnung des maximal fließenden Primärteilchenstromes wird die Peakhöhe, die als Spannung über einen 50 Ω-Widerstand am Oszilloskop abfällt, durch Anwenden des Ohmschen Gesetzes in einen Strom umgerechnet. Dies ist zunächst der aus der MCP-Unterseite austretende und auf die Auffängerplatte gelangende Elektronenstrom (Bild 4-4). Um daraus den auf die MCP-Oberseite auftreffenden Primärteilchenstrom zu ermitteln, ist die Kenntnis der MCP-Verstärkung nötig. Diese ist bereits von M. Wahl [Wu93c], [Wa95] für das hier eingesetzte Channelplate mit den Verstärkungsfaktoren $1{,}1 \cdot 10^6$ für Ag^+ und etwa $7{,}5 \cdot 10^5$ für Ag_n^+ -Cluster bei einer Verstärkungsspannung von 2 kV bestimmt. Diese MCP-Verstärkungsspannung liegt allerdings nur bei der Aufnahme des Spektrums der Version 1 an, für die Aufnahme der Flugzeitspektren zu den Versionen 2 und 3 wird eine kleinere Verstärkungsspannung von 1,7 kV bzw. 1,6 kV gewählt, um Channelplate-Sättigungseffekte zu vermeiden. Dem MCP-Datenblatt entnimmt man, daß die Signalverstärkung bei den niedrigeren Verstärkungsspannungen U_{MCP} etwa einen Faktor 100 geringer sind als bei U_{MCP} = 2 kV. Daher werden in der Auswertung der Flugzeit-Massenspektren der Versionen 2 und 3 Verstärkungsfaktoren von $1{,}1 \cdot 10^4$ für Ag^+ und $7{,}5 \cdot 10^3$ für Ag_n^+ -Cluster zugrundegelegt, wobei die Verwendung der gleichen Verstärkungswerte die Ströme und Teilchenanzahlen im Puls von Version 3 gegenüber Version 2 unterschätzt, weil U_{MCP} geringer und deshalb der Verstärkungsfaktor sicher kleiner ist.

Mit dem Übergang von Entwicklungsstufe 1 zu Version 2, d.h. Austausch der Ionenkanone, ist eine Erhöhung der maximalen Stromstärke wie auch der insgesamt zur Verfügung stehenden Primärteilchenanzahl um 2 Größenordnungen verbunden. Version 3 bietet gegenüber Version 2 zwar eher geringere maximale Ströme, aber einen erheblich länger andauernden Primärbeschuß, dessen Dauer für alle betrachteten Clustergrößen bei 1,5 µs liegt. Die Wichtigkeit dieser Eigenschaft in Bezug auf die Meßmethode wird in Abschnitt 5.1 erläutert. Aufgrund des in Version 1 und 2 verwendeten Lasers (EMG 150 EST) mit seinen starken Puls-zu-Puls-Leistungsschwankungen (~30%) sind die Ag_n-Clusterionensignale der Primärteilchenquelle erheblichen Schwankungen unterlegen. Im Gegensatz dazu liefert der Aufbau der letzten Entwicklungsstufe Teilchenpulse, deren Schwankungen deutlich unter 10% liegen.

Tabelle 4-1: Wesentliche Kenngrößen der Clusterionenquelle in ihren drei Entwicklungsstufen

Version 1 (8 keV an Target 1):

	Ag^+	Ag_2^+	Ag_3^+	Ag_4^+	Ag_5^+
Anzahl der Ionen im Puls	3500	1100	760	—	—
Maximaler Strom [nA]	2,1	0,5	0,2	—	—
Flugzeit [µs]	13,2	18,6	22,7	—	—
Peakbreite [ns]	240	280	550	—	—

Version 2 (5 keV an Target 1):

	Ag^+	Ag_2^+	Ag_3^+	Ag_4^+	Ag_5^+
Anzahl der Ionen im Puls	$140 \cdot 10^3$	$120 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$	$12 \cdot 10^3$	$12 \cdot 10^3$
Maximaler Strom [nA]	170	110	60	5	5
Flugzeit [µs]	16,5	23,3	28,6	33,1	36,9
Peakbreite [ns]	220	290	340	390	390

Version 3 (7 keV an Target 1):

	Ag^+	Ag_2^+	Ag_3^+	Ag_4^+	Ag_5^+
Anzahl der Ionen im Puls	$2 \cdot 10^6$	$110 \cdot 10^3$	$30 \cdot 10^3$	—	—
Maximaler Strom [nA]	180	12	3	—	—
Flugzeit [µs]	15,3	20,6	24,9	—	—
Peakbreite [ns]	1700	1500	1500	—	—

4.4 Edelgas-Ionenkanone

Die Edelgas-Ionenkanone (Perkin Elmer, Modell 04-303) wird mit Argon als Arbeitsgas betrieben. Der Ionenstrom beträgt etwa 4 µA, die Beschußenergie 5 keV (bei einem eingestellten Emissionsstrom von 25 mA und einem Druck von $8 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Plasmakammer der Ionenkanone). Der Ionenstrahl hat einen kreisförmigen Querschnitt, der beim Einfall unter 45° als Ellipse mit einer Beschußfleckgröße von 1,4 mm^2 auf der Probenoberfläche erscheint [He96]. Es ergibt sich somit eine Beschußstromdichte von ungefähr $2 \cdot 10^{15} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2\text{s}}$.

4.5 Target

Die polykristalline Silberprobe (Ag-Target 2) mit einer Reinheit von 99,95% wird vor dem Einbau in die Apparatur 15 Minuten im Ultraschallbad mit Iso-Propanol gereinigt. Vor jeder Messung erfolgt zur Reinigung der Oberfläche ein mehrere Sekunden dauernder Beschuß mit 5-keV-Argon-Ionen, der bei einem Strom von etwa 4 µA und einer Beschußfleckgröße von ca. 1,4 mm^2 zu einer Fluenz von mindestens $5 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm^2 führt. Diese entspricht etwa 5 Monolagen-Äquivalenten, so daß bei einer Zerstäubungsausbeute von $\bar{Y} \approx 8$ [Be81] mindestens 40 Monolagen abgetragen werden.

4.6 VUV-Lasersystem

Zur Photoionisation der von der zu untersuchenden Oberfläche zerstäubten Teilchen wird die vakuumultraviolette (VUV) Strahlung eines kommerziell erhältlichen Excimerlasers (Lambda Physik, LPX 120i) benutzt. Der Laserstrahl wird durch eine Spülbox geführt, die bei der Verwendung der VUV-Strahlung von Stickstoff durchflutet ist. In dieser Plexiglasbox befinden sich die optischen Komponenten zur Strahlabschwächung und -fokussierung.

Im Rahmen einer Aufrüstung mit „Nova Tube™“ wurde der verwendete Excimerlaser nachträglich vom Hersteller mit optimierten Elektroden und verbessertem Vorionisationssystem ausgestattet, um den Elektrodenabbrand und damit die Verunreinigungen im Lasergas zu minimieren. Daher ist es möglich, ihn nicht nur mit KrF und ArF als laseraktiven Substanzen bei den Wellenlängen 248 nm bzw. 193 nm zu betreiben, sondern die Emission vakuumultravioletter Strahlung der Wellenlänge 157 nm durch eine Befüllung mit Fluor und Helium ohne Verwendung

eines externen Gasreinigers zu erreichen. Die Laserpulsenergie beträgt für die Emission bei 157 nm bis zu 12 mJ.

Das Funktionsprinzip der Lasertätigkeit ist für KrF, ArF und F_2 gleich: durch das Zuführen von Energie mittels einer Hochspannungsentladung entstehen elektronisch angeregte Dimere (je nach Laserbefüllung ArF^*, KrF^* oder F_2^*), die im Grundzustand praktisch sofort dissoziieren. Damit ist die für Lasertätigkeit notwendige Besetzungsinversion der angeregten Zustände gegeben. Die Zugabe von Neon oder Helium ist notwendig, damit die bei der Bildung des Dimers aus Ionen überschüssige Energie in Form von Stössen abgegeben werden kann. Folgende Gleichungen zeigen die beiden Möglichkeiten, wie ein Excimer (**exci**ted di**mer**) entstehen kann:

$$R^+ + X^- + M \rightarrow RX^* + M$$

$$R^* + X_2 \rightarrow RX^* + X$$

mit R und X als Edelgas- bzw. Halogenatom und M als Stoßpartner. Hat der Laserübergang

$$RX^* + \gamma \rightarrow R + X + 2\gamma$$

stattgefunden, können Edelgas und Halogen erneut Excimere bilden.

Als Resonatorspiegel werden MgF_2-Fenster benutzt, wobei das Auskoppelfenster eine Reflektivität von ca. 8 % besitzt und der Endspiegel durch eine Aluminium-Beschichtung realisiert ist. Die Pulsdauer der emittierten Strahlung beträgt etwa 20 ns. In allen durchgeführten Experimenten wird eine Repetitionsrate von 10 Hz gewählt. Die Laserbefüllung für die Emission einer Wellenlänge von 157 nm setzt sich aus 110 mbar eines 5% Fluor in Helium Gemisches und 3690 mbar Helium zusammen. Die Entladungsspannung beim Laserbetrieb beträgt 26 kV.

Die vakuumultraviolette Strahlung wird vom Sauerstoff der Luft stark absorbiert, weshalb die mittlere freie Weglänge bei nur etwa 0,2 mm liegt [Wa95]. Da das Laserlicht zwischen Auskoppelfenster des Lasers und Einkoppelfenster des Repizienten eine Strecke von über 70 cm zurücklegen muß, ist offensichtlich, daß in Luft praktisch keine VUV-Strahlung den Rezipienten erreicht. Abhilfe schafft eine von D. Koch und M. Wahl konstruierte Plexiglasbox, die mit Stickstoff gespült werden kann.

Die Spülbox enthält eine optische Bank mit den zur Strahlabschwächung und -fokussierung nötigen Komponenten. Nach dem Verlassen des Resonators passiert der Laserstrahl zunächst eine Rechteckblende. Dahinter befindet sich ein variabler Abschwächer, der im wesentlichen aus MgF_2-Substraten hoher optischer Transmission und darauf aufgebrachten dielektrischen Schichten besteht, deren Durchlässigkeit vom Auftreffwinkel des Laserstrahls abhängt. Die beiden Substrate werden synchron gegenläufig zueinander gedreht, so daß der Laserstrahl beim Abschwä-

chen nicht durch Brechungseffekte in seiner Richtung verschoben wird. Der prinzipielle Aufbau des Abschwächers ist in Bild 4-6 gezeigt. Trifft der Laserstrahl senkrecht zur Oberfläche auf die Abschwächer (max. Transmission), dann absorbieren dielektrische Schichten und Substrate 52 % der Laserstrahlung. Vor dem CaF_2-Einkoppelfenster der UHV-Kammer (Transmission ~ 65 %) befindet sich eine CaF_2-Linse (∅ = 50 mm, Transmission ~85%) mit einer Brennweite von 20,9 cm bei 157 nm [He96].

4.7 Laserintensität zur Nachionisation

In allen Messungen dieser Arbeit ist der Laserstrahl in einer Höhe von 0,7 mm über der Probe geführt, wobei der Fokus 2,5 cm vor dem Wechselwirkungsvolumen mit den zerstäubten Teilchen liegt. Damit hat der Laserstrahlquerschnitt dort etwa die Abmessungen 0,58 mm senkrecht und 1,69 mm parallel zur Probenoberfläche [He96]. Mit einer Pulslänge von 20 ns und einer Pulsenergie von etwa 0,2 mJ ergibt sich eine Intensität zur Nachionisation der zerstäubten Teilchen von $4 \cdot 10^5$ W/cm^2. Damit befinden sich die Photoionisationssignale von Silberatomen und -clustern gerade noch außerhalb von Sättigungseffekten [Wa94], [Wa95], [Wu96a]. Die Wahl dieser Intensität zur Nachionisation bietet zwei Vorteile. Zum einen ist sie hinreichend gering, daß Fragmentierungseffekte an bereits ionisierten Clustern durch die Absorption eines weiteren Photons noch keine wesentliche Rolle spielen, zum anderen ist außerhalb der Sättigung des Photoionensignals die Ermittlung der relativen Clustervorkommen bei bekannten Photoionisationsquerschnitten möglich (siehe Abschnitt 6). Diese wurden bereits von M. Wahl [Wa94], [Wa95], [Wu96a] bestimmt. Mittels des UV/VUV-Detektors kann die Laserpulsenergie und damit die Intensität im Nachionisationsvolumen kontrolliert und konstant gehalten werden.

4.8 UV/VUV-Detektor

Die vom Laser emittierte Strahlung wird mit einem UV/VUV-Detektor nachgewiesen. Er wurde von D. Koch entwickelt und ist in [Ko94] beschrieben. Das Funktionsprinzip des Detektors beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Die aus einer Metallkathode ausgelösten Photoelektronen werden von einer als semitransparentes Gitter ausgebildeten Anode extrahiert und als Meßsignal mit einem Oszilloskop nachgewiesen. Dieser Detektor wurde später von M. Wahl um eine zweite baugleiche Stufe erweitert, bei der das von der ersten Kathode reflektierte Licht detektiert wird. Somit kann die Pulsenergie des Lasers über mehrere Größenordnungen er-

mittelt werden. Aufbau und Eigenschaften des zweistufigen UV/VUV-Detektors sind in [He96] beschrieben.

4.9 Flugzeitmassenspektrometer

Die Ionisation der von der Probenoberfläche zerstäubten neutralen Teilchen erfolgt mittels eines gepulsten Lasers. Weil wegen des gepulsten Betriebs der Entstehungszeitraum für die Ionen eng begrenzt ist, kann man sich die Vorteile eines Flugzeit-Massenspektrometers (TOF-MS, **T**ime **O**f **F**light **M**ass **S**pectrometer) zunutze machen. Bild 4-11 zeigt den schematischen Aufbau des TOF-MS.

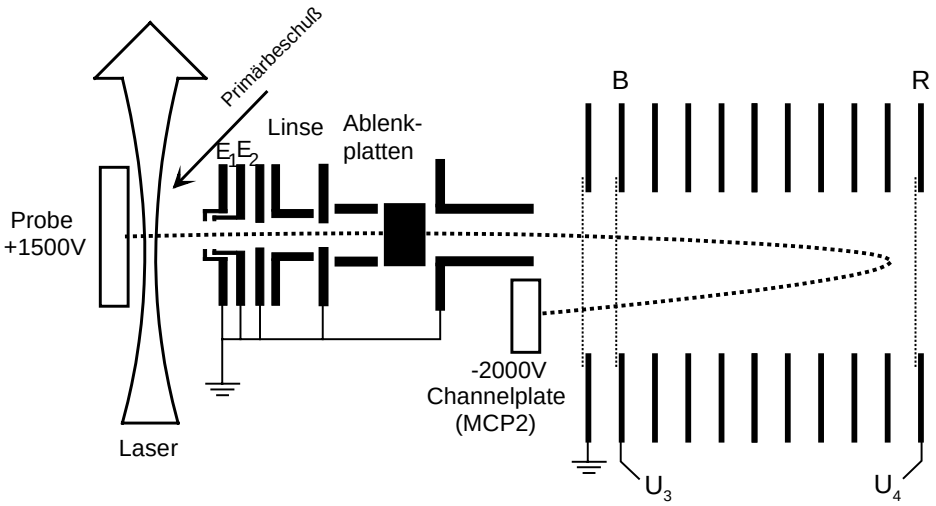

Bild 4-11: Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer

Die im Laserfokus gebildeten Ionen werden durch das elektrische Feld zwischen Probenoberfläche und Extraktionsblende E_1 (Abstand Targetoberfläche – Extraktionsblende etwa 1 cm) in die feldfreie Driftstrecke hinein beschleunigt. Da die Extraktionsblende geerdet ist und sich die Probe zur Beschleunigung der nachionisierten Teilchen auf einem Potential von +1600 V befindet, haben die Teilchen im Ionisierungsvolumen, dessen Zentrum etwa 0,7 mm über der Probenoberfläche liegt, ein Startpotential von ca. 1450 V. Eine Ionenlinse und zwei Ablenkplattenpaare dienen zur Optimierung der Strahlführung. Nachdem die Ionen die Driftstrecke passiert haben, treten sie in den elektrostatischen Reflektor ein, der aus einem Stapel Metallringen besteht, um ein möglichst homogenes elektrisches Feld zwischen Bremsgitter B (mit Potential U_3 = 500 V) und Reflektorgitter R (mit Po-

tential U_4 = 1460 V) zu erreichen. Nach ihrer Reflexion werden die Ionen auf das Microchannelplate beschleunigt, das auf einem Potential von -2 kV liegt. Da alle Teilchen die gleichen elektrischen Felder durchlaufen und somit die gleiche kinetische Energie haben, kommen sie aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen m_i zu verschiedenen Zeiten am Detektor an und werden so getrennt.

Dabei gilt für ihre Flugzeit $t_i \propto \sqrt{m_i}$.

Dieser Idealfall liegt allerdings im Experiment nicht vor. Das Massenauflösungsvermögen des TOF-MS ist im wesentlichen durch zweierlei begrenzt. Zum einen hat der ionisierende Laserstrahl eine räumliche Ausdehnung in vertikaler Richtung (senkrecht zur Probenoberfläche), die dazu führt, daß nicht alle Ionen vom gleichen Ort starten und somit verschiedene Startpotentiale haben, zum anderen haben die zerstäubten Neutralteilchen schon eine gewisse Verteilung ihrer Anfangsenergie. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise eines Flugzeit-Massenspektrometers findet man in [Wa91]. Der Einfluß des Startortes und der kinetischen Energie der Teilchen vor der Beschleunigung im elektrischen Feld auf die Flugzeit ist in [He96] untersucht.

4.10 Nachweis zerstäubter Teilchen

Nachdem die von der Oberfläche zerstäubten und vom Laser nachionisierten Teilchen den Weg durch das Massenspektrometer zurückgelegt haben, gelangen sie auf das zweistufige Channelplate in Chevron-Anordnung. Auf dieses treffen sie mit einer Energie, die sich zusammensetzt aus der kinetischen Energie, bedingt durch die Targetspannung (etwa 1450 eV Teilchenenergie, weil die Ionisierung etwas oberhalb der Probenoberfläche stattfindet, die auf 1600 V liegt) und die Verstärkungsspannung der Channelplates von 2 kV. Beim Auftreffen lösen die zu detektierenden Teilchen zum einen aufgrund ihrer potentiellen (Ionisations-) Energie und zum anderen aufgrund ihrer kinetischen Energie Sekundärelektronen aus, die im Microchannelplate zu einer Sekundärelektronenlawine führen. Der Elektronenstrom verstärkt sich durch das Auslösen neuer Elektronen und deren Beschleunigung ständig. Er wird nach dem Durchqueren des Channelplates auf eine Auffangplatte aus Edelstahl in 1 mm Abstand zu dem Channelplate geleitet (Bild 4-12). Bei den eingesetzten Microchannelplates handelt es sich um „Extented Dynamic Range“-Channelplates, deren Verstärkung mit ca. $8 \cdot 10^7$ bei einer Verstärkungsspannung von 2 kV angegeben ist, tatsächlich ist ihre Verstärkung in der in Bild 4-12 gezeigten Beschaltung etwas geringer, da zwischen Channelplate und Auffänger eine Spannung von etwa 140 V abfällt, weil der durch das Microchannelplate fließende

Strom von 140 µA an dem in Bild 4-12 eingezeichneten 1 MΩ-Widerstand gerade diesen Spannungsabfall bewirkt. Somit ist die tatsächliche Verstärkungsspannung am MCP nur 1860 V. Der Strompuls wird über einen 10 nF-Hochspannungs-Kondensator zum Speicheroszilloskop hin ausgekoppelt. Durch die Verwendung dieses Auskoppel-Kondensators ist es möglich, die gesamte Anordnung auf ein beliebiges Potential zu legen. Somit kann man z.B. negative statt positive Ionen oder auch Elektronen nachweisen. Zwischen der Signalauskoppelschaltung und dem Speicheroszilloskop befindet sich ein 1:10-Verstärker (Phillips Scientific, Modell 6950), zur Detektion kleiner Teilchensignale außerdem noch ein Diskriminator zur Einzelteilchenzählung, der einem vom Channelplate kommenden Einzelpuls einen etwa 10 ns breiten Spannungspuls der Höhe 3 V zuordnet. Da der 1:10-Verstärker im Laufe der Messungen schadhaft wurde, sind die Messungen beim Beschuß mit 2, 4 und 6 keV Primärteilchenenergie ohne den Verstärker durchgeführt. Die vom Speicheroszilloskop (LeCroy 9450) detektierten Daten werden in digitalisierter Form an einen Meßrechner (80486) übermittelt, der die aufgenommenen Spektren dauerhaft speichert.

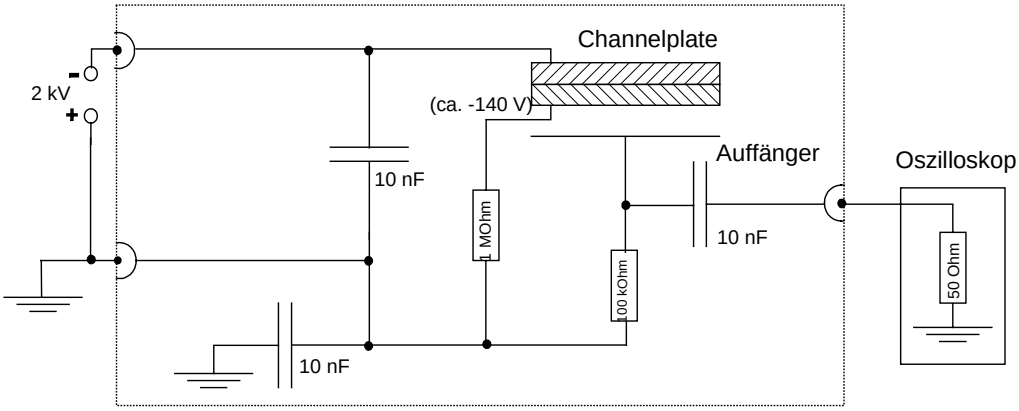

Bild 4-12: Beschaltung des Microchannelplate (MCP2) zum Nachweis zerstäubter Teilchen

5 Meßablauf

5.1 Zeitlicher Ablauf der Messung

Der zeitliche Ablauf der Aufnahme eines Massenspektrums wird von einem digitalen Zeitgeber (Stanford Research Systems DG 535) gesteuert. Das Gerät besitzt sowohl einen Triggerausgang T_0 mit einstellbarer Frequenz als auch vier weitere Ausgänge, welche mit einer Zeitauflösung von 10^{-12} s relativ zueinander programmiert werden können.

Am Beginn jedes Meßzyklus‘ steht, wie in Bild 5-1 gezeigt, ein Laserpuls des Excimerlasers EX50F/1000, der an der Oberfläche von Ag-Target 1 der Clusterionenquelle Teilchen ablatiert. Der von seinem eigenen Triggergenerator angesteuerte Laser gibt gleichzeitig mit dem Lichtpuls ein TTL-Signal aus, das als Zeitnullpunkt T_0 für den gesamten Meßablauf den digitalen Zeitgeber triggert. Die Flugzeit t_{FP} der Primärteilchen auf MCP1 hängt von ihrer Masse und kinetischen Energie, also dem Potential an Ag-Target 1 ab. Wird statt des Detektors MCP1 das Ag-Target 2 in den Primärteilchenstrahl gebracht, werden von der Probenoberfläche Teilchen zerstäubt, die ein Laserpuls (Lambda Physik LPX 120i) nachionisiert. Gleichzeitig wird die Targetspannung an Ag-Target 2 vom Erdpotential auf +1600 V mittels eines schnellen HV-Schalters (Behlke HTS 31) hochgeschaltet, damit die nachionisierten Teilchen in das TOF-MS extrahiert werden. Die Targetspannung liegt für 2 µs an, dann sind alle nachionisierten Teilchen ins TOF-MS gelangt. Durch das Schalten des Targetpotentials ist gewährleistet, daß die Primärteilchen keine Ablenkung und keinen Energieverlust vor dem Auftreffen auf die dann noch auf Erdpotential liegende Oberfläche erleiden.

Für die Triggerausgänge des Zeitgebers werden z.B. folgende Einstellungen gewählt:

Triggerausgang	Angesteuerte Komponente	Einstellung
A, B	Behlke-Schalter zum Abschalten der Ablenkspannung am Ablenkkondensator der Primärteilchenquelle	$A = T_0 + 9{,}6\ \mu s$ $B = A + 4\ \mu s$
C	Extraktionsspannung an Target 2 anlegen	$C = T_0 + t_{FP} + k \cdot t_{HWB}$
D	Lasertrigger an LPX 120i	$D = C - 1{,}95\ \mu s$

Die hier gezeigten Einstellungen von A und B sind benutzt, um die in Bild 4-5 b) gezeigten atomaren Primärbeschußteilchen zu selektieren, indem der Ablenkkondensator für 4 µs auf Durchlaß geschaltet ist, wenn die Ag^+-Atome die Platten

passieren. Target 2 wird mit Triggerausgang C hochgeschaltet, sobald die Primärteilchen mit ihrer Flugzeit t_{FP} das Target erreichen. Diese Zeit wird mit MCP1 bestimmt und kann in Bild 4-5 abgelesen werden. Die Zeit zwischen Primärpuls und Ionisation der zerstäubten Teilchen wird mehrfach um die Primärpuls-Halbwertsbreite verlängert (k = 0, 1, 2, ...), die Erklärung dafür ist im folgenden gegeben. Damit der nachionisierende Laserpuls mit dem Targethochschalten ausgelöst wird, ist stets die für D angegebene Einstellung gewählt.

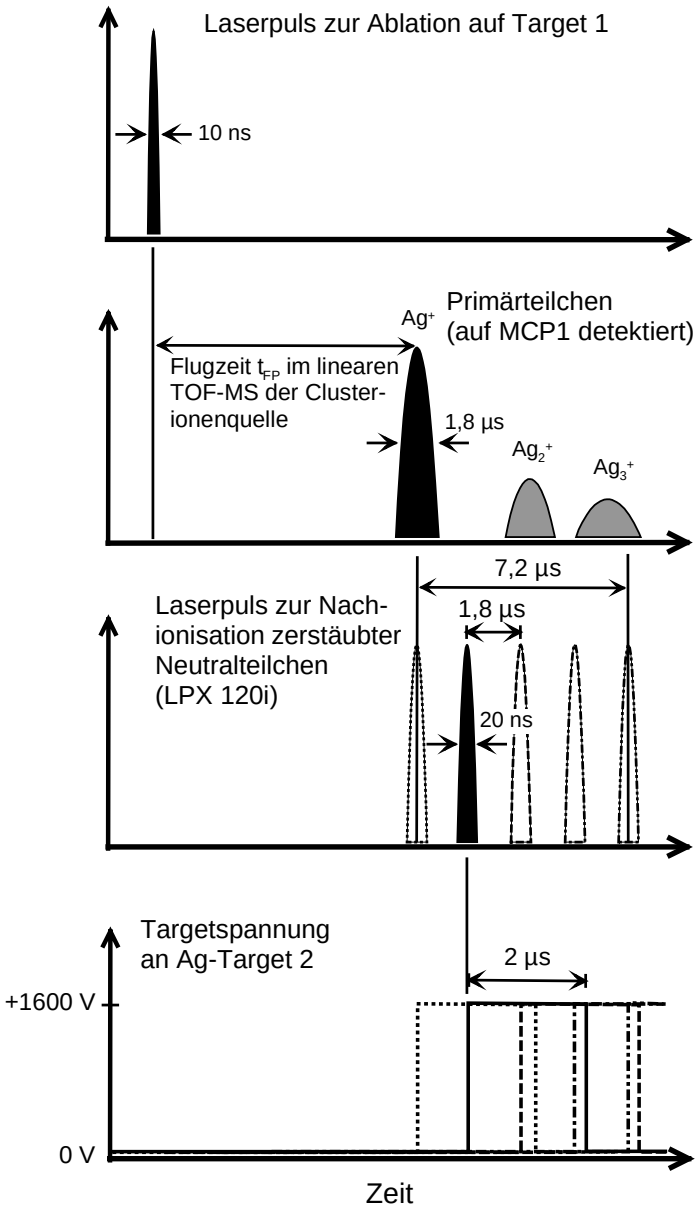

Bild 5-1: Schematische Darstellung der zeitlichen Abfolge des Meßablaufs für den Fall, daß als Primärteilchen Atome gewählt werden (Ag_2^+ und Ag_3^+ werden zwischen den Ablenkplatten von ihrer Flugbahn zu Target 2 bzw. MCP1 abgelenkt)

Die zerstäubten neutralen Atome und Cluster haben unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilungen [Wa95], wobei die Cluster mit zunehmender Größe im Mittel langsamer sind. Weil der Primärbeschuß gepulst ist, befinden sich im Ionisationsvolumen des Laserstrahls stets Teilchen aus einem Geschwindigkeits-Intervall, die ionisiert und nachgewiesen werden können. Bild 5-2 veranschaulicht dies.

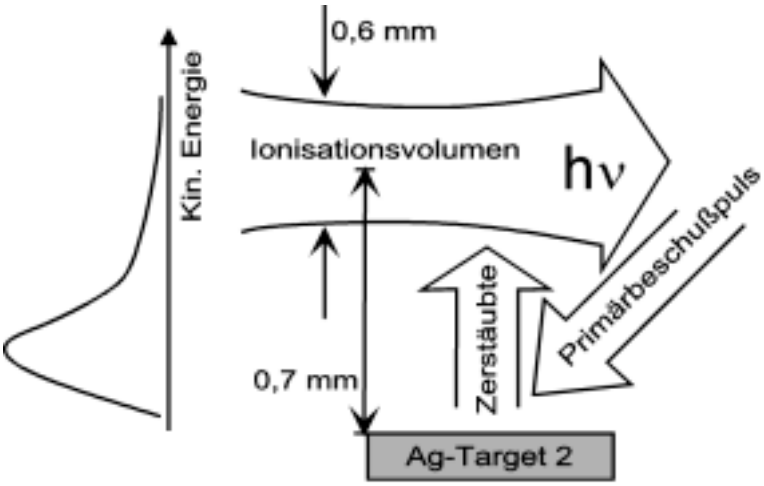

Bild 5-2: Schematische Darstellung der Meßgeometrie

Damit ein realistisches Bild der Clusterverteilung entsteht, muß über alle Geschwindigkeits-Intervalle, in denen sich Teilchen befinden, summiert werden. Dazu werden Massenspektren aufgenommen, bei denen der nachionisierende Laserpuls gegen den Primärteilchenpuls jeweils um dessen Halbwertsbreite mehr verzögert wird (Bild 5-1).

Somit ist es möglich, für jedes Geschwindigkeits-Intervall, aus dem sich Teilchen im Ionisationsvolumen befinden, ein Massenspektrum aufzunehmen. Weil die Verzögerung zwischen Primärpuls und nachionisierendem Laserpuls in Schritten der Primärbeschuß-Halbwertsbreite vergrößert wird, ist sichergestellt, daß die abgebildeten Geschwindigkeits-Intervalle aneinander anschließen. Um die Anzahl der Meßschritte zu reduzieren, wird im Falle von atomaren Primärteilchen die Laserintensität auf Ag-Target 1 so erhöht, daß möglichst breite Beschußpulse auf Ag-Target 2 treffen. Bild 5-3 illustriert die Verbreiterung des Ag^+-Peaks durch die Verdopplung der Laserintensität auf ca. 70 MW/cm^2.

Die in Bild 5-1 gezeigte Verschiebung des nachionisierenden Laserpulses relativ zur Eintreffzeit der Primärteilchen führt in der Summation aller Massenspektren zu einem Primärbeschuß, der in Bild 5-3d) gezeigt ist. Er kommt als Summe der um ihre Halbwertsbreite verschobenen Beschußpulse in c) zustande.

Eine resultierende effektive Primärbeschußdauer von 9 µs bedeutet, daß die langsamsten *n*-atomigen Cluster, die in dieser Zeit die 1 mm von der Oberfläche entfernte obere Grenze des Ionisationsvolumens Bild 5-2 erreichen, eine kinetische Energie von $n \cdot 4 \cdot 10^{-3}$ eV haben. Ag_9 sind die größten in dieser Arbeit ausgewerteten Cluster. Diese werden daher bis zu einer kinetischen Energie von etwa $4 \cdot 10^{-2}$ eV herab nachgewiesen.

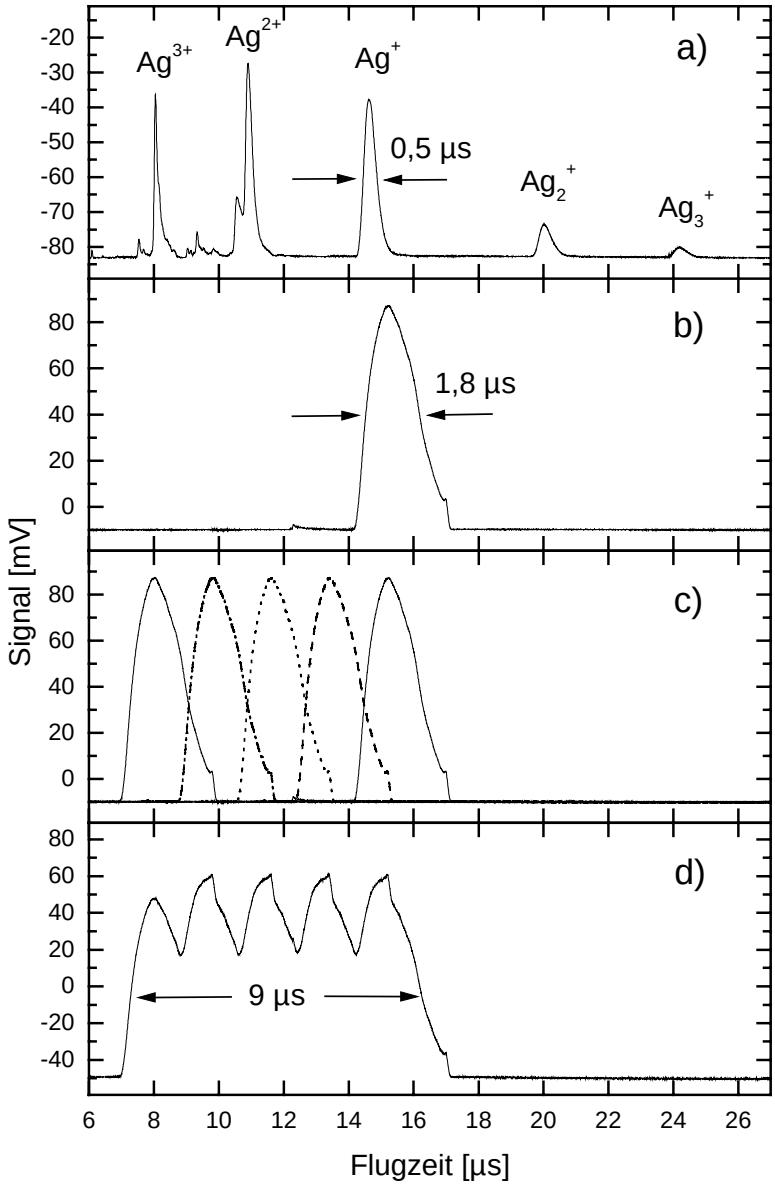

Bild 5-3: Primärbeschußpulse: durch mehrfache Verschiebung des 1,8 µs breiten 7 keV-Ag-Signals läßt sich ein Beschußpuls der Halbwertsbreite 9 µs imitieren

In Bild 5-4a sind die Peakintegrale der Massenpeaks zerstäubter Silberatome und -cluster in Abhängigkeit von der Zeit zwischen 1,8 µs breitem Primärbeschuß- und nachionisierendem Laserpuls in halblogarithmischer Darstellung gezeigt. Die höchsten Signale liegen bei immer größeren Laserpulsverzögerungen gegen den Primärteilchenpuls je größer die betrachtete Clustergröße. Dies entspricht den Erwartungen, denn größere Cluster haben eine geringere mittlere Geschwindigkeit [Wa94], [Wa95], weshalb sie erst später das Nachionisationsvolumen erreichen und damit erst bei längeren Flugzeiten zwischen Primär- und Laserpuls nachzuweisen sind. Bei einer Flugzeit von 7,2 µs sind die SNMS-Signale aller betrachteten Clustergrößen um etwa eine Größenordnung unter ihren Maximalwert gefallen.

Um zu überprüfen, daß eine weitere Verzögerung des Laserpulses gegen den Primärpuls keine signifikante Signalzunahme liefert, ist in Bild 5-4b der Anstieg der Signalsumme, also der aufsummierten Massenpeaks der einzelnen Spektren, in Abhängigkeit von der Verzögerung aufgetragen. Ist sie 0 µs, d.h. der nachionisierende Laser feuert, wenn der Primärteilchenpeak sein Maximum erreicht hat, können nur besonders schnelle Teilchen ionisiert und nachgewiesen werden, die dann bereits das Ionisationsvolumen erreicht haben. Schon ab einer Dauer von 5 µs zwischen Primär- und Laserpuls ist nur noch eine geringe Signalzunahme zu erkennen.

Diese Abhängigkeiten konnten für verschiedene Primärbeschußbedingen überprüft und qualitativ bestätigt werden.

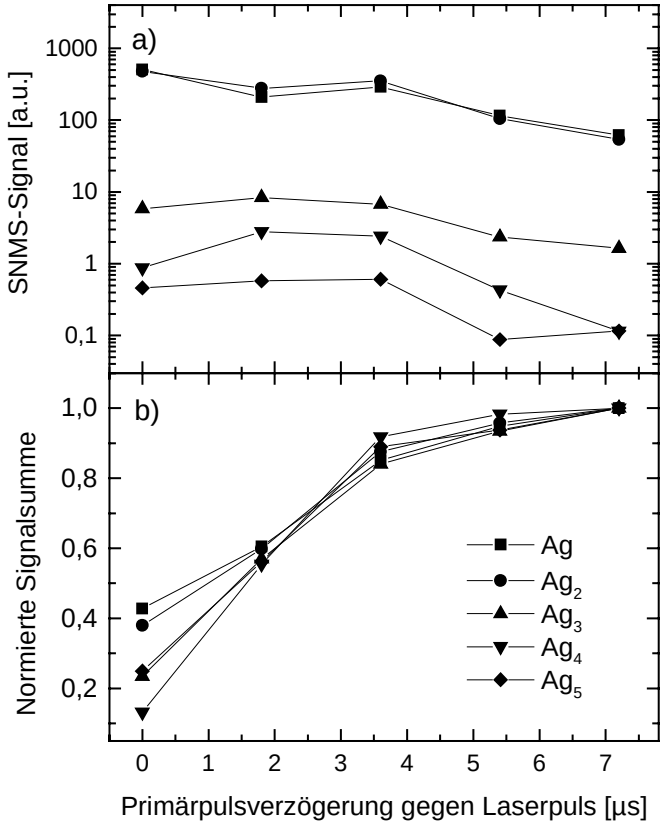

Bild 5-4: a) SNMS-Signal in Abhängigkeit von der Laserpulsverzögerung
b) Normierte SNMS-Signalsumme: Die Summation erfolgt über die integrierten Massepeaks der bis zur jeweiligen Laserpulsverzögerung detektierten Teilchen (Primärbeschuß: 7 keV-Ag^+, Primärpuls-Halbwertsbreite: 1,8 µs)

5.2 Meßmethode

Im folgenden sind die wesentlichen Eigenschaften der durchgeführten Messungen aufgelistet:

- Ag-Target 2 wird beim Eintreffen des nachionisierenden Laserpulses von Erdpotential auf +1600 V geschaltet, um die Teilchen ins Flugzeit-Massenspektrometer zu beschleunigen. Dabei werden als bereits geladen zerstäubte Atome und Cluster zusammen mit den neutral zerstäubten und nachionisierten gemessen und sind von diesen im Massenspektrum nicht zu unterscheiden. Allerdings wird überprüft, daß SIMS-Signale keine quantitative Auswirkung auf die Messung haben, weil im Sekundärionen-Massenspektrum keine signifikanten Massenpeaks zu erkennen sind.

- Jedes Massenspektrum wird über 1000 Primärbeschußpulse gemittelt.
- Von wesentlich größerer Bedeutung als SIMS-Signale sind Restgas-Massenpeaks. Dieser Untergrund wird gemessen, indem der für das Generieren der Primärteilchen zuständige Excimerlaserstrahl geblockt wird.
- Bei allen Meßreihen sind sämtliche Parameter, d.h. insbesondere die Laserintensität zur Nachionisation, konstant gehalten. Lediglich der Primärbeschuß wird in Clustergröße und Beschußenergie variiert.
- Anzahl und Abstand der Verzögerungs-Einstellungen für die Nachionisation (siehe Kap. 5.1) werden in Abhängigkeit von der Primärpulsbreite gewählt.
- Die Primärbeschußfleckgröße (und -form) ist nicht notwendig für alle Projektile gleich und experimentell nicht zugänglich. Als sehr grobe Abschätzung läßt sich in horizontaler Richtung die geometrische Abmessung vorbringen. Die maximal mögliche horizontale Ausdehnung ist durch den Abstand von 3 mm der Ablenkplatten, die die Primärteilchen passieren müssen, gegeben. Aus der SIMION-Teilchenflugbahnsimulation in Bild 4-3 läßt sich abschätzen, daß die vertikale Ausdehnung des Teilchenstrahls im Zentimeterbereich liegt. Wie gut der Teilchenstrahl mit der Ionenoptik zu kollimieren ist, hängt aber gewiß von der Emissionswinkel- und Energieverteilung der an Target 1 ablatierten Teilchen ab. Beide Verteilungen variieren vermutlich mit der Clustergröße.
- Zur Bestimmung der relativen Clusterausbeuten werden in der Auswertung die Teilchensignale, welche man durch Integration über die Massenpeaks erhält, durch die Photoabsorptionsquerschnitte (Abschnitt 6) der Teilchen dividiert. Die hierdurch erhaltenen Teilchendichten werden dann durch Multiplikation mit den mittleren Geschwindigkeiten in Teilchenflüsse umgerechnet. Photoabsorptionsquerschnitte und mittlere Geschwindigkeiten zerstäubter Silberatome und -cluster werden [Wa94] oder [Wa95] entnommen (siehe auch Kap. 6).
- Die zur Nachionisation der zerstäubten Silberatome und -cluster verwendete Strahlung bei 157 nm entspricht einer Photonenenergie von 7,9 eV. Somit reicht es zur Photoionisation aus, daß ein Neutralteilchen *ein* Photon absorbiert, weil die Ionisationsenergie für alle Silbercluster der untersuchten Größen stets kleiner als die Photonenenergie ist [Ja92].

6 Photoionisation

Von einer Festkörperoberfläche werden neutrale Atome und Cluster zerstäubt und anschließend aufgrund der Wechselwirkung mit ultravioletter Strahlung eines Lasers ionisiert oder fragmentiert. Zur Beschreibung von Ionisation oder Fragmentation der Cluster sollen für eine einfache theoretische Betrachtung nur die folgenden vier Prozesse eine Rolle spielen:

- Ionisation eines neutralen Clusters
- Fragmentation eines neutralen Clusters unter Entstehung mehrerer kleinerer neutraler Cluster
- Fragmentation eines bereits ionisierten Clusters durch die Absorption eines weiteren Photons
- Ionisation und Fragmentierung durch die Absorption eines Photons

Da es sich bei der letztgenannten „Dissoziativen Ionisation“ um einen Ein-Photonprozeß handelt, ist dieser Effekt nur dann sichtbar zu machen, wenn sich der entsprechende Wirkungsquerschnitt stark von dem für die Ionisation eines neutralen Clusters unterscheiden würde. Dieser Effekt sollte nicht an der Abhängigkeit der Photoionen-Signale von der Laserintensität zu erkennen sein, da die Absorptionsordnung von Fragmentation + Ionisation und Ionisation allein gleich ist (beides Ein-Photonprozesse).

Alle zerstäubten Neutralteilchen können durch die Absorption *eines* Photons ionisiert werden. Photodissoziationseffekte treten bei Verwendung der Ein-Photonionisation in erheblich geringerem Maße auf, als wenn mittels eines Mehr-Photonenprozesses ionisiert wird [Fr91a], [La89].

Die jeweiligen Raten für Ionisation und Fragmentation mit einem Photon sind proportional zum entsprechenden Wirkungsquerschnitt der betrachteten Clustergröße und zu der eingestrahlten Laserintensität:

$$R_{I,FN,FI,DI} = \frac{P_L}{h\nu}\sigma_{I,FN,FI,DI} \tag{6.1}$$

mit P_L: Laserleistungsdichte

$h\nu$: Photonenenergie

σ_I , $\sigma_{FN,}$, σ_{FI}, σ_{DI}: Wechselwirkungsquerschnitte für Ionisation und Fragmentation eines neutralen bzw. eines schon ionisierten Clusters sowie für Dissoziative Ionisation

In einer genäherten Beschreibung soll das zeitliche Laserprofil als rechteckförmig angesehen werden, d.h. während der Laserpulsdauer wird eine konstante Laserleistung (und damit auch -intensität) vorausgesetzt. Außerdem werden sämtliche Absorptionsprozesse höherer Ordnung in den folgenden Ratengleichungen zur Beschreibung der Teilchendichten von neutralen und positiv geladenen Clustern im Wechselwirkungsvolumen von Laserstrahl und zerstäubten Teilchen vernachlässigt.

$$\frac{d\rho_N}{dt} = -(R_I + R_{FN} + R_{DI})\rho_N(t) \tag{6.2}$$

$$\frac{d\rho_I}{dt} = R_I \rho_N(t) - R_{FI}\rho_I(t) + R_{DI,n+1}\rho_{N,n+1,}(t) \tag{6.3}$$

ρ_I , ρ_N, $\rho_{N,n+1}$: Dichten ionisierter bzw. neutraler *n*-Cluster und *(n+1)*-Cluster im Wechselwirkungsvolumen der Neutralteilchen mit dem Laser

Dabei gilt für zerstäubte Cluster i.a. $\rho_N(t) >> \rho_{N,n+1}(t)$. Daher ist $R_{DI,n+1} \cdot \rho_{N,n+1}(t)$ nur wichtig, falls $R_{DI,n+1} >> R_I$. Dies ist zwar nicht ausgeschlossen, aber unwahrscheinlich, weshalb $R_{DI,n+1} \cdot \rho_{N,n+1}(t)$ vernachlässigt wird.

Mit den Randbedingungen $\rho_N(0) = \rho_0$ und $\rho_I(0) = 0$ für diese Differentialgleichungen erhält man die Lösungen

$$\rho_N(t) = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{(\sigma_I + \sigma_{FN} + \sigma_{DI})t}{h\nu} P_L\right) \tag{6.4}$$

$$\rho_I(t) = \rho_0 \cdot \frac{\sigma_I}{\sigma_I + \sigma_{FN} + \sigma_{DI} - \sigma_{FI}} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{(\sigma_I + \sigma_{FN} + \sigma_{DI} - \sigma_{FI})t}{h\nu} P_L\right)\right] \times \exp\left(-\frac{\sigma_{FI} t}{h\nu} P_L\right) \tag{6.5}$$

Aus der Messung von „Sättigungskurven“ $S(P_L)$ für zerstäubte Silberatome und -cluster bei einer Wellenlänge von 157 nm können sowohl die Photoabsorptionsquerschnitte σ_A als auch die Querschnitte σ_{FI} ermittelt werden [Wa94], [Wa95].

$\sigma_A = \sigma_I + \sigma_{DI} + \sigma_{FN} - \sigma_{FI}$

$\Rightarrow \sigma_I = \sigma_A - \sigma_{DI} - \sigma_{FN} + \sigma_{FI}$

Aus der Messung der Laser-Sättigungskurven ist bekannt, daß

$\sigma_{FI} << \sigma_A$.

Nimmt man an, daß σ_{FN} und σ_{FI} von ähnlicher Größe sind, gelangt man zu

$\sigma_I \approx \sigma_A - \sigma_{DI}$

Die Größe von σ_{DI} für die Dissoziative Ionisation ist anhand von Sättigungskurven nicht zu identifizieren. Sie wird deshalb im folgenden vernachlässigt, obwohl damit die Interpretation der Meßsignale um einen Faktor $(\sigma_I + \sigma_{DI})/\sigma_I$ falsch sein kann, dessen Größenordnung nicht bekannt ist.

Für kleine Laserintensitäten außerhalb der Sättigung gilt also

$$\rho_I \approx \rho_0 \cdot \sigma_I \cdot \frac{P_L \cdot t}{h\nu} \tag{6.6}$$

Die Anzahl der nicht-fragmentierten ionisierten Cluster einer bestimmten Clustergröße, die im Wechselwirkungsvolumen ΔV während der Laserpulsdauer Δt entstehen und somit das für die Laserintensität P_L gemessene Signal $S(P_L)$ repräsentieren, ist gegeben durch

$$S(P_L) = \rho_I(\Delta t) \cdot \Delta V. \tag{6.7}$$

In der vorliegenden Arbeit werden zur Nachionisation stets Laserintensitäten im Bereich von $4 \cdot 10^5$ W/cm^2 eingesetzt. Damit befinden sich die Photoionisationssignale gerade noch außerhalb von Sättigungseffekten [Wu96a], [Wa94]. Somit ist $S(P_L)$ für kleine (und konstant gehaltene) P_L:

$$S(P_L) \propto \sigma_I \cdot \rho_0 \tag{6.8}$$

Um aus dem Meßsignal $S(P_L)$ die relative Neutralteilchendichte ρ_0 zu berechnen, ist also die Kenntnis des Photoionisationsquerschnitts σ_I nötig. Tabelle 6-1 zeigt die von M. Wahl ermittelten Werte.

Tabelle 6-1: Photoabsorptionsquerschnitte von Ag_n-Clustern bei 157 nm (aus [Wa94], [Wu95])

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
σ_A [10^{-17} cm^2]	1,4	5,5	12	10	10	26	20	14	15

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die mit dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Aufbau gewonnenen experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Als einziger experimenteller Parameter wird der Primärbeschuß in Projektilgröße (1 - 3 Atome) und -energie (2 - 21 keV) variiert.

Zunächst werden Silber-Clusterausbeuten unter Beschuß mit Ag_m-Clusterionen (m = 1, 2, 3) gezeigt, wenn die kinetische Energie der Beschußcluster 7, 14 oder 21 keV beträgt. Im Anschluß daran wird die Frage nach einer nicht-linearen Zunahme von Clustern bei der Zerstäubung von Silber unter Clusterionenbeschuß beantwortet, indem die Projektile mit konstanter Geschwindigkeit (7 keV/Atom im Beschußcluster) auf die Oberfläche treffen. Hier zeigt sich eine deutliche Abweichung zu den an zerstäubten geladenen Tantal-Clustern gemachten Beobachtungen [Be00a], [Be97a]. Für kleine Beschußenergien (2, 4, 6 keV) werden die experimentellen Befunde mit durch Molekulardynamik-Simulationen [Li01] ermittelten Ergebnissen verglichen. Anschließend wird die Entwicklung der Clusterbildung unter variiertem Primärbeschuß vor dem Hintergrund unterschiedlicher Zerstäubungsausbeuten beleuchtet. Zu diesem Zweck folgt dann die Entwicklung eines Modellmechanismus‘ zur Clusterbildung. Diesem Modell liegen ähnliche Annahmen zugrunde wie dem bereits in groben Zügen in Kapitel 2.2 beschriebenen „Multiple Collision Model“. Deshalb wird auch dieser Mechanismus in leicht modifizierter Form zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen herangezogen und mit den aus MD-Berechnungen [Li01] gewonnenen Daten verglichen.

7 Flugzeit-Massenspektrum

7.1 Zerstäubte Silbercluster

Die Konvertierung des an MCP2 aufgenommenen, am Speicheroszilloskop gemittelten und zum Meßrechner übertragenen Flugzeitspektrums in das entsprechende Massenspektrum erfolgt durch Anwenden der Beziehung $t \propto \sqrt{m}$. Bild 7-1 zeigt in halblogarithmischer Darstellung Massenspektren unter Clusterionenbeschuß (7 keV/Atom) zerstäubter neutraler Silbercluster, die mit VUV-Strahlung der Wellenlänge 157 nm bei einer Intensität von $4 \cdot 10^5$ W/cm^2 nachionisiert werden.

Atom- und Dimersignal sind in den Massenspektren deutlich höher als die Peaks der größeren Cluster, deren Signale mit steigender Clustergröße n immer kleiner werden. Bild 7-1a und Bild 7-1b zeigen aus zwei Teilen zusammengesetzte Massenspektren. Hier sind die relativ hohen Signale von Atom und kleineren Clustern durch direkte analoge Messung des aus dem Microchannelplate auf die Auffängerplatte fließenden Stromes (siehe Bild 4-12) gemessen. Die seltener vorkommenden größeren Cluster in Bild 7-1a) und b) sowie das Massenspektrum in c) kommen durch Einzelteilchenzählung zustande. Durch die Mittelung über viele solcher Einzelereignisse läßt sich das Massenspektrum gewinnen. Bei allen Messungen findet eine Mittelung über 1000 Laserpulse statt. Die Massenspektren haben für atomaren Beschuß im gesamten Bereich eine typische Massenauflösung von etwa $m/\Delta m \approx 330$, unter Clusterionenbeschuß ist die Massenauflösung deutlich höher und liegt für alle betrachteten Clustergrößen bei etwa 450. Die Verbreiterung der Clusterpeaks resultiert aus der Clusterbildung der beiden Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag, so daß ein *n*-Cluster sich aus *n*+1 Isotopen zusammensetzt.

Die tatsächlichen Clustervorkommen neutral zerstäubter Teilchen wird bei dieser Meßmethode stets unterschätzt. Dafür gibt es im wesentlichen folgende Gründe:

- Die Photofragmentation bei der Nachionisation kann den Clusteranteil dezimieren.
- Alle Atome und Cluster sind im Massenspektrometer denselben Potentialen ausgesetzt und treffen daher mit derselben kinetischen Energie auf das MCP. Langsamere, weil schwerere Cluster führen zu einer geringeren Elektronenausbeute am MCP. Daraus resultiert im Analogbetrieb der Teilchendetektion ein geringeres Meßsignal als für die schnelleren Atome und kleinen Cluster. Dies führt zu einer stärker werdenden Unterschätzung der relativen Clustervorkommen mit steigender Clustergröße [Tu74].

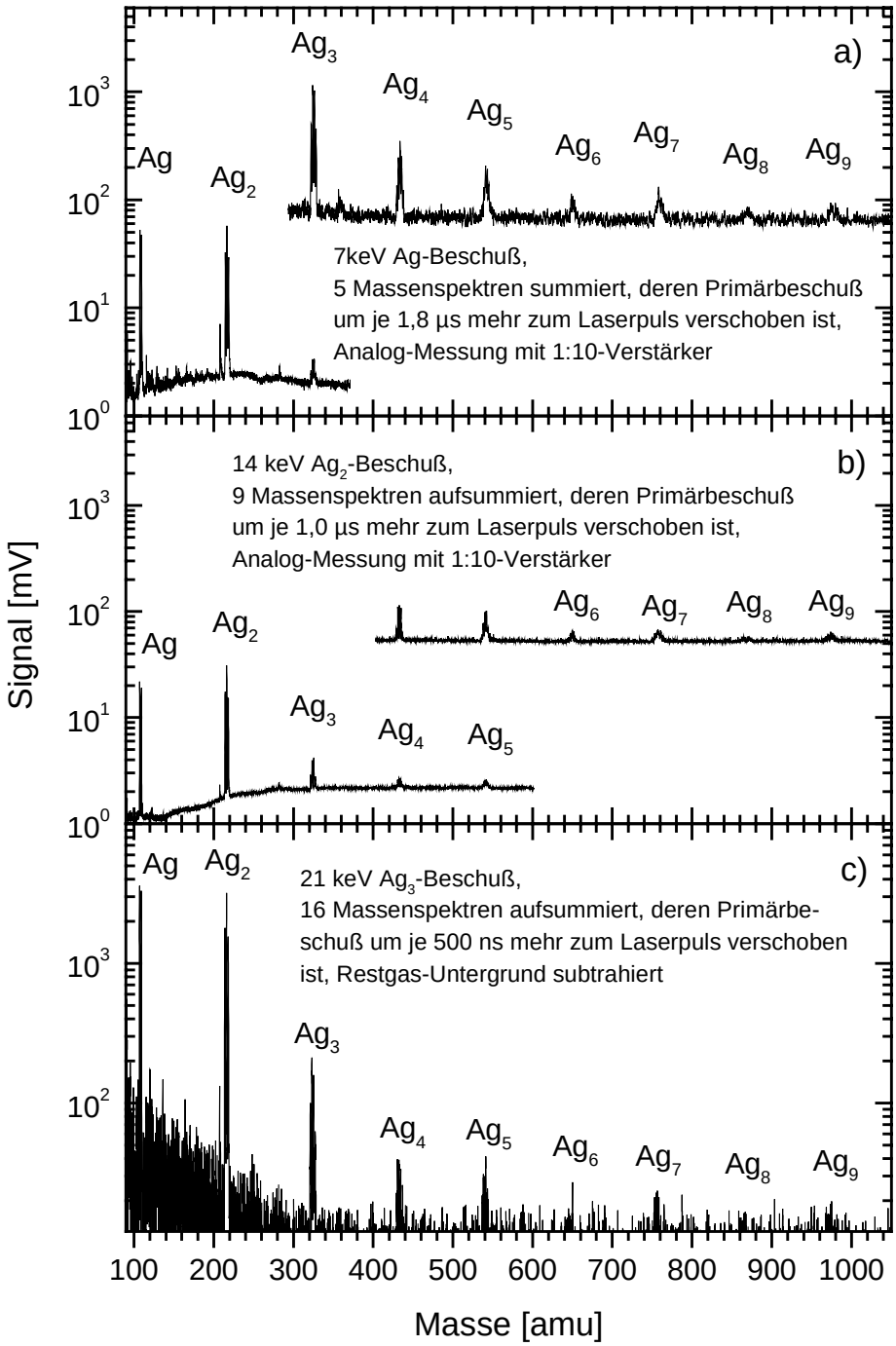

Bild 7-1: Flugzeit-Massenspektren zerstäubter Ag-Cluster unter polyatomarem Ag_m-Primärbeschuß mit 7 keV/Atom, Nachionisation: 157 nm, $4 \cdot 10^5$ W/cm^2

7.2 Untergrund-Massenspektrum

Die Massenpeaks in Bild 7-1 setzen sich sowohl aus neutral zerstäubten und nachionisierten als auch aus bereits als Ionen zerstäubten Teilchen zusammen. Eine Unterscheidung der beiden Teilchenarten im Massenspektrum ist zwar nicht möglich, doch läßt sich der Anteil von Sekundärionen bestimmen, indem unter exakt gleichen Bedingungen allerdings ohne nachionisierenden Laserpuls ein Sekundärionen-Massenspektrum aufgezeichnet wird. Dabei stellt sich heraus, daß kein SIMS-Signal detektierbar ist. Dies entspricht den Erwartungen, da bekannt ist, daß der Anteil ionisiert zerstäubter Teilchen bei Silber von $<10^{-4}$ beim Atom bis $<10^{-1}$ für größere Cluster variiert [Wu93a], [Wa95], [He99]. Unter keiner Primärbeschußbedingung der vorliegenden Arbeit reicht der dynamische Bereich des Massenspektrums zur Detektion solch kleiner Signale aus, so daß diese bei der Auswertung vernachlässigt werden können.

Von größerem Einfluß auf die SNMS-Massenspektren ist Restgas, welches sich im Ionisationsvolumen befindet, durch Photonenabsorption ionisiert wird und dann im Massenspektrum Signalbeiträge liefert. Bild 7-2 zeigt ein bei einer Intensität von $4 \cdot 10^5$ W/cm^2 aufgenommenes Restgas-Massenspektrum. Außer der Intensität sind hier auch alle anderen Parameter dieselben wie bei der Aufnahme eines Sekundärneutralteichen-Massenspektrums, lediglich der Primärbeschuß fehlt. Der größte Peak in diesem Spektrum ist, wie in der Detailansicht in Bild 7-2 dargestellt, dem Silberatom zuzuordnen. Das Zustandekommen dieses Signals kann durch Laserablation an Ag-Target 2 erklärt werden. Allerdings handelt es sich nur um wenige nachgewiesene Teilchen, die die entsprechenden Peaks ausmachen. Denn das Massenspektrum kommt durch Einzelteilchenzählung zustande, wobei jedem nachgewiesenen Teilchen ein Puls von etwa 3V zugeordnet wird. Bei einer Mittelung über 1000 Laserpulse entspricht somit eine Signalhöhe von 20 mV nur 7 Teilchen. Aufgrund der geringen Statistik ist das Isotopenverhältnis des Silberatoms im Massenspektrum nicht korrekt wiedergegeben.

In der Auswertung werden Restgas-Massenspektren als Untergrund von Laser-SNMS-Spektren immer dann subtrahiert, wenn der Primärbeschuß von geringer Stromstärke (also bei Ag_3^+-Projektilen) und damit Restgas-Untergrund im Massenspektrum nicht mehr vernachlässigbar ist.

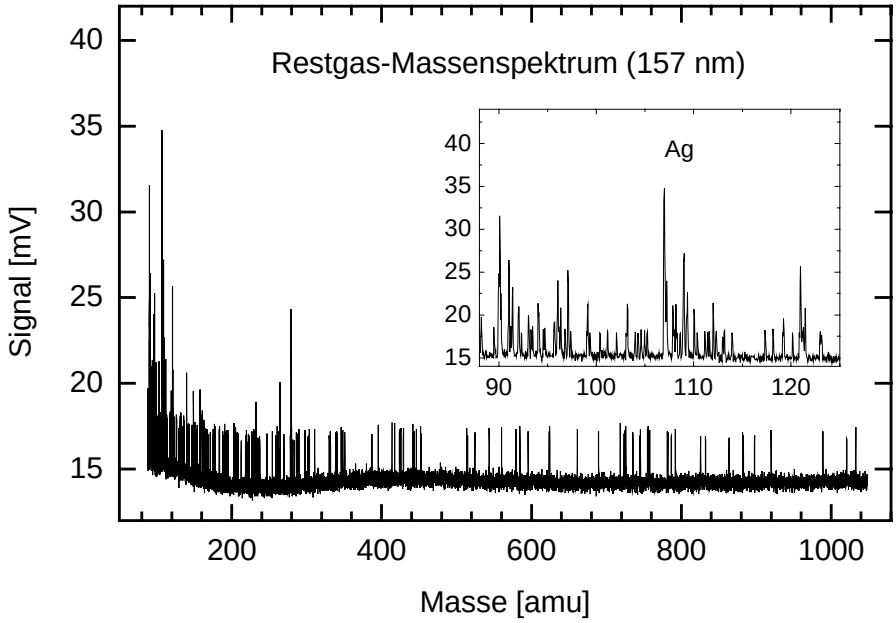

Bild 7-2: Restgas-Massenspektrum (erhalten durch die Ionisation mit 157 nm bei einer Intensität von $4 \cdot 10^5$ W/cm^2, Einzelteilchenzählung, Mittelung über 1000 Laserpulse)

8 Clusterausbeuten

Um die relativen Clusterausbeuten zu bestimmen, erfolgt eine numerische Integration der Massenpeaks, die alle Isotope des jeweiligen Clusters umfaßt. Ist in den Massenspektren (in halblogarithmischer Darstellung) ein Untergrundsignal erkennbar, wird eine Untergrundsubtraktion durchgeführt, indem das Differenzspektrum von Laser-SNMS-Signalen und Restgasspektrum errechnet wird.

Die Massenpeaks der *n*-Cluster repräsentieren das Produkt aus Teilchendichten und Photoabsorptionsquerschnitt $\sigma_I \cdot \rho_n$ (siehe Kapitel 6). Um diese in die die Ausbeuten widerspiegelnden Teilchenflußdichten

$$j_n = \rho_n \cdot < v > \tag{8.1}$$

zu konvertieren, ist zusätzlich die Kenntnis der mittleren Geschwindigkeiten zerstäubter Cluster nötig. Diese untersucht M. Wahl im Rahmen seiner Dissertation [Wa94], [Wa95] für die Zerstäubung von Silber und findet für die mittlere inverse Geschwindigkeit eine Beziehung gemäß

$$< v^{-1} > \propto n^{0,82}, \tag{8.2}$$

wobei zur Berechnung die gemessene kinetische Energieverteilung *f(E)* herangezogen wird:

$$< v^{-1} > = \frac{\sum v^{-1} \cdot f(E) \cdot \Delta E}{\sum f(E) \cdot \Delta E} \tag{8.3}$$

Zur Bestimmung der Teilchenflüsse wird das aus dem Massenspektrum erhaltene Signal eines *n*-atomigen Clusters mit $n^{-0,82}$ multipliziert und durch den Photoabsorptionsquerschnitt dividiert:

$$Y_n = \frac{S_n}{\sigma_{An}} \cdot n^{-0,82} \tag{8.4}$$

Die relative Clusterausbeute ergibt sich zu

$$Y(n) = \frac{Y_n}{Y_1} \tag{8.5}$$

Es wird bei dieser Auswertung angenommen, daß die Energieverteilung der zerstäubten Teilchen beim Übergang auf andere Projektile und Beschußenergie unverändert bleibt. Prinzipiell ist es möglich, mit dem verwendeten experimentellen Aufbau die Energieverteilungen zu bestimmen. Für die Flugstrecke zwischen der Oberfläche und dem Ionisationsbereich des Lasers benötigen die Teilchen eine von ihrer Geschwindigkeit abhängige Flugzeit. Mit der Variation der Zeit zwischen Primärteilchenpuls und nachionisierendem Laserpuls lassen sich Teilchen aus verschiedenen Geschwindigkeitsintervallen nachweisen. Damit diese schmal sind und deshalb die daraus berechneten Energieverteilungen eine gute Auflösung haben, ist es nötig, die Flugstrecke lang (mehr als 1 mm), den Primärteilchenpuls (~ 100 ns) kurz und das Nachionisationsvolumen klein zu machen, indem der Laserstrahl fokussiert wird. Diese Maßnahmen führen zu einem deutlichen Signalrückgang bei den nachgewiesenen Teilchen. Leider ist die Primärteilchenstromdichte der Clusterionenquelle nicht ausreichend hoch, um Energieverteilungen zu ermitteln.

8.1 Clusterausbeuten unter konstanter Primärteilchenenergie

Die auf diese Weise bestimmten relativen Clusterausbeuten zeigt Bild 8-1 für die Primärbeschußenergien 7 keV, 14 keV und 21 keV in Abhängigkeit von der Projektilgröße. Allen drei Teilbildern ist zu entnehmen, daß das relative Dimervorkommen mit steigender Beschußclustergröße abnimmt. Die Vorkommen größerer Cluster entwickeln sich für alle Projektilenergien hingegen unterschiedlich. Während beim 7 keV-Beschuß (Bild a) ein Minimum der Clustervorkommen bei Ag_2^+-Beschuß zu sehen ist, bildet sich unter dieser Projektilgröße bei 14 keV (Bild b) ein Maximum aus. Unter 21 keV-Beschuß hingegen ist das relative Vorkommen der größeren Cluster unter atomarem und Dimerbeschuß nur wenig verändert, während Ag_3^+-Beschuß zu einem deutlichen Rückgang der Clusterbildung führt. Die gezeigten Messungen sind mindestens zweimal durchgeführt worden, wobei die maximalen Abweichungen in der Größenordnung von 30% liegen, also etwa durch die Größe der geschlossenen Symbole in der Abbildung repräsentiert werden.

Zum Vergleich sind als offene Symbole in Bild 8-1a Daten eingetragen, die mit dem Aufbau der Clusterionenquelle Version 1 (siehe Abschnitt 4.3.5) bei einer Beschußenergie von 8 keV gemessen sind. Zur Ermittlung der relativen Clustervorkommen ist hier allerdings *nicht* über mehrere Massenspektren gemittelt worden, bei deren Aufnahme die Flugzeit der zerstäubten und nachionisierten Teilchen variiert ist, um möglichst Teilchen aller Geschwindigkeiten zu berücksichtigen. Stattdessen ist eine konstante Zeit von 500 ns zwischen Primärteilchenpuls und nachionisiendem Laser eingestellt. Die deutliche Abweichung der relativen Clusterausbeute unter Dimer- und Trimerbeschuß von den 7 keV-Beschußenergie-Messungen mit Version 3 der Clusterionenquelle kann als Indiz dafür gewertet werden, daß sich die Energieverteilungen in Abhängigkeit von der Beschußclustergröße ändern.

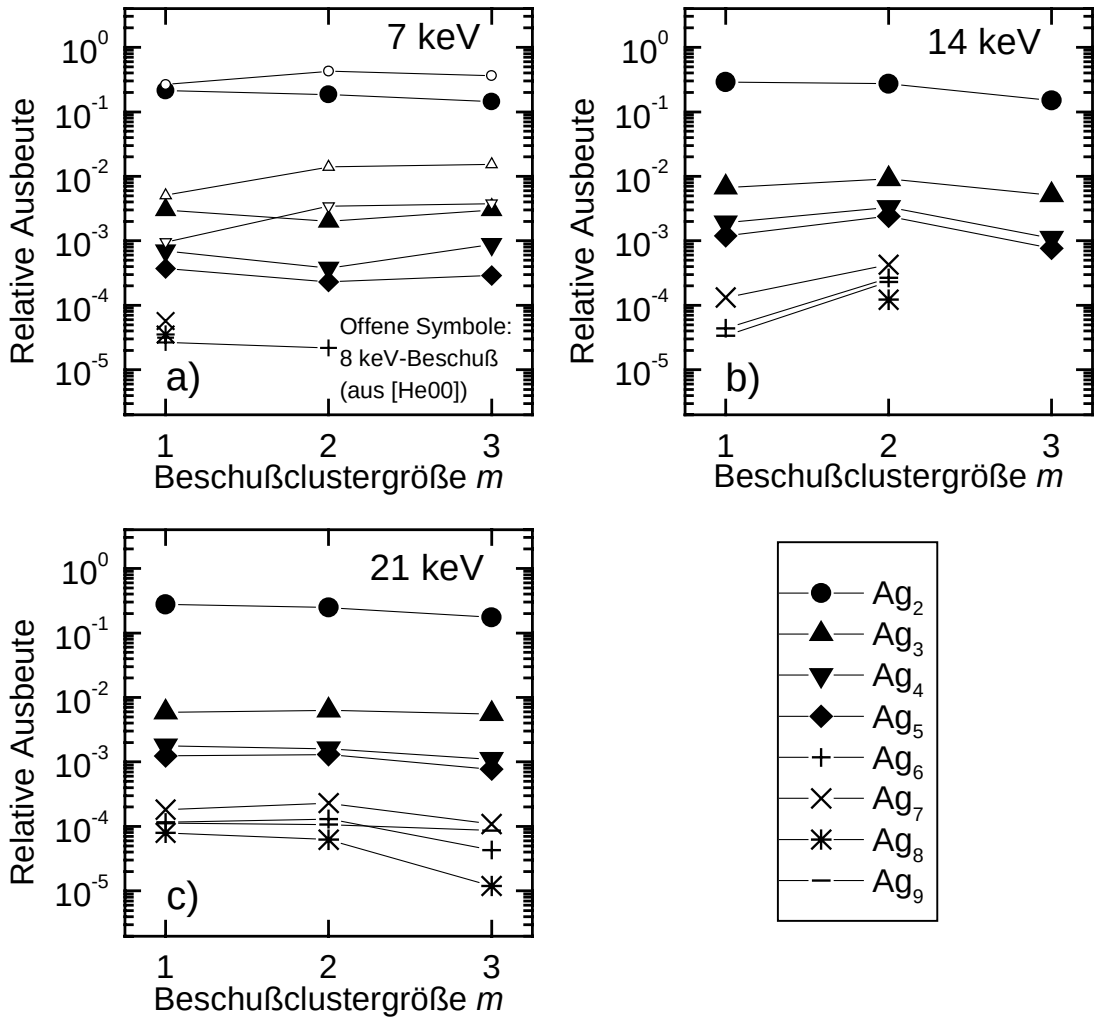

Bild 8-1 Relative Ag_n-Clusterausbeuten beim Beschuß mit Ag_m-Projektilen (m = 1, 2, 3); Primärteilchenenergie a) 7 keV, b) 14 keV, c) 21 keV

In Bild 8-2 sind die relativen Clusterausbeuten für die unterschiedlichen Primärteilchenenergien in Abhängigkeit von der Clustergröße n in doppellogarithmischer Darstellung gezeigt. Die angepaßten Geraden gehorchen dem Potenzgesetz (2.1), wobei der Exponent δ, der die Steigung angibt, als Maß für das Clustervorkommen gilt.

Unter 7 keV-Beschuß (Teilbild a) entstehen demnach bei Verwendung atomarer Projektile mehr Cluster als unter polyatomarem Beschuß, wobei der Unterschied zwischen Ag_2^+- und Ag_3^+-Beschuß gering ist. Eine andere Situation findet man bei einer Projektilenergie von 14 keV vor (Bild 8-2 b). Hier steigt die Clusterausbeute beim Übergang von atomarem zu Dimerbeschuß an, um dann unter Ag_3^+-Beschuß

wieder deutlich zu sinken. Wird mit 21 keV beschossen (Bild 8-2 c), führt atomarer und Dimerbeschuß zu demselben Exponenten δ, für Ag_3^+-Projektile findet sich allerdings ein deutlicher Rückgang der relativen Clusterausbeute.

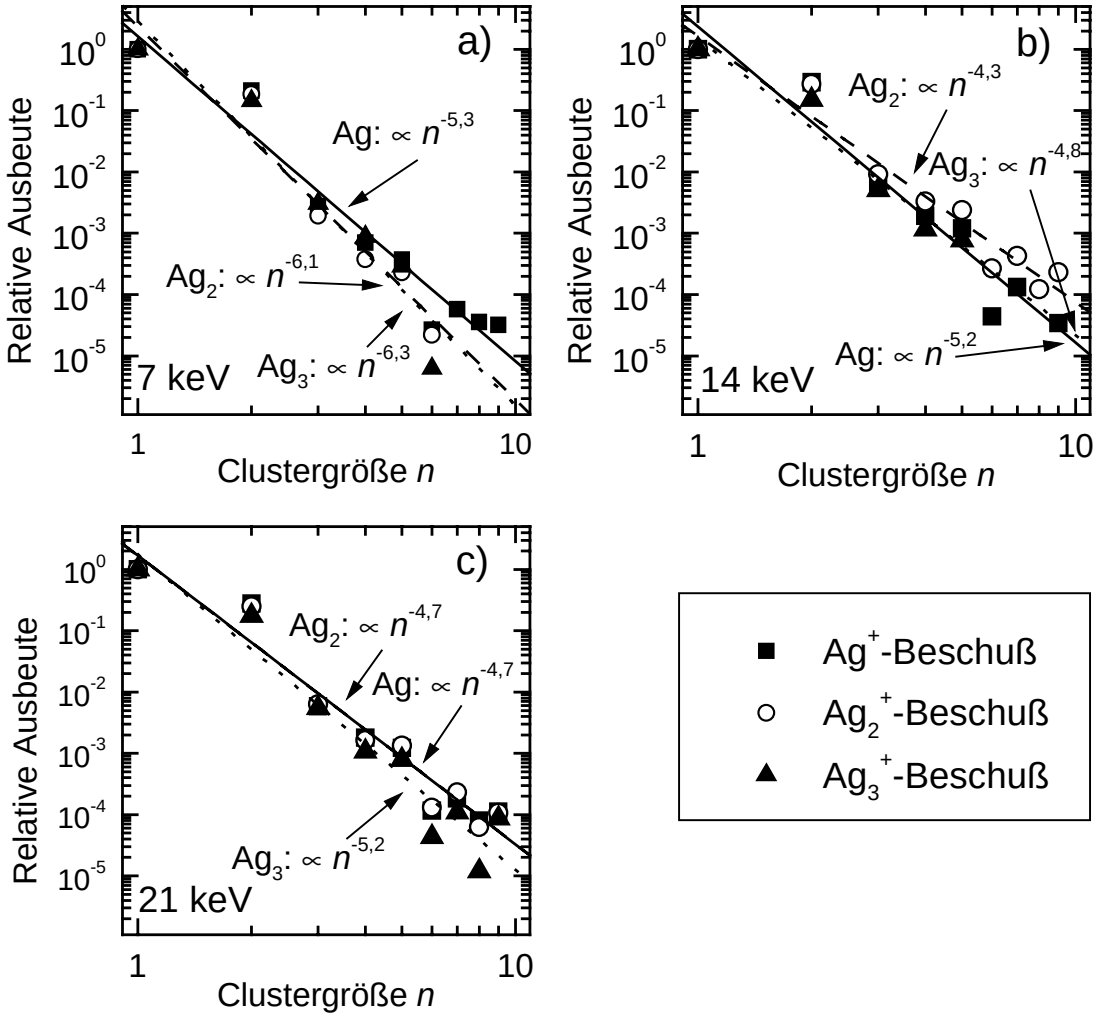

Bild 8-2: Relative Ag_n-Clusterausbeuten beim Beschuß mit Ag_m-Projektilen (m = 1, 2, 3); Primärteilchenenergie a) 7 keV, b) 14 keV, c) 21 keV

8.2 Clusterausbeuten unter konstanter Primärteilchengeschwindigkeit

Zur Untersuchung nicht-linearer Zerstäubungseffekte (siehe Kapitel 3) unter polyatomarem Beschuß werden die relativen Clusterausbeuten unter konstanter Projektilgeschwindigkeit betrachtet. Bild 8-3 zeigt die relativen Ag_n-Vorkommen beim Beschuß mit Ag_m-Projektilen (m = 1, 2, 3), deren kinetische Energie 7 keV/Atom beträgt. Deutlich erkennbar steigt der Clusteranteil beim Übergang von Atom- zu Dimerbeschuß an. Für 21 keV-Ag_3^+-Beschuß zeigt sich jedoch ein Rückgang der relativen Clusterausbeute. Dies widerspricht den Messungen von Belykh et al. [Be00a], [Be97a], die Tantal- und Nioboberflächen mit Au_m^--Clustern (m = 1, 2, 3) bei 6 keV/Atom beschießen und auch beim Übergang von Dimer- zu Trimerbeschuß eine Steigerung der Ta_n^+-, bzw. Nb_n^+-Sekundärionen-Clusterausbeute feststellen (siehe Bild 3-1).

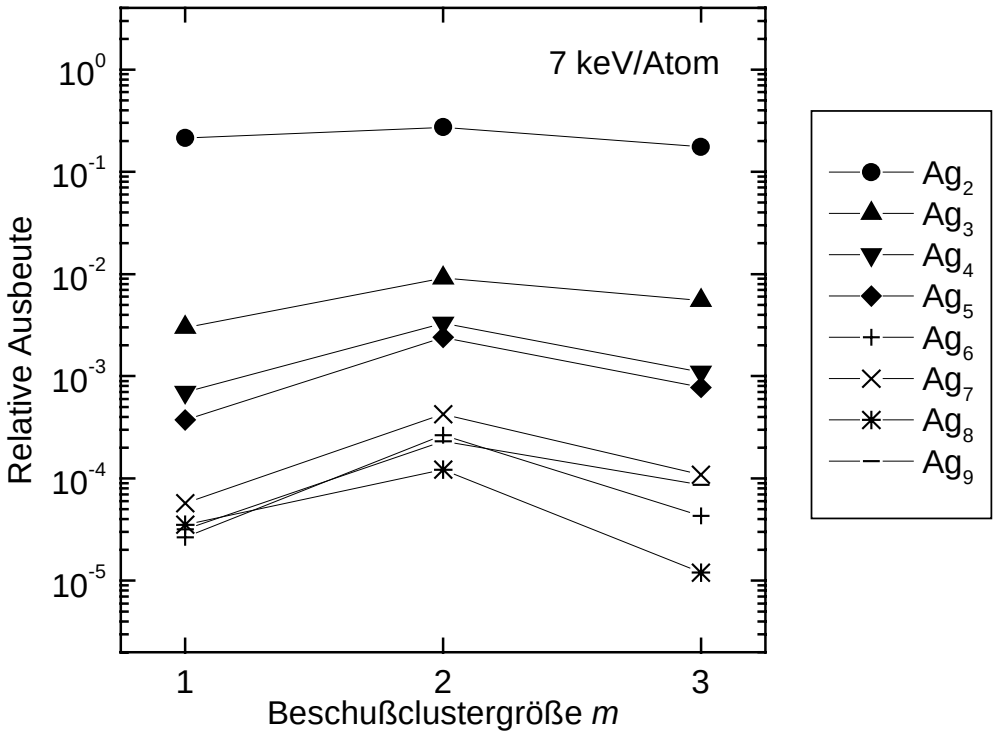

Bild 8-3: Relative Ag_n-Clusterausbeuten beim Beschuß mit Ag_m-Projektilen (m = 1, 2, 3); Primärteilchenenergie 7 keV/Atom

Auch in doppellogarithmischer Auftragung (Bild 8-4) ist die ausgeprägte höhere relative Clusterausbeute unter 14 keV-Dimerbeschuß gegenüber 7 keV-Ag^+- und 21 keV Ag_3^+-Beschuß zu sehen. Die Exponenten δ für Atom- und Trimer-Projektile

unterscheiden sich nur wenig und sind deutlich größer als der Exponent, der aus Dimerbeschuß resultiert.

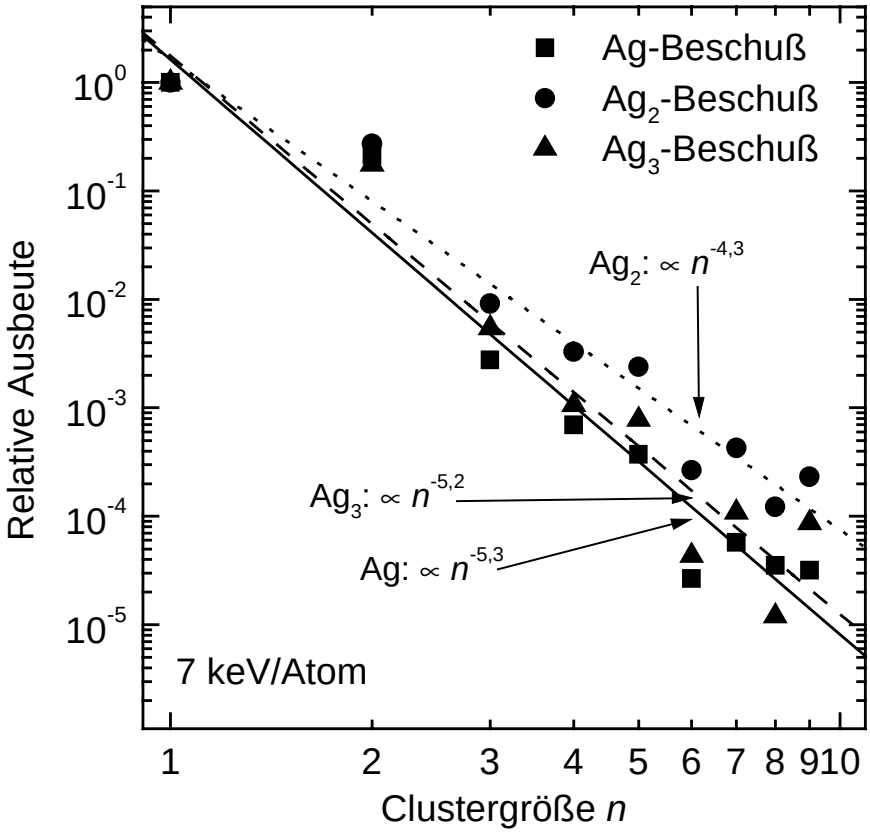

Bild 8-4: Relative Ag_n-Clusterausbeuten beim Beschuß mit Ag_m-Projektilen (m = 1, 2, 3); Primärteilchenenergie 7 keV/Atom

Die Zunahme der relativen Clusterausbeute für die einzelnen Clustersgrößen *n* läßt sich erkennen, indem ein relativer Verstärkungsfaktor $K_{m.m'}$ berechnet wird gemäß

$$K_{m.m'} = \frac{Y_m(n)}{Y_{m'}(n)}. \tag{8.6}$$

Dabei sind m und m‘ Beschußclustergrößen. Bild 8-5 zeigt diese Verstärkungsfaktoren. Beim Wechsel von atomarem zu Dimerbeschuß bei 7 keV/Atom ist eine deutliche Zunahme der Clusteremission festzustellen, die mit der Clustergröße *n* anwächst. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen an Tantal von Belykh et al. in Bild 3-1 b. Doch während unter Au_3^--Beschuß ein weiterer Zuwachs in der Ausbeute von Ta_n^+-Clusterionen beobachtet wird, gilt bei der Zerstäubung von Silber für den Verstärkungsfaktor $K_{3.1} < K_{2.1}$, und zwar für alle un-

tersuchten *n*. D.h. 14 keV Ag_2^+-Beschuß liefert eine höhere Clusterausbeute als Beschuß mit 21 keV-Ag_3^+. Daher ist das Verhältnis $K_{3.2}$ für die Ag_n-Cluster stets kleiner 1 im Gegensatz zu den Beobachtungen an Tantal (Bild 3-1b).

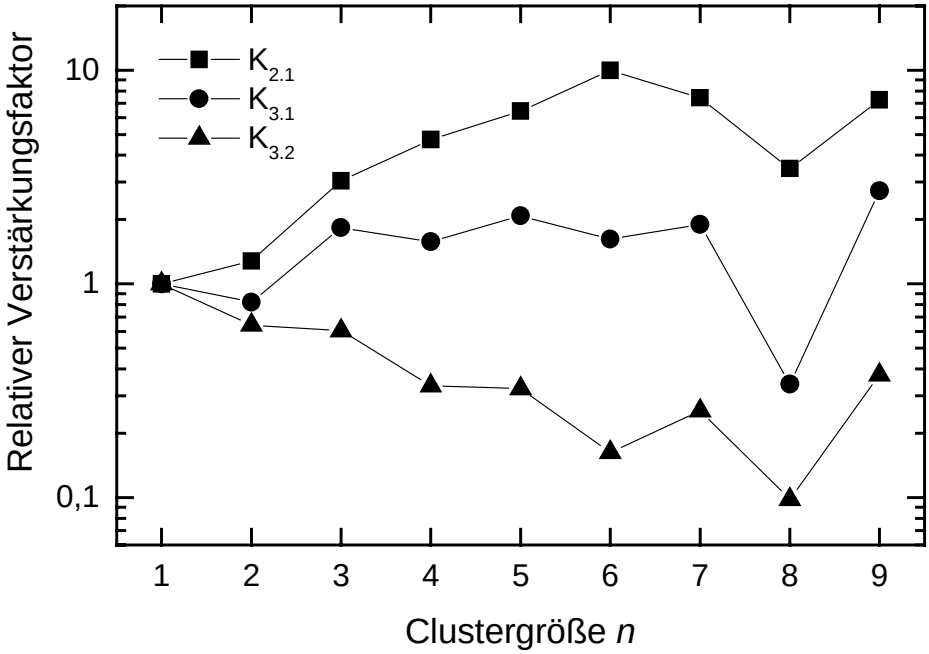

Bild 8-5: Relative Verstärkungsfaktoren für die Emission von Ag_n-Clustern unter Beschuß mit Ag^+, Ag_2^+, Ag_3^+ bei einer Primärteilchenenergie von 7 keV/Atom

8.3 Vergleich mit MD-Simulationen

Um ein tieferes Verständnis für den Zerstäubungsprozeß und damit verbundene Clusterbildung zu entwickeln, werden seit einigen Jahrzehnten Computersimulationen eingesetzt. Damit die mit dieser Methode erhaltenen Daten auf ihren physikalischen Gehalt geprüft werden können, muß wo immer möglich mit experimentell gewonnenen Erkenntnissen verglichen werden. Zu diesem Zweck werden von M. Lindenblatt im Rahmen einer Diplomarbeit [Li01] die bereits in Kapitel 2.3 beschriebenen MD-Simulationen durchgeführt. Die experimentellen Vergleichsdaten werden durch Verwenden derselben Projektile und Beschußenergien gewonnen. Zwischen Experiment und Simulation bestehen lediglich zwei wesentliche Unterschiede:

- Während die MD-Simulationen unter senkrechtem Teilchenbeschuß gerechnet werden, fallen im Experiment die Primärionen unter 45° zur Oberflächennormalen ein.
- Im Experiment wird eine polykristalline Silberoberfläche beschossen, in den Computersimulationen hingegen ein (111)-orientierter Einkristall. Frühere Untersuchungen an flüssigem und festem Indium [Wu94b] sowie an amorphen und kristallinen Germanium-Oberflächen [He96], [He98] zeigen, daß die kristalline Struktur der Oberfläche keine signifikante Auswirkung auf die relative Zerstäubungsausbeute von Clustern hat.

Bild 8-6 zeigt die relative Clusterausbeute beim Beschuß mit Ag_m-Projektilen (m = 1, 2, 3) sowohl unter konstanter Projektilgeschwindigkeit bei einer kinetischen Energie von 2 keV/Atom als auch unter konstanter Primärteilchenenergie von 6 keV. Für die berechneten Ausbeuten sind offene Symbole gewählt. Es ist festzustellen, daß die relative Clusterausbeute beim Übergang von atomarem Beschuß zu Dimerbeschuß unter konstanter Projektilgeschwindigkeit (Bild 8-6 a) erheblich ansteigt, während 6 keV-Trimerbeschuß keine weitere Steigerung der Clusterausbeute bewirkt. Beim Beschuß unter konstanter Primärteilchenenergie von 6 keV (Bild 8-6 b) ist die relative Clusterausbeute in der Tendenz zwar leicht steigend, ein deutlicher Trend ist allerdings nicht erkennbar.

Eine wesentliche Aussage von Bild 8-6 ist, daß MD-Simulation und Experiment tendenziell ähnliche Resultate liefern. Auffällig ist das für alle Projektile um einen Faktor 4-5 geringere experimentell ermittelte Trimervorkommen. Dies läßt sich qualitativ interpretieren, wenn man bedenkt, daß die Photonenabsorption zur Nachionisation der zerstäubten Cluster im Experiment zu Fragmentierung führen kann (vergleiche Abschnitt 6). Die experimentell ermittelten relativen Clusterausbeuten müssen daher als untere Schranken für das tatsächliche Vorkommen dieser Cluster im Fluß zerstäubter Teilchen betrachtet werden, so daß die Trimerausbeute im Experiment prinzipiell unterschätzt werden könnte. Andererseits überschätzt speziell für den Silbertrimer das in den MD-Rechnungen verwendete MD/MC-CEM-Potential die mit ab-initio-Methoden ermittelte Bindungsenergie deutlich (um etwa 30%), während dies für Dimere und Tetramere wesentlich weniger ausgeprägt ist (0% bzw. 8%). So könnte die Trimerausbeute auch in den MD-Rechnungen relativ zur Dimer- bzw. Tetramerausbeute überschätzt werden. Die offensichtliche Eignung der MD-Simulationen zur Beschreibung des Zerstäubungsprozesses wird in Kapitel 9 zur Entwicklung eines Modellmechanismus‘ zur Clusterbildung ausgenutzt.

Die gewählten Primärteilchenenergien bilden einen Kompromiß zwischen Experiment und Simulation. Es ist eben noch möglich, experimentell unter 6 keV Trimerbeschuß zerstäubte Trimere zuverlässig nachzuweisen (geringer Primärbeschuß-

strom im nA-Bereich), während die Deposition von 6 keV in den Modellkristall mit 10500 Atomen gerade noch als vertretbar angesehen wird (siehe [Li01]).

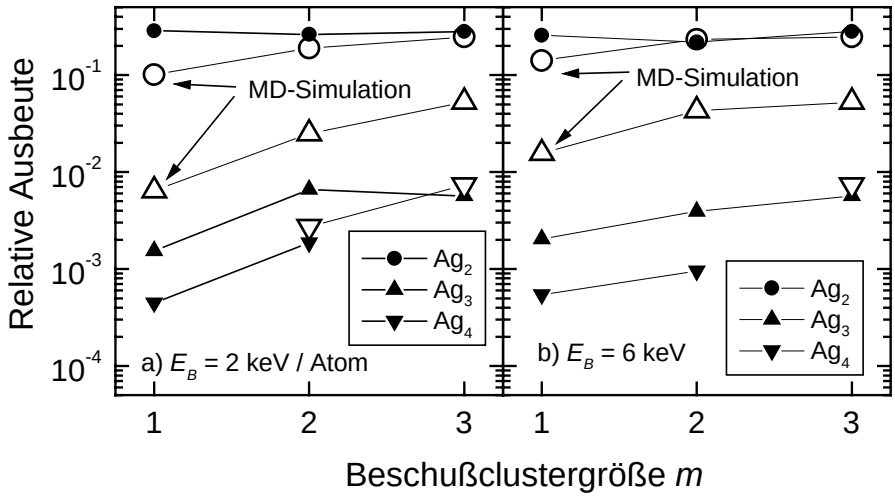

Bild 8-6: Relative Clusterausbeute in Abhängigkeit von der Beschußclustergröße unter a) konstanter Projektilgeschwindigkeit mit 2 keV/Atom, b) konstanter kinetischer Energie von 6 keV; offene Symbole repräsentieren Daten aus MD-Berechnungen [Li01]

8.4 Clusterbildung in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute

Durch die Untersuchung der relativen Clusterausbeuten bei der Zerstäubung von Silber, Aluminium, Tantal, Niob, Indium, Kupfer und Germanium gelangt man zu der Erkenntnis, daß zwischen Clusterbildung und Zerstäubungsausbeute eine enge Korrelation besteht [Co93], [Co94], [Wa95], [Wu96a], [He98]. Dabei geht mit einer höheren Zerstäubungsausbeute eine verstärkte Clusterbildung einher, die vom Probenmaterial nur gering abzuhängen scheint.

In diesem Kapitel sollen die unter 7, 14 und 21 keV Primärbeschußenergie gewonnenen Daten in Abhängigkeit von der mittleren Zerstäubungsausbeute $\bar{Y}$ dargestellt und in Zusammenhang mit bereits unter Edelgasbeschuß gemachten Beobachtungen gebracht werden. Dazu ist die Kenntnis der Zerstäubungsausbeute von Silber unter Ag_m-Beschuß nötig. In Bild 8-7 ist $\bar{Y}$ für die Eigenzerstäubung von Silber in einem Primärteilchen-Energiebereich bis 50 keV gezeigt (aus [Al61]). Hier können die Zerstäubungsausbeuten unter atomarem Beschuß für die im Experiment gewählten

Beschußenergien abgelesen werden. Es ist allerdings anzumerken, daß die in Bild 8-7 gezeigten Ausbeuten unter senkrechtem Primärteilcheneinfall ermittelt sind, während in den Messungen der vorliegenden Arbeit stets unter 45° beschossen wird.

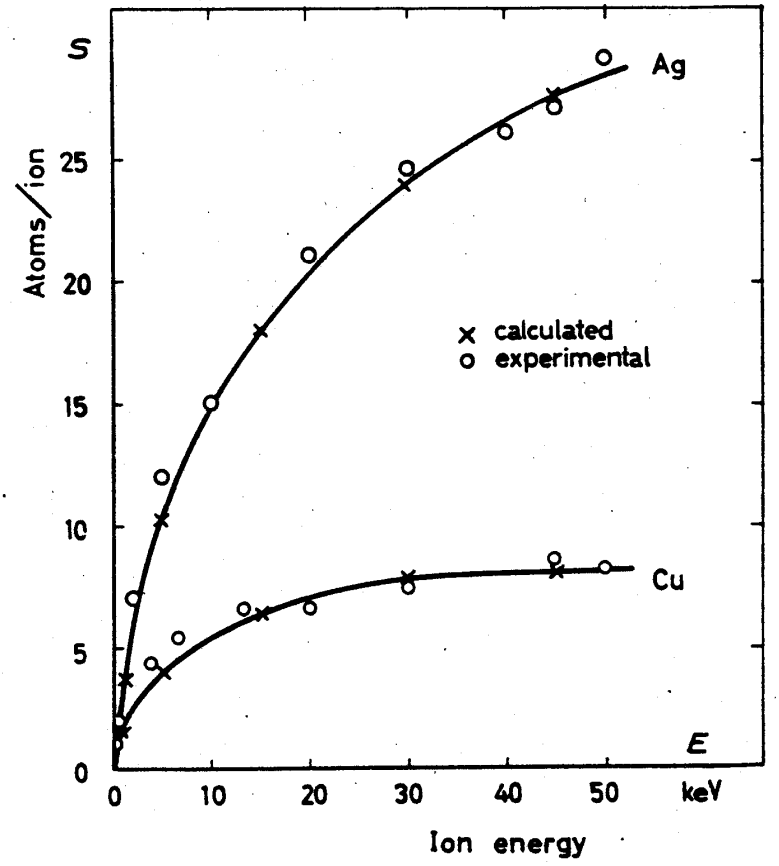

Bild 8-7: Zerstäubungsausbeute in Abhängigkeit von der Beschußenergie unter senkrechtem Einfall für die Eigenzerstäubung von Silber bzw. Kupfer (aus [Al61])

Für die Zerstäubungsausbeute von Silber unter Silberdimer und -trimerbeschuß sind bislang leider keine Daten verfügbar, doch beschiessen in den 70er Jahren Johar und Thompson [Jo79], [Th79], [Th80] Metalloberflächen mit unterschiedlichen Metallatomen und -clustern bei verschiedenen Energien, um nicht-lineare Effekte in der Zerstäubungsausbeute zu verdeutlichen. Bild 8-8 zeigt $\overline{Y}$ in Abhängigkeit von der Primärteilchenenergie für atomaren wie für Dimerbeschuß einer Silberoberfläche mit Antimon. Der Kurvenverlauf in Bild a) ähnelt dem unter Ag-Beschuß (Bild 8-7), lediglich zeigt die Kurve unter Sb-Beschuß eine um ca. 30% erhöhte Ausbeute.

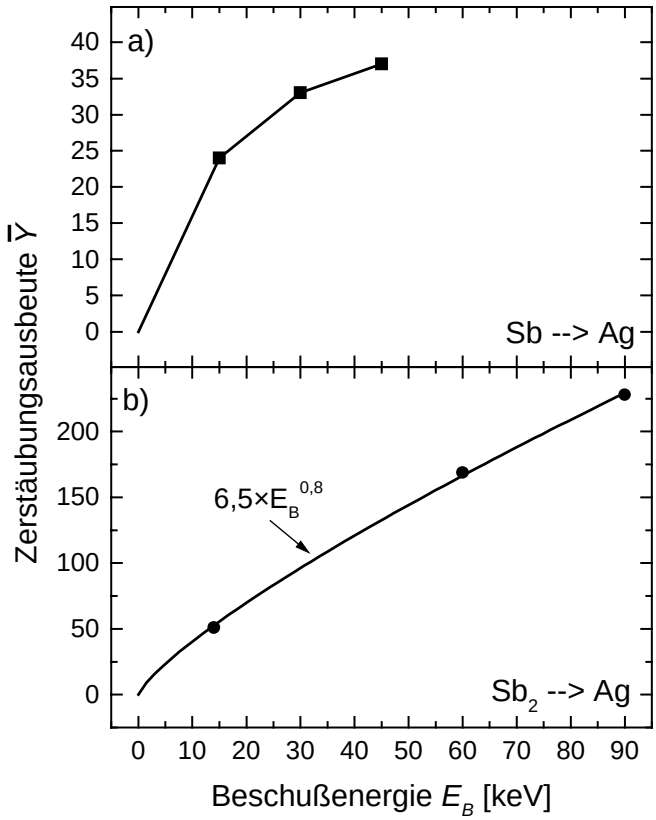

Bild 8-8: Zerstäubungsausbeute von Silber unter Beschuß mit Antimonatomen und -dimeren unter senkrechtem Einfall in Abhängigkeit von der Primärteilchenenergie (Daten aus [Jo79])

In Bild 8-8 b ist die experimentell ermittelte mittlere Zerstäubungsausbeute von Silber unter Sb_2^+-Beschuß für verschiedene Primärteilchenenergien dargestellt. Die drei Meßwerte bei 14, 60 und 90 keV lassen sich durch die eingetragene Anpaßkurve gut verbinden. Mit Hilfe dieses funktionalen Zusammenhangs lassen sich im Bereich von 0 bis 90 keV Primärbeschußenergie die Zerstäubungsausbeuten von Silber unter Sb_2^+-Beschuß errechnen.

Der ähnliche Kurvenverlauf für die Zerstäubung von Silber unter Ag^+- bzw. Sb^+-Beschuß sowie die nicht sehr große Massendifferenz der Projektile (m_{Ag} = 107,9 amu, m_{Sb} = 121,8 amu) rechtfertigen die Annahme, daß die Zerstäubungsausbeute unter Sb_2^+-Beschuß als Richtwert für die unter Ag_2^+-Beschuß dienen kann. Für den Beschuß mit Sb_3^+ bei 21 keV geben Johar und Thompson [Jo79] eine Zerstäubungsausbeute von $\overline{Y} = 184$ für Silber an. Für geringere Beschußenergien läßt sich die Zerstäubungsausbeute unter Trimerbeschuß leider nicht ermitteln. Die

für Sb_m^+-Beschuß gemessenen Ausbeuten sind unter senkrechten Primärteilcheneinfall bestimmt.

Die relative Ag_n-Clusterausbeute unter Ag_m^+-Beschuß ist in Bild 8-9 in Abhängigkeit von $\overline{Y}$ in halblogarithmischer Darstellung gezeigt. Nach einem deutlichen Anstieg der Clusterbildung bis zu einer Zerstäubungsausbeute im Bereich von $\overline{Y} \approx 50$ ist ein starker Rückgang der relativen Clusterausbeute zu größeren $\overline{Y}$ hin erkennbar. Dieser Effekt ist um so deutlicher, je größer die zerstäubten Cluster.

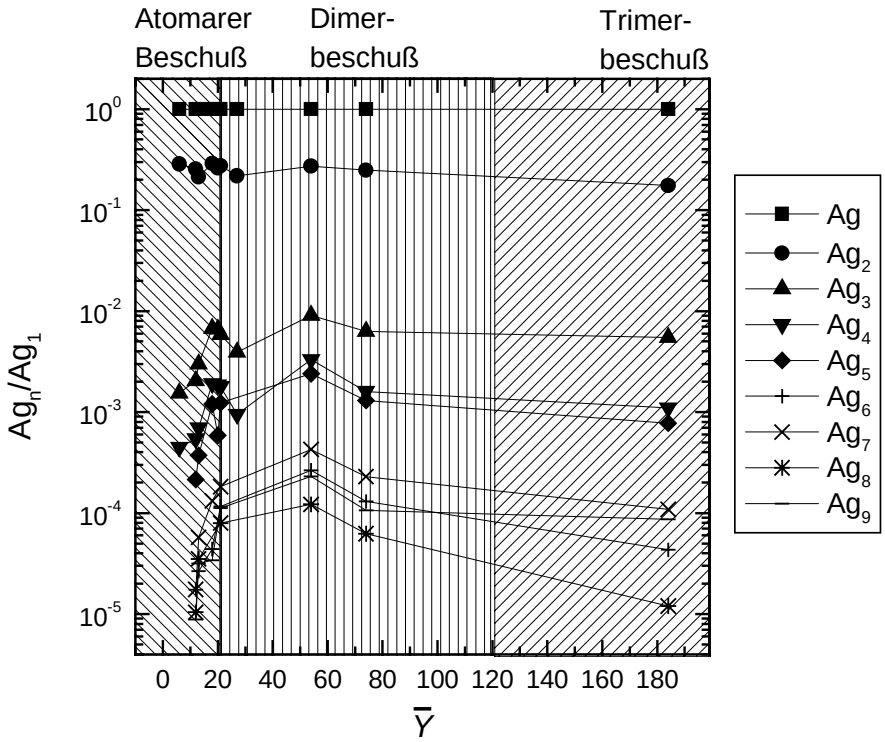

Bild 8-9: Relative Clusterausbeute in Abhängigkeit von der mittleren Zerstäubungsausbeute

Die hier gewonnenen Ergebnisse lassen sich mit früheren Messungen an Tantal, Niob, Aluminium, Silber [Wa94], [Wa95], [Wu96a] und Germanium [He96], [He98] vergleichen. In Bild 8-10 ist der Exponent δ der Potenzgesetz-Abhängigkeit gegen die mittlere Zerstäubungsausbeute aufgetragen. Alle in der Grafik dargestellten Ergebnisse sind unter Verwendung der Photoionisation mit 157 nm gefunden. Zur Ermittlung des Exponenten werden nur Messungen herangezogen, bei denen ein Fit an die relativen Clustervorkommen bis mindestens zur Clustergröße $n = 9$ möglich ist. Es ist deutlich der Zusammenhang des Exponenten mit der Zerstäubungsausbeute, die von Art und Energie der Primärteilchen und auch vom Tar-

getmaterial selbst abhängt, zu erkennen. Das kleine Teilbild in Bild 8-10 zeigt in Vergrößerung die bereits vor dieser Arbeit ermittelten Daten bis zu einer Zerstäubungsausbeute von 15. Mit dem Clusterionenbeschuß gelangt man nun zu einer Zerstäubungsausbeute bis etwa 184 durch den Beschuß mit Silbertrimeren bei 21 keV. Es kann somit erstmals die Entwicklung des Exponenten δ über einen sehr großen Bereich der Zerstäubungsausbeute betrachtet werden. Auf einen steilen Anstieg der Clusterbildung bis zu $\bar{Y} \approx 20$ folgt ein deutliches Abknicken des Kurvenverlaufs. Leider reichen die drei Meßpunkte unter Clusterionenbeschuß nicht aus, eine Aussage darüber zu machen, ob die Clusterbildung für hohe Zerstäubungsausbeuten zu einem konstanten δ führt oder aber sich im Bereich $20 < \bar{Y} < 40$ ein Minimum (ein Maximum in der Darstellung in Bild 8-10) für δ herausbildet. Auf diese Problematik wird in der abschließenden Diskussion eingegangen.

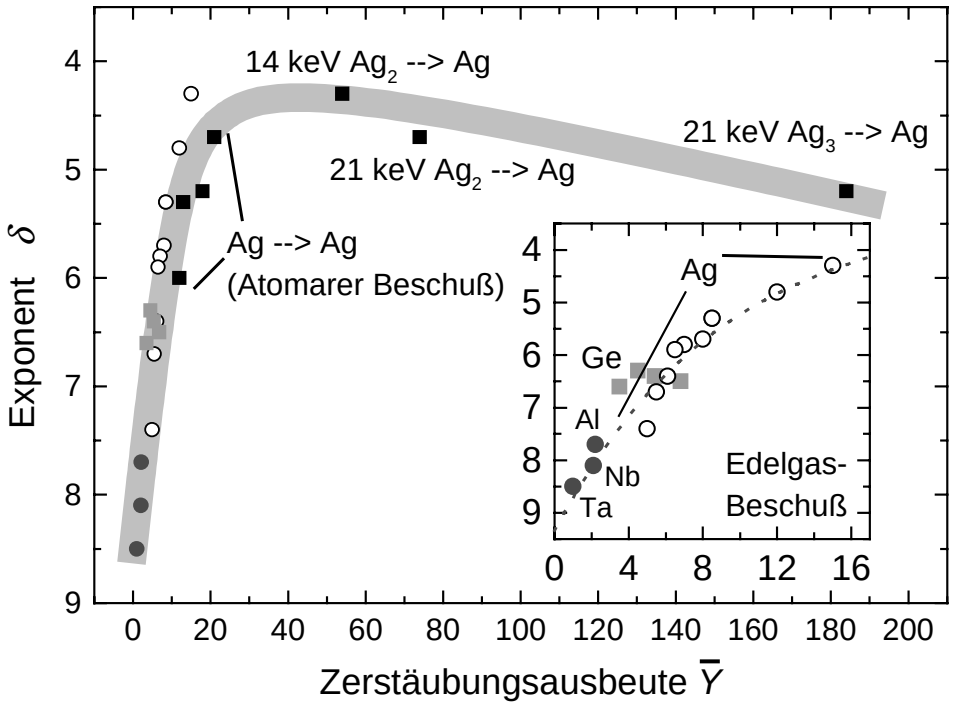

Bild 8-10: Exponent δ des Potenzgesetz-Zusammenhangs der relativen Clusterausbeute in Abhängigkeit von der mittleren Zerstäubungsausbeute

9 Vergleich mit Modellen zur Clusterbildung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die relativen Clusterausbeuten von Silber unter atomarem, Dimer- und Trimerbeschuß ermittelt. Dabei ist es möglich, erheblich höhere Zerstäubungsausbeuten zu erzielen, als sie in bisherigen Experimenten erreicht wurden. Als wesentliches neues Resultat ergibt sich, daß die Clusterbildung mit der Zerstäubungsausbeute zwar zunächst stark ansteigt, für hohe Ausbeuten aber nicht weiter wächst, sondern sogar leicht sinkt. Der in diesem Kapitel durchgeführte Vergleich dieses experimentellen Befundes mit zwei Clusterbildungsmodellen soll einen weiteren Beitrag zum Verständnis der Bildung kleiner Cluster beim Zerstäubungsvorgang leisten.

Bei den beiden Modellen handelt es sich zum einen um das bereits in Kapiel 2.2 knapp vorgestellte von Oechnser und Gerhard sowie von Können et al. vorgeschlagene „Multiple Collision“-Modell und zum anderen um ein eigenes Modell, dessen grundsätzliche Annahmen zur Clusterbildung weitgehend mit denen des bereits erwähnten übereinstimmen.

Ein Vergleich der Modelle mit Experimenten ist ausgesprochen schwierig, da die Stoßkaskaden, die letztlich zur Clusteremission führen, statistischen Schwankungen unterliegen. Das bedeutet, daß sowohl die experimentell ermittelten relativen Clusterausbeuten als auch die Zerstäubungsausbeute $\overline{Y}$ lediglich Mittelwerte darstellen. Leider sind diese Größen wenig signifikant, wenn Verteilungsbreite und Varianz in der gleichen Größenordnung liegen [Si77], [Wi79b], [Si87], [Ec88]. Aus diesem Grund schlagen Hartman et al. [Ha97a], [Ha97b] vor, Modelle mit einzelnen Zerstäubungsereignissen aus Molekulardynamik-Simulationen zu vergleichen. Damit ist es möglich, die relative Clusterverteilung bei einer *individuellen* Zerstäubungsausbeute Y zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden im folgenden Daten aus Simulationsrechnungen von M. Lindenblatt [Li01] herangezogen.

9.1 „Multiple Collision Model“

Das Mehrfachstoß-Modell wird in der Literatur häufig auch unter den Namen „Atomic Combination Mechanism“ (ACM) oder „Recombination Process“ diskutiert. Während Können et al. [Kö74], [Kö75] mit Hilfe dieses Emissionsmechanismus‘ die kinetische Energieverteilung zerstäubter Cluster berechnen, gelingt Gerhard [Ge75a] eine quantitative Aussage über die relative Ausbeute zerstäubter Cluster in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute bis zum Trimer. Eine Verallgemeinerung auf größere Cluster findet man in [Wu95].

Gerhard unterscheidet zunächst drei vorstellbare Möglichkeiten der Entstehung von Dimeren bei der Zerstäubung einer Oberfläche, an der sich nur Atome einer Sorte befinden [Ge75a]:

1) Am Ende einer Stoßkaskade werden zwei Atome durch einen zentralen Stoß bewegt. Dabei wird die gesamte kinetische Energie von einem Atom zum anderen transferiert, weil der Energieübertrag bei einem zentralen elastischen Stoß gleicher Massen $T_E = 1$ ist. Deshalb kann nur *ein* Atom die Oberfläche verlassen, Molekülemission ist ausgeschlossen.

2) Endet die Stoßkaskade nicht in einem zentralen sondern in einem schrägen Stoß, kann dies zur Emission zweier Atome führen. Die beiden Atome könnten die Oberfläche als Molekül verlassen, wenn die kinetische Energie im Schwerpunktsystem der Atome E_{CM} kleiner als die Bindungsenergie D des entstehenden Moleküls wäre. Die kinetische Energie E_{CM} hängt von der Oberflächenbindungsenergie U_0, der Atommasse und den Emissionswinkeln ab. Eine grobe Abschätzung, die auf einfacher kinematischer Stoßtheorie basiert, zeigt, daß für Molekülemission gelten muß: $D \geq 1{,}8 \cdot U_0$. Weil die Bedingung für kein Metall erfüllt ist, scheidet auch dieser Mechanismus der Clusterbildung an Metallen aus.

3) Zwei Teilchen werden von verschiedenen Zweigen derselben Stoßkaskade nahezu zeitgleich und völlig unabhängig voneinander von der Oberfläche emittiert. Sie bilden ein Dimer, wenn die Summe aus ihrer potentiellen und ihrer relativen kinetischen Energie kleiner Null ist. Dieser Mechanismus der Clusterbildung wird „Multiple Collision“-Modell genannt, weil die emittierten Teilchen von verschiedenen Stoßpartnern die Energie zum Verlassen der Oberfläche erhalten.

Im folgenden wird der unter 3) genannte Clusterbildungsmechnismus für homonukleare Metallcluster als der einzig mögliche betrachtet.

Emittierte Atome können nur Cluster bilden, wenn sie nahezu gleichzeitig von der Oberfläche starten und einen nicht allzu großen Abstand voneinander haben, damit sie trotz ihrer kinetischen Energie im Schwerpunktsystem noch eine stabile Konfiguration bilden können. Daher werden nur Teilchen einen Cluster bilden, die aus einer Fläche f von der Oberfläche stammen. Bezeichnet man die Fläche, aus der in einer Stoßkaskade Teilchen emittiert werden können, mit F, dann ergibt sich für die Ausbeute von Dimeren in Abhängigkeit von der individuellen Zerstäubungsausbeute Y einer betrachteten Stoßkaskade [Ge75a]:

$$Y_2(Y) \propto \frac{f}{F} \cdot \binom{Y}{2} \tag{9.1}$$

und folgerichtig für die Trimerbildung

$$Y_3(Y) \propto \left(\frac{f}{F}\right)^2 \cdot \binom{Y}{3} \tag{9.2}$$

d.h. in allgemeiner Formulierung für *n*-Cluster

$$Y_n(Y) \propto \left(\frac{f}{F}\right)^{n-1} \cdot \binom{Y}{n} = \left(\frac{f}{F}\right)^{n-1} \cdot \frac{Y \cdot (Y-1) \cdot \ldots \cdot (Y-n+1)}{n!} \tag{9.3}$$

An dieser Stelle nähern Hartman et al. [Ha97a] für *große* Zerstäubungsausbeuten Y

$$Y_n(Y) \sim Y^n \tag{9.4}$$

Dieser Zusammenhang der Clusterausbeute von der individuellen Zerstäubungsausbeute bedeutet, daß die relativen Clusterausbeuten beliebig groß werden, falls Y nur groß genug wird. Deshalb kann das Hartman-Modell nur eine Näherung für *kleine Y* darstellen. In Bild 9-1 sind die aus MD-Berechnungen ermittelten Clusterausbeuten für den Beschuß einer Silberoberfläche mit 4 keV-Ag_2-Clustern in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute in doppellogarithmischer Darstellung gezeigt. Zusätzlich sind die sich aus dem Hartman-Modell ergebenden Proportionalitäten eingetragen. Diese sind durch Anpassen des entsprechenden Polynoms an die Meßwerte bis zu einer Zerstäubungsausbeute $Y \leq 10$ ermittelt und beschreiben den Anstieg der Clusterbildung in diesem Bereich recht gut. Für größere Y ergeben sich aber signifikante Abweichungen, weil die MD-Simulationen hier zu deutlich weniger Dimeren und Trimeren führen als das im Hartman-Modell vorhergesagt wird.

Im folgenden wird deshalb auf die von Hartman et al. gemachte Näherung, die zu Gleichung (9.4) führt, verzichtet und außerdem die Fläche F, aus der zerstäubte Teilchen stammen können, nicht weiter als konstant betrachtet.

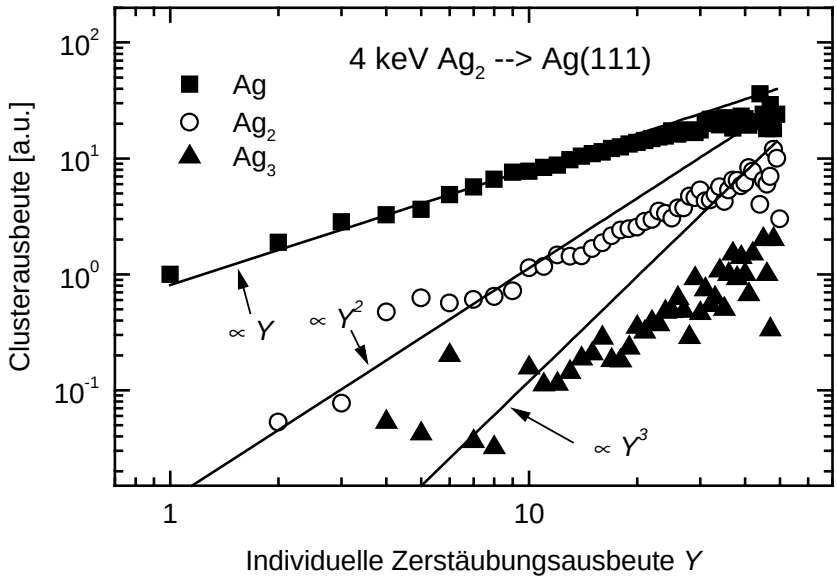

Bild 9-1: Clusterausbeute in Abhängigkeit von der individuellen Zerstäubungsausbeute (Daten aus [Li01]); Linien: Clusterausbeute gemäß Hartman-Modell

M. Lindenblatt zeigt in seiner Diplomarbeit [Li01], daß die Fläche, aus der Atome bei einer Stoßkaskade im Mittel emittiert werden können, grob mit $F \propto Y$ skaliert. Die Fläche f hängt nur von der betrachteten Clustergröße ab, also $f = f(n)$, und ist damit unabhängig von Y. Somit ergibt sich für die Clusterausbeuten

$$Y_2(Y) = C_2 \cdot \frac{1}{Y} \cdot \frac{Y!}{(Y-2)! \cdot 2!} = C_2 \cdot \frac{1}{Y} \cdot \frac{Y \cdot (Y-1) \cdot (Y-2) \cdot \ldots \cdot 1}{(Y-2) \cdot (Y-3) \cdot \ldots \cdot 1 \cdot 2}$$

$$= C_2 \cdot \frac{Y-1}{2} \quad \Rightarrow \quad \propto Y \quad \text{für große } Y \tag{9.5}$$

$$Y_3(Y) = C_3 \cdot \frac{1}{Y^2} \cdot \frac{Y!}{(Y-3)! \cdot 3!} = C_3 \cdot \frac{1}{Y^2} \cdot \frac{Y \cdot (Y-1) \cdot (Y-2) \cdot (Y-3) \cdot \ldots \cdot 1}{(Y-3) \cdot (Y-4) \cdot \ldots \cdot 1 \cdot 6}$$

$$= C_3 \cdot \frac{(Y-1) \cdot (Y-2)}{6Y} \quad \Rightarrow \quad \propto Y \quad \text{für große } Y \tag{9.6}$$

$$Y_n(Y) = C_n \cdot \frac{(Y-1)\cdot(Y-2)\cdot\ldots\cdot(Y-n+1)}{n!\cdot Y^{n-2}} \quad \Rightarrow \quad \propto Y \quad \text{für große } Y \tag{9.7}$$

wobei C_n Proportionalitätskonstanten sind. Alle Clusterausbeuten wie auch die Ausbeuten der Atome sind somit für hohe Zerstäubungsausbeuten proportional zu *Y*, daher werden die relativen Ausbeuten *Y(n)* konstante Verhältnisse annehmen. Unter Verwendung der Kenntnis, daß größere Cluster in nur sehr geringem Maße vorkommen, läßt sich die Atom-Ausbeute berechnen gemäß

$$Y_1(Y) \propto Y - 2\cdot C_2 \cdot Y_2(Y) - 3\cdot C_3 \cdot Y_3(Y) \tag{9.8}$$

In Abschnitt 9.3 werden die hier entwickelten Zusammenhänge für die relativen Clusterausbeuten von Ag, Ag_2 und Ag_3 mit Ergebnissen aus MD-Simulationen verglichen.

9.2 Kombinatorisches Modell zur Clusterbildung

Während das im vorhergehenden Abschnitt vorgestellte Mehrfachstoß-Modell auf statistisch verteilter Teilchenemission aus einer Fläche *F* basiert und eine Wahrscheinlichkeit bestimmt wird, daß emittierte Teilchen aus einer Teilfläche *f* stammen, beruht das nun folgende Modell auf einer kombinatorischen Argumentation. Die grundsätzliche Annahme, daß Clusterbildung zwischen gleichen Metall-Atomen nur durch voneinander unabhängig zerstäubte Teilchen möglich ist, wird dabei ebenfalls vorausgesetzt.

9.2.1 Modellannnahmen

Für das Kombinatorische Modell zur Clusterbildung bei der Zerstäubung werden folgende Annahmen gemacht:

- Alle zerstäubten Atome stammen aus der ersten Monolage. Die Zulässigkeit dieser Annahme läßt sich mit Hilfe von MD-Simulationen überprüfen. Dabei zeigt sich, daß bei 4 keV Ag_2-Beschuß auf eine (111)-orientierte Silberoberfläche ca. 90 % der emittierten Teilchen sich ursprünglich in der obersten Atomlage befinden. Dieser Anteil geht für 6 keV Ag_3-Beschuß auf etwa 81% zurück, ist aber immer noch groß.

- Nur an der Oberfläche benachbarte Atome können Cluster bilden. Auch dies läßt sich in MD-Rechnungen nachvollziehen. Gades und Urbassek [Ga95] beschiessen einen (100)-orientierten Kupfer-Modellkristall mit 1 keV-Kupferatomen und finden, daß zerstäubte Dimere zu ~60 % aus nächsten und zu ~20 % aus übernächsten Nachbarn bestehen. Bild 9-2 zeigt die Oberfläche mit den vier nächsten und vier übernächsten Nachbarn eines Atoms in einer Monolage eines (100)-orientierten fcc-Kristalls.
- Schließlich wird vorausgesetzt, daß die relative Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Zerstäubung von Atomen in Abhängigkeit vom Abstand des Primärteilcheneinschlags immer dieselbe ist. In [Li01] sind für verschiedene Zerstäubungsausbeuten diese Wahrscheinlichkeitsverteilungen aufgetragen und es zeigt sich, daß diese Annahme gerechtfertigt ist. Zur Vereinfachung wird für das Modell angenommen, daß alle Teilchen aus einem zusammenhängenden, kompakten Gebiet zerstäubt werden.

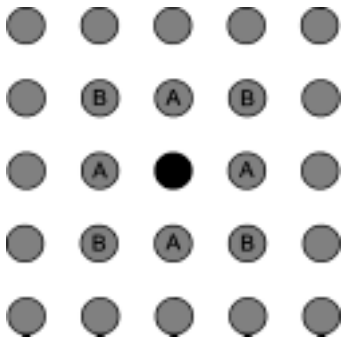

Bild 9-2: Nächste (A) und übernächste (B) Nachbarn eines Atoms in einer Atomlage eines (100)-orientierten fcc-Kristalls

Unter der Voraussetzung, daß die relative Ausbeute zerstäubter Cluster der Größe n in Abhängigkeit von Y nur davon abhängt, wieviele *Möglichkeiten zur Clusterbildung* es gibt, läßt sich die relative Ausbeute an n-Clustern darstellen als

$$Y(n) = k_n \cdot M_n(Y)\,. \tag{9.9}$$

Dabei sind $M_n(Y)$ die Anzahl der Möglichkeiten, einen n-Cluster zu bilden und k_n Proportionalitätskonstanten. Die Anzahl zerstäubter Monomere ergibt sich dann zu

$$Y(1) = Y - 2 \cdot k_2 \cdot M_2(Y) - 3 \cdot k_3 \cdot M_3(Y) - \ldots \tag{9.10}$$

D.h. von der Gesamtzahl aller zerstäubten Atome werden die in Clustern gebundenen subtrahiert.

9.2.2 Auszähl-Algorithmus

In diesem Abschnitt wird ein Auszählverfahren beschrieben, mit dessen Hilfe ein Zusammenhang zwischen Dimer- bzw. Trimerausbeute und der Zerstäubungsausbeute Y gewonnen wird. Unter Anwendung der in Abschnitt 9.2.1 gemachten Modellannahmen wird für eine steigende Zerstäubungsausbeute die Anzahl der Möglichkeiten zur Clusterbildung am Beispiel einer (100)-orientierten Oberfläche eines fcc-Kristalls ausgezählt. Es wird sich zeigen, daß diese Anzahl in Abhängigkeit von Y proportional zur Anzahl der gebildeten Cluster ist. Für die Bildung von Dimeren können gemäß der Modellannahmen nur die beiden in Bild 9-3 gezeigten Konfigurationen zerstäubter Atome beitragen.

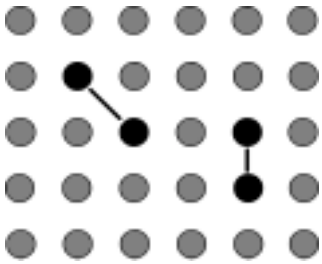

Bild 9-3: Dimerbildung ist in der Modellvorstellung nur mit nächsten oder übernächsten Nachbarn möglich

Dementsprechend sind in Bild 9-4 die mit steigendem Y zunehmenden Möglichkeiten zur Dimerbildung dargestellt. In vier Spalten ist hier die Zerstäubungsausbeute, die zugehörige Anordnung der Atome an der Oberfläche, die Anzahl der Möglichkeiten zur Dimerbildung und die Zunahme dieser Anzahl mit der Zerstäubungsausbeute gezeigt. Die durch ein zusätzlich zerstäubtes Atom hinzugewonnenen Bildungsmöglichkeiten für Dimere sind jeweils durch Bindungen angedeutet. Um Systematik in das Modell zu bringen, werden stets quadratische Anordnungen der zerstäubten Atome bevorzugt. An ein Quadrat wird dann bei weiterer Zunahme von Y auf der rechten Seite eine neue Reihe gebildet, bis ein Rechteck entstanden ist. Das Zufügen einer Reihe darüber führt schließlich zur Ausbildung eines neuen Quadrates.

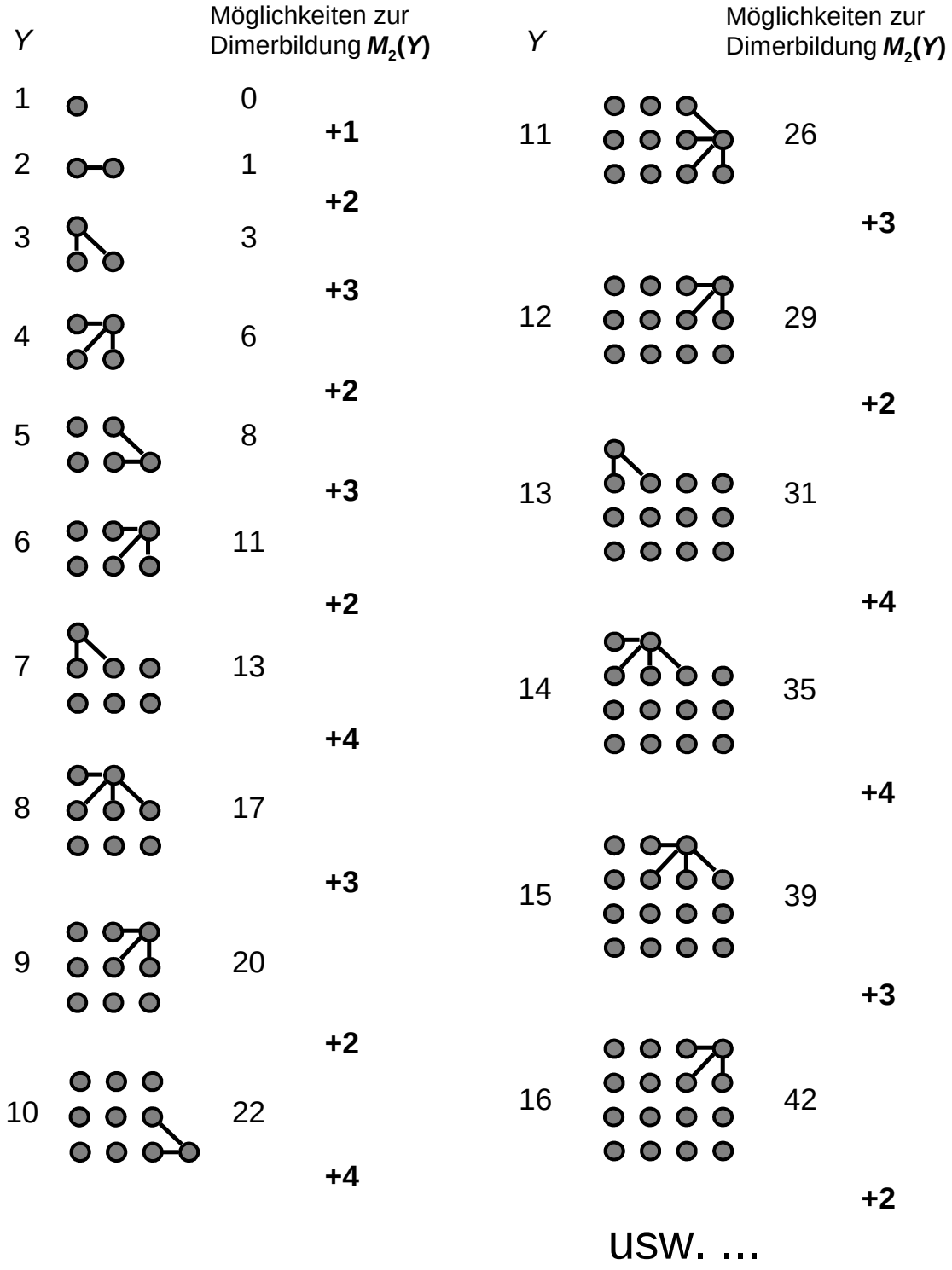

Bild 9-4: *Möglichkeiten der Dimerbildung; in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute Y ist die Anordnung der zerstäubten Atome in der Oberfläche gemäß den Modellvorstellungen, die Anzahl der Möglichkeiten zur Clusterbildung und die Zunahme dieser Anzahl mit steigendem Y gezeigt*

Die Gesetzmäßigkeit der Zunahme von Dimerbildungsmöglichkeiten zeigt Bild 9-5. Die zusätzliche Emission eines Atoms, das eine neue Reihe beginnt, schafft zwei weitere Bildungsmöglichkeiten, jedes weitere vier; außer der Abschluß einer Reihe, der immer zum Entstehen eines Rechtecks oder Quadrates führt, bringt lediglich einen Gewinn von drei weiteren Möglichkeiten zur Dimerbildung. Dieser Zusammenhang läßt sich leicht in einem Algorithmus formulieren, mit dessen Hilfe die schnelle Berechnung der Dimerbildungsmöglichkeiten auch für größere *Y* möglich ist. Dies wird mittels eines kleinen Pascal-Programms realisiert.

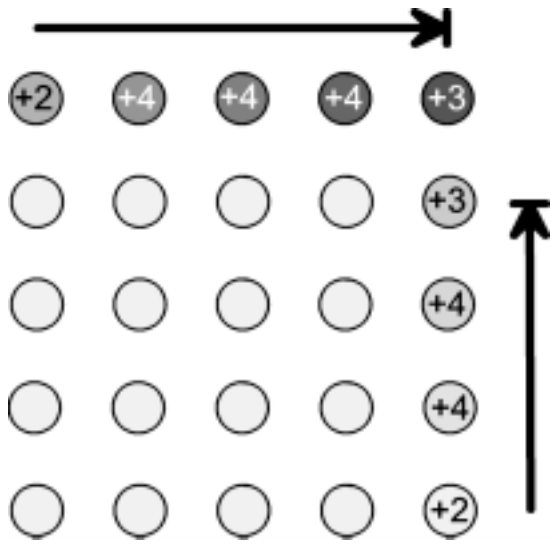

Bild 9-5: Zunahme der Dimerbildungsmöglichkeiten

Analog dazu, wenngleich mit mehr Aufwand, läßt sich die Entwicklung der Trimerbildung mit der Zerstäubungsausbeute bestimmen. In Bild 9-6 sind die fünf Möglichkeiten zur Trimerbildung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn an der Oberfläche gezeigt.

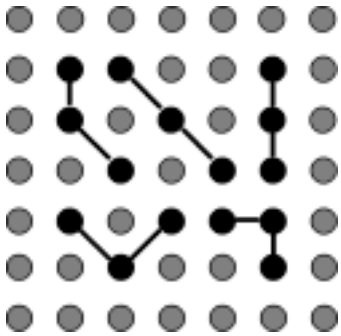

Bild 9-6: Trimerbildung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn an der Oberfläche

In Bild 9-7 ist dargestellt, in welcher Weise diese fünf Möglichkeiten zur Trimerbildung bei verschiedenen Zerstäubungsausbeuten beitragen können. Bis $Y = 9$ sind hier alle Trimerbildungsmöglichkeiten explizit aufgelistet. Die beiden letzten Zahlen-Spalten enthalten wiederum die Anzahl der Bildungsmöglichkeiten, sowie deren Zunahme mit Y.

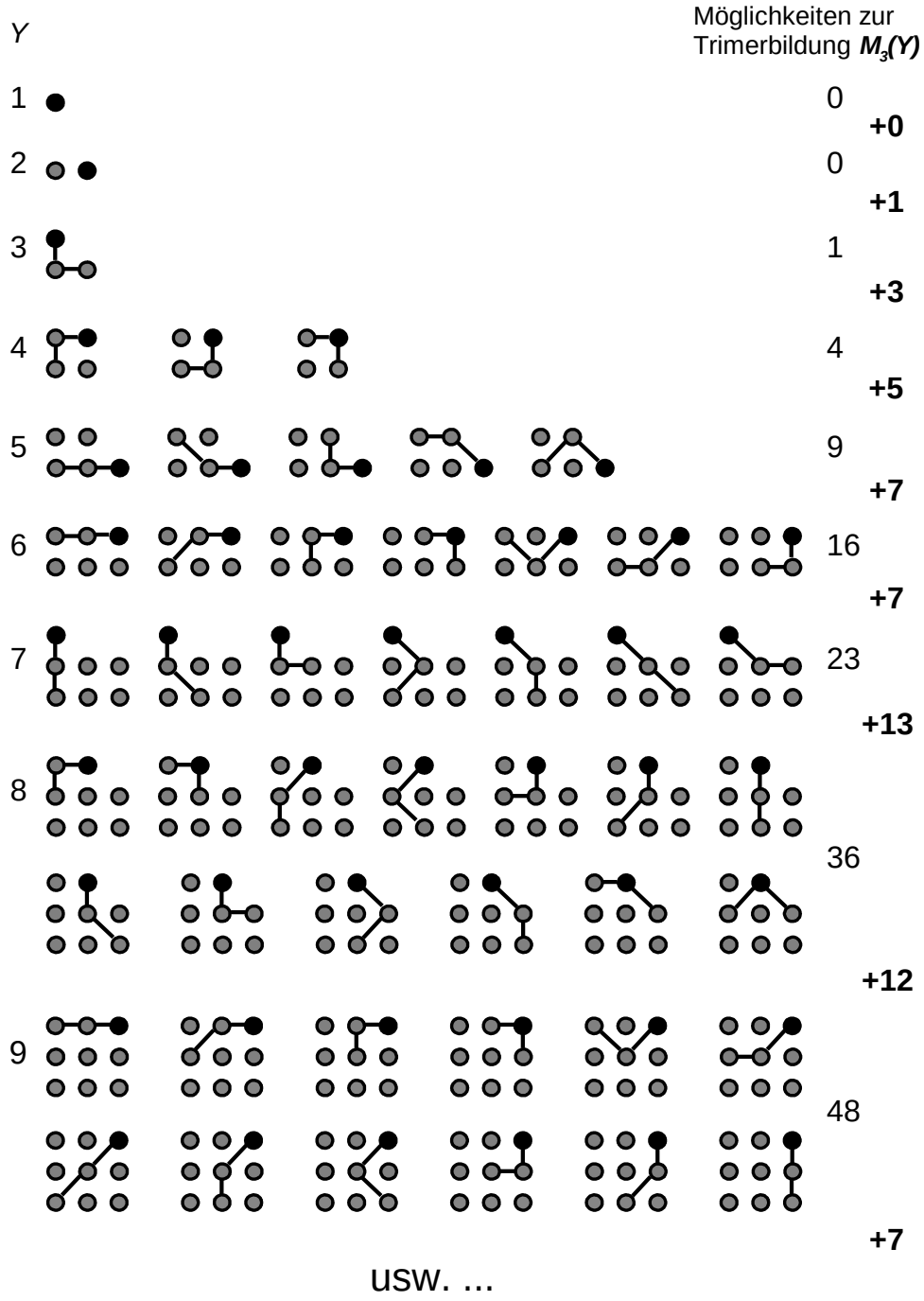

Bild 9-7: Möglichkeiten der Trimerbildung in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute Y

Auch bei der Trimerbildung findet man eine Gesetzmäßigkeit in der Zunahme der Möglichkeiten zur Clusterbildung, wie in Bild 9-8 gezeigt. Jedes zerstäubte Atom, das den Beginn einer neuen Reihe bildet, führt zu weiteren sieben Möglichkeiten,

die in der ersten Reihe von Bild 9-8 dargestellt sind. Das zweite Atom der neuen Atomreihe bewirkt die Zunahme der Möglichkeiten um 15. Das dritte Atom und alle folgenden ergeben eine Zunahme um 20 bis kurz vor Abschluß der Reihe.

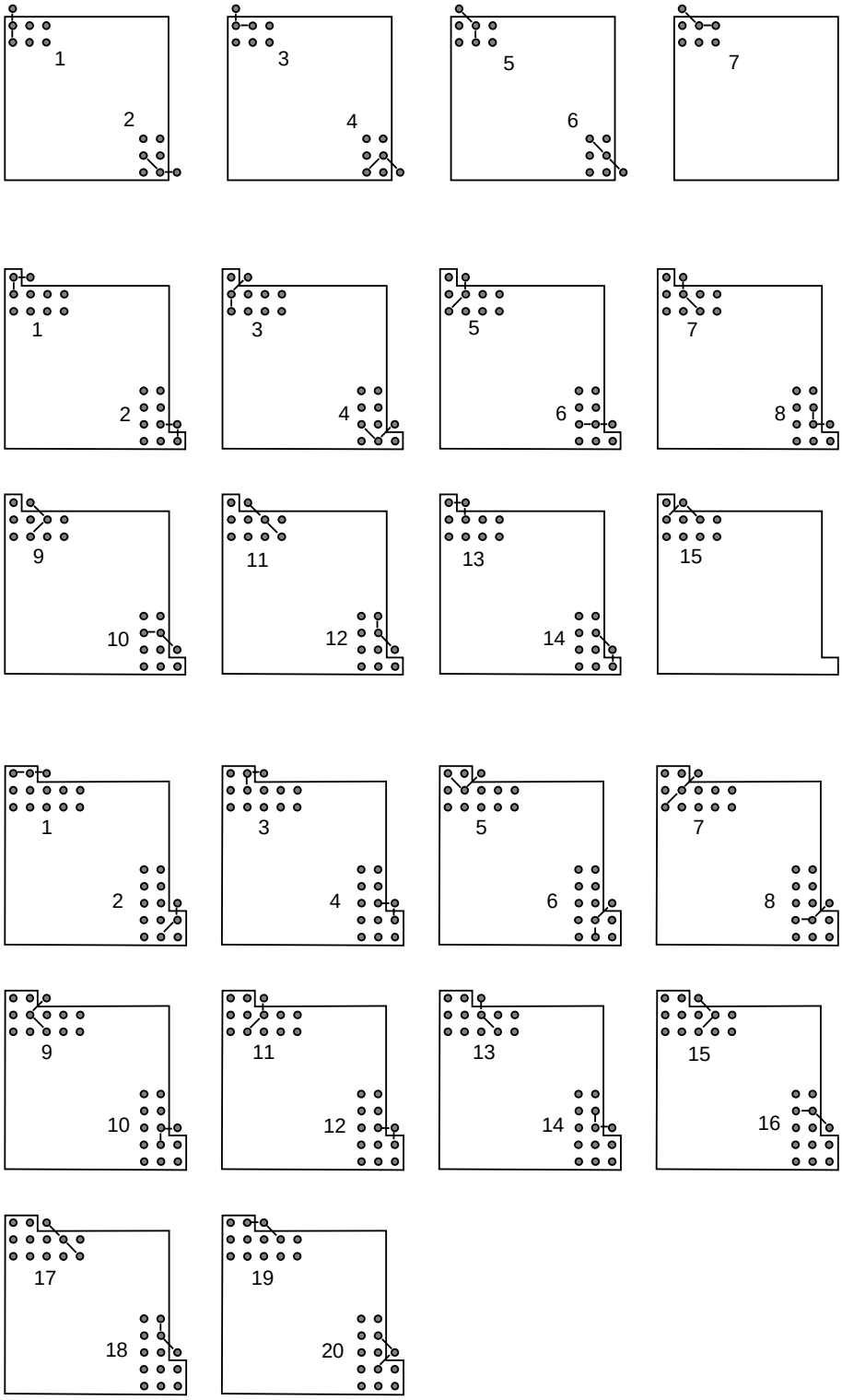

Bild 9-8: Zunahme der Trimerbildungsmöglichkeiten

Den Reihenabschluß zeigt Bild 9-9. Das vorletzte Atom einer Reihe hat 18, das letzte 12 Möglichkeiten, mit nächsten und übernächsten Nachbarn ein Trimer zu bilden. Auch die Auszählung der Möglichkeiten zur Trimerbildung läßt sich analog zur Dimerbildung als Algorithmus formulieren.

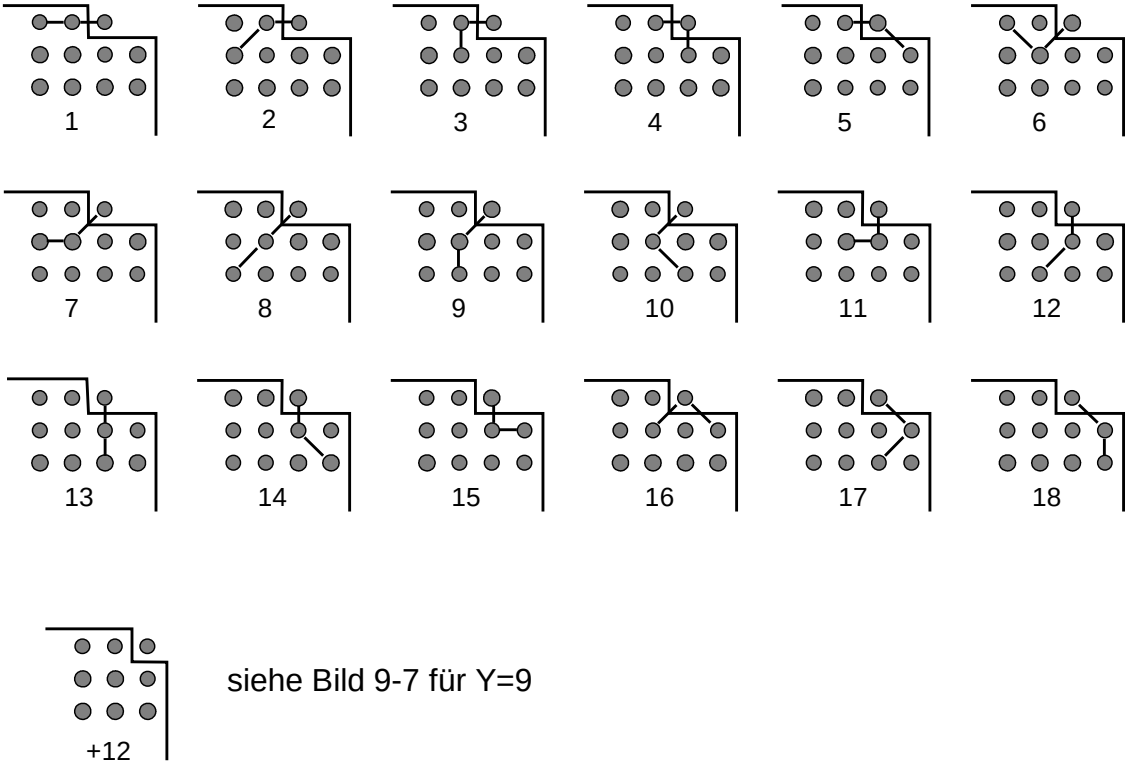

Bild 9-9: Zunahme der Trimerbildungsmöglichkeiten

In den folgenden Abschnitten werden die beiden vorgestellten Modelle auf ihre Tauglichkeit hin überprüft, Clusterausbeuten in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute zu beschreiben. Zu diesem Zweck findet ein Vergleich mit Ergebnissen aus MD-Berechnungen und Experimenten statt.

9.3 Vergleich Clusterbildungsmodell - MD-Simulation

Ein Vergleich der beiden in 9.1 und 9.2 beschriebenen Modelle zur Clusterbildung mit Ergebnissen aus MD-Berechnungen bietet einen erheblichen Vorteil gegenüber dem Vergleich mit Experimenten. Bei den durch Berechnung gewonnenen Ergebnissen ist es nämlich möglich, die relativen Clusterausbeuten bei einer individuellen

Zerstäubungsausbeute zu bestimmen, da hier die Ergebnisse durch Rechnen einzelner Trajektorien, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, gewonnen werden. Die Information, wieviele solcher Trajektorien zu einer bestimmten Zerstäubungsausbeute führen und welche Clusterausbeuten damit verbunden sind, läßt sich nutzen, um die Verläufe von Atom-, Dimer- und Trimervorkommen bei der Zerstäubung in Abhängigkeit von der individuellen (nicht gemittelten) Zerstäubungsausbeute Y zu bestimmen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Y *nicht* eine Zerstäubungsausbeute im exakten Sinne der Definition ist, sondern gilt

$$Y = \frac{\text{Anzahl der Atome, die die Oberfläche verlassen}}{\text{Primärteilchen}}, \tag{9.11}$$

wobei sich unter den zerstäubten Atomen auch die zurückgestreuten Primärteilchen befinden können, d.h. Y gibt an, wieviele Atome die Oberfläche insgesamt verlassen. Dies ist die für die Clusterbildung relevante Größe, da auch rückgestreute Primärteilchen in Clustern gebunden sein können. Für die Zerstäubung von Silber unter zwei Beschußbedingungen, nämlich 5 keV Ag- und 4 keV Ag_2-Beschuß, ist in Bild 9-10 die Anzahl zerstäubter Atome, Dimere und Trimere in Abhängigkeit von Y gezeigt. Die Daten stammen aus [Li01].

Es fällt auf, daß die Kurvenverläufe von Atom über Dimer bis zum Trimer eine immer weniger glatte Form haben. Dies liegt darin begründet, daß Dimere seltener zerstäubt werden als Atome und Trimere in noch geringerem Maße vorkommen. Daher ist deren Kurvenverlauf von starkem Rauschen dominiert. Für besonders kleine wie für sehr große Zerstäubungsausbeuten ist ebenfalls ein stärkeres Rauschen zu erkennen. Dies läßt sich damit erklären, daß diese Zerstäubungsausbeuten nur selten vorkommen und damit eine Mittelung über nur wenige Werte mit gleichem Y möglich ist, sofern überhaupt mehr als eine Trajektorie die entsprechende Zerstäubungsausbeute liefert.

Zusätzlich sind in Bild 9-10 als Linien die Verläufe eingezeichnet, die sich aus den beschriebenen Clusterbildungsmodellen ergeben. Dabei ist die Abhängigkeit der Clustervorkommen von Y durch die Modelle gegeben, als Anpaßparameter bleibt nur ein Proportionalitätsfaktor. Für das Mehrfachstoß-Modell sind hier die Kurven gemäß den Gleichungen (9.5), (9.6) und (9.8) eingetragen, wobei für

$$C_2 = \frac{2}{7} \quad \text{und} \quad C_3 = \frac{1}{9}$$

gesetzt wird. Für die Konstanten in den Gleichungen (9.9) und (9.10) des Kombinatorischen Modells werden die Werte

$k_2 = 0{,}05$ und $k_3 = 0{,}002$

gewählt.

Es zeigt sich in Bild 9-10, daß beide Modelle den Verlauf von Atom und Dimer für beide Beschußbedingungen a) und b) sehr gut beschreiben. Der Verlauf der Trimerausbeute in Abhängigkeit von *Y* scheint in Bild 9-10b durch das Kombinatorische Modell etwas besser beschrieben als durch das Mehrfachstoß-Modell. In Bild 9-10a weichen die Ag_3-Datenpunkte deutlich von den Modellvorhersagen ab, allerdings ist hier die Streuung der Werte besonders stark.

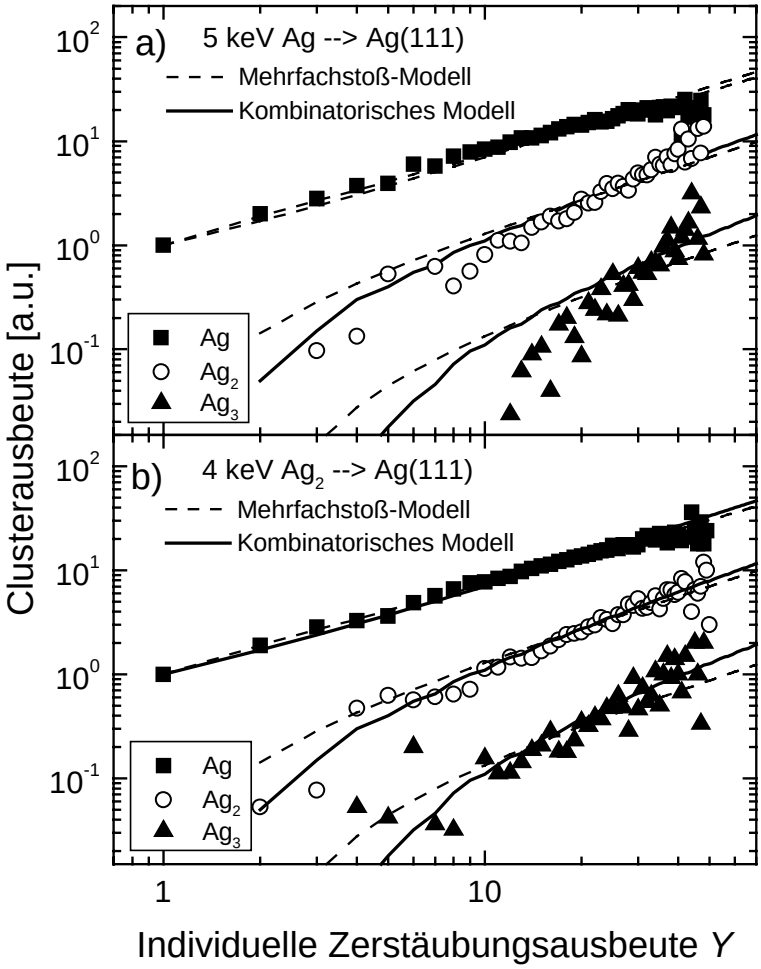

Bild 9-10: Clusterausbeute in Abhängigkeit von der individuellen Zerstäubungsausbeute (Daten aus [Li01])

Mit der Bestimmung der Anpaßparameter k_2 und k_3 in Bild 9-10 ergibt sich die Möglichkeit, mit Hilfe des Kombinatorischen Modells für jede Zerstäubungsausbeute die relativen Clustervorkommen bis zum Trimer vorherzusagen. An die relative Clusterausbeute in Abhängigkeit von der Clustergröße *n* läßt sich das

Potenzgesetz (2.1) anpassen und daraus für jede Zerstäubungsausbeute Y ein δ-Wert gewinnen. Damit gelangt man zu dem durchgezogenen Linienverlauf, der in Bild 9-11 eingetragen ist. Nach einem steilen Anstieg der Clusterbildung bis $\overline{Y} \approx 15$, steigt die Kurve nur noch flach an, d.h. die Clusterbildung unterliegt einem Sättigungseffekt. Die ebenfalls in Bild 9-11 gezeigten Meßwerte resultieren aus MD-Simulationen, wobei neben der Primärteilchenart deren Beschußenergie variiert ist. Die durch Simulation gewonnenen und ebenfalls nur bis zur Clustergröße $n \leq 3$ gefitteten δ-Werte aus dem Potenzgesetz-Zusammenhang (Gl. (2.1)) streuen um den vom Kombinatorischen Modell vorhergesagten Kurvenverlauf.

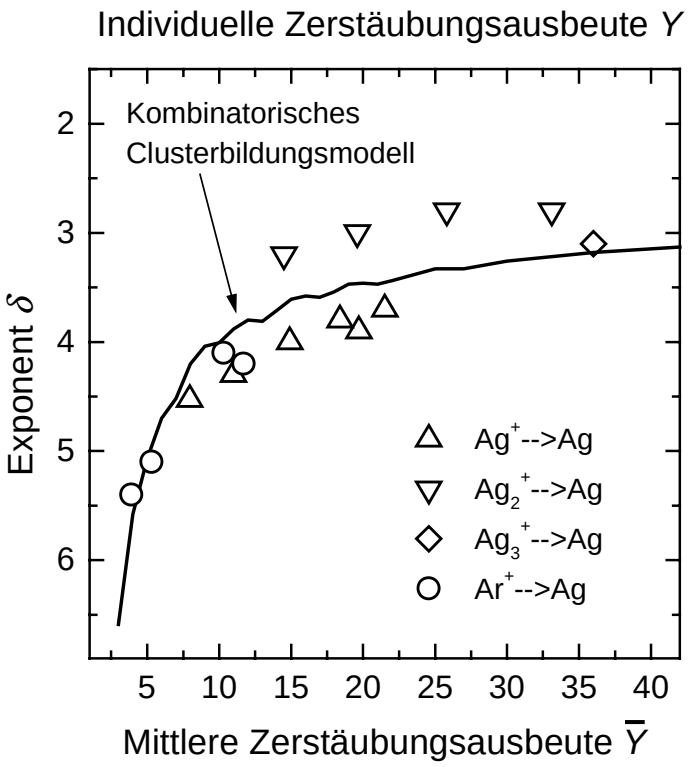

Bild 9-11: Exponent δ des Potenzgesetz-Zusammenhangs der relativen Clusterausbeuten in Abhängigkeit von der mittleren Zerstäubungsausbeute; alle Datenpunkte stammen aus MD-Simulationen, die Anpaßkurven zur Ermittlung von δ sind stets für Clustergrößen $n \leq 3$ gefittet

9.4 Vergleich Clusterbildungsmodell - Experiment

Um die Modellvorhersagen zur Clusterbildung mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, ist in Bild 9-12 der experimentell ermittelte Exponent δ gegen die mittlere Zerstäubungsausbeute $\overline{Y}$ aufgetragen. Außerdem ist der aus dem Kombinatorischen Clusterbildungsmodell gefolgerte Verlauf von δ in Abhängigkeit von der individuellen Zerstäubungsausbeute Y als Linie eingezeichnet. Der qualitative Verlauf des vom Modell vorhergesagten und des gemessenen Exponenten δ ist ähnlich, doch liegen alle Meßpunkte deutlich unter der Linie. Die Begründung hierfür liegt darin, daß zwar der Kurvenverlauf durch den Modellmechnismus festgelegt ist, doch wird die horizontale Position der Kurve durch den Angleich der beiden Modell-Parameter k_2 und k_3 an Clusterausbeuten aus MD-Simulationen bestimmt. Da in den Computer-Berechnungen die im Experiment möglicherweise auftretenden Fragmentierungsprozesse bei der Nachionisation nicht berücksichtigt sind, werden in den MD-Simulationen stets mehr Cluster detektiert als dies im Experiment möglich ist. Außerdem werden in den MD-Berechnungen eventuell die Trimervorkommen überschätzt (siehe Abschnitt 8.3). Aus diesen Gründen müssen die experimentell ermittelten δ-Werte höher sein, also unter der Linie liegen.

Eine zusätzliche Problematik ergibt sich aus der Berechnung der Teilchenflüsse aus den gemessenen Teilchendichten unter Verwendung der mittleren Teilchengeschwindigkeit. In der Auswertung werden mittlere Geschwindigkeiten und damit kinetische Energieverteilungen verwendet (Kapitel 8), die für Zerstäubungsprozesse im Bereich der linearen Stoßkaskade ermittelt sind. Dieser Bereich wird beim Beschuß mit 21 keV Ag_3^+ gewiß verlassen, die Energieverteilungen der zerstäubten Teilchen werden sich beim Übergang zum „Spike“-Bereich verändern.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Ermittlung der δ-Werte für kleine Clustergrößen $n \leq 3$ aus historischer Sicht eigentlich nicht sinnvoll ist. Denn die Potenzgesetz-Abhängigkeit (2.1) wurde eingeführt, um die relative Ausbeute größerer Cluster zu beschreiben; bis $n \approx 5$ kann man auch den aus dem „multiple collision“-Modell abgeleiteten exponentiellen Zusammenhang der relativen Clusterausbeute von der Clustergröße (Gleichung (2.3)) benutzen [Wa95], [Wu95].

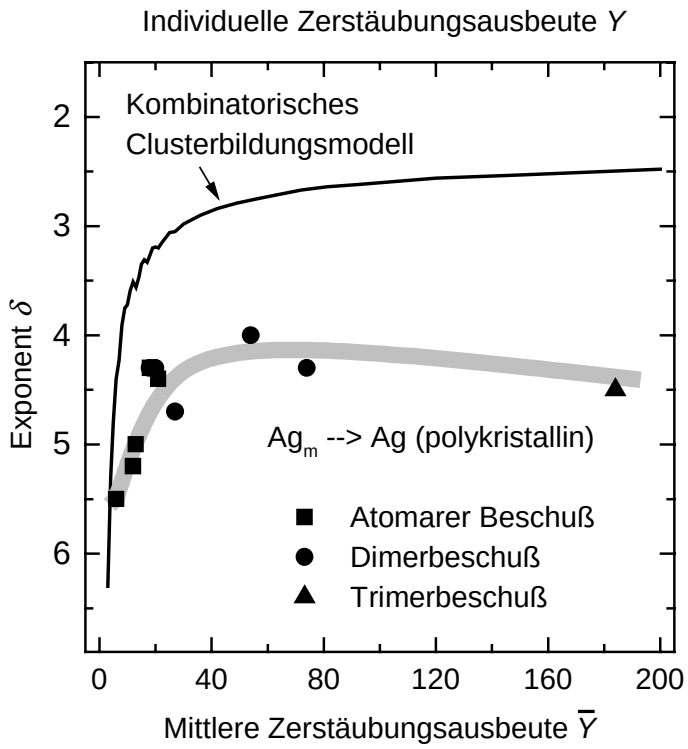

Bild 9-12: Exponent δ des Potenzgesetz-Zusammenhangs der relativen Clusterausbeuten in Abhängigkeit von der mittleren Zerstäubungsausbeute; alle Datenpunkte stammen aus Experimenten, die Anpaßkurven zur Ermittlung von δ sind stets für Clustergrößen $n \leq 3$ gefittet

Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus Experimenten, Modellen zur Clusterbildung und früheren Messungen von durch Gold-Clusterionenbeschuß zerstäubten Ta_n^+-Clusterionen vergleichend zusammengefaßt.

Als zentrales und wichtigstes Ergebnis der experimentellen Untersuchungen ergibt sich, daß das Maß an Clusterbildung beim Zerstäubungsprozeß im wesentlichen nur durch die Zerstäubungsausbeute bestimmt ist. Bild 8-9 zeigt, daß die Zerstäubungsausbeute stark von der Wahl des Projektils abhängt und die relative Clusterausbeute insbesondere großer Cluster einem Verlauf folgt, der zunächst mit der Ausbeute stark ansteigt, dann aber für große $\bar{Y}$ wieder leicht fällt. In Bild 8-10 ist dargestellt, daß die Clusterbildung, die mit dem δ-Exponenten des Potenzgesetzes (2.1) quantifiziert wird, bis zu einer Zerstäubungsausbeute von $\bar{Y} \approx 20$ steil ansteigt. Für höhere Ausbeuten ergibt sich dann allerdings kein weiterer Anstieg. Diese Beobachtung wurde vorher nie gemacht, weil die bisherigen Untersuchungen der relativen Clusterausbeute stets für vergleichsweise kleine $\bar{Y} < 20$ durchgeführt sind.

Es ergibt sich scheinbar ein Widerspruch zu Messungen von Belykh et al. [Be00a], [Be97a], die bei der Zerstäubung von Ta_n^+-Clusterionen unter Au_m^--Beschuß (m = 1, 2, 3) bei einer Beschußenergie von 6 keV pro Atom eine deutliche Abhängigkeit der Clusterausbeute von der Projektilgröße feststellen (Bild 3-1). Dies widerspricht den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen (Abschnitt 8.2). Zieht man die Zerstäubungsausbeute in Betracht, dann löst sich der Widerspruch zwischen beiden Experimenten. Die Zerstäubungsausbeute beim Beschuß von Tantal mit 6 keV Au^--Atomen kann mit etwa $\bar{Y} \approx 3$ abgeschätzt werden. Dies ist nämlich die Zerstäubungsausbeute von Tantal unter 6 keV Hg^+-Beschuß [Be81]. Da sich ^{197}Au und ^{201}Hg in Masse und Kernladungszahl nur gering unterscheiden, erwartet man sehr ähnliche Zerstäubungsausbeuten. Nimmt man an, daß die Erhöhung von $\bar{Y}$ im Experiment von Belykh et al. in gleicher Weise skaliert wie bei dem in Kapitel 8.4 gezeigten Beschuß von Silber mit Sb_m^+-Clustern, dann gilt beim Tantal-Experiment $3 \le \bar{Y} \le 43$. Der Anstieg der relativen Clusterausbeute ist damit allein durch die Erhöhung von $\bar{Y}$ erklärbar, denn wie Bild 8-10 zeigt, läuft das Experiment von Belykh et al. nur im Bereich einer deutlichen Zunahme der Clusterbildung ab.

Auf eine Unsicherheit bei der Messung zerstäubter *ionisierter* Cluster und dem Versuch, daraus Erkenntnisse über die Zerstäubung von Clustern im allgemeinen,

d.h. auch der neutralen zu gewinnen, sei an dieser Stelle hingewiesen. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit, also die Wahrscheinlichkeit, daß ein zerstäubtes Teilchen in geladenem Zustand die Oberfläche verläßt, hängt von der Energie des Primärbeschußteilchen ab. In [Wi79a] wird über die Zerstäubung von Si^+ unter Edelgasatom und -dimerbeschuß mit Primärteilchenenergien von 1,5 bis 30 keV berichtet und eine starke Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von der Primärteilchenenergie festgestellt, während die Projektilgröße eine eher untergeordnete Rolle spielt. Eine weitere Unsicherheit bei in [Be00a] und [Be97a] gezeigten Daten ergibt sich durch experimentelle Probleme, die erst nach Veröffentlichung der Ergebnisse erkannt wurden.

Der leichte scheinbare Rückgang der Clusterausbeute mit $\overline{Y}$ für große Zerstäubungsausbeuten in Bild 8-10 ist eventuell nicht real vorhanden, weil in der Auswertung bei der Konvertierung der Teilchendichten in -flüsse (siehe Kapitel 8) für alle Beschußbedingungen die kinetischen Energieverteilungen von Atomen und Clustern angenommen werden, die unter den Zerstäubungsbedingungen der linearen Stoßkaskade ermittelt sind. Bei hohen Zerstäubungsausbeuten, die durch eine hohe Energiedichte an der Oberfläche hervorgerufen sind, findet aber gewiß ein Übergang vom Bereich der linearen Stoßkaskade zum „Spike“-Bereich statt, wie er in Kapitel 1 beschrieben ist. Damit verbunden erwartet man eine Änderung der kinetischen Energieverteilungen der zerstäubten Teilchen, die bei der Berechnung der Teilchenflüsse berücksichtigt werden müßte.

Folgende qualitative Diskussion verdeutlicht dies. Die mittlere Emissionsgeschwindigkeit geht für höhere Zerstäubungsausbeuten zurück [Ah81]. Damit wird die Teilchendichte bei gleichem Fluß größer, weshalb die Meßsignale den Teilchenfluß überschätzen. Dieser Effekt wird bei zerstäubten Atomen am größten sein, weil hier die Energieverteilung im Linearen Stoßkaskaden-Bereich die ausgeprägtesten hochenergetischen Anteile hat [Wa94], [Wa95]. (Die Geschwindigkeitsverteilungen der Cluster werden mit zunehmender Clustergröße schmaler.) Damit wird der Fluß zerstäubter Atome überschätzt und somit die relative Clusterausbeute bei hohen Zerstäubungsausbeuten *unter*schätzt.

Ein Maximum in der Clusterbildung in Abhängigkeit von $\overline{Y}$ wird bereits von Urbassek et al. in [Co96] vorgeschlagen, wobei die Clusterbildung als abhängig von der Energiedichte bei der Zerstäubung im Festkörper gesehen wird. Nach dieser Argumentation wird die Bildung insbesondere größerer Cluster unwahrscheinlicher, wenn die Energiedichte so stark ansteigt, daß es zur Ausbildung eines „Spikes“ kommt. Die Frage nach einem Maximum in der Clusterbildung läßt sich wegen der fehlenden Kenntnis der kinetischen Energieverteilung zerstäubter Teilchen unter 21 keV Ag_3-Beschuß aufgrund der experimentellen Ergebnisse hier nicht abschließend beantworten.

Der Vergleich von Experiment und Molekulardynamik-Simulation für Ag_m-Beschuß (m = 1, 2, 3) mit einer Primärteilchenenergie von 2 keV pro Atom ergibt eine prinzipielle Übereinstimmung. Daß in den MD-Simulationen mehr zerstäubte Trimere im Verhältnis zu den Atomen detektiert werden, ist möglicherweise ein Fragmentierungseffekt bei der Nachionisation der Neutralteilchen im Experiment oder aber eine Überschätzung des Trimervorkommens bei den MD-Rechnungen.

Die Daten aus den MD-Simulationen dienen zum Vergleich mit den Konsequenzen aus zwei Clusterbildungsmodellen. Ein Modell ist das Mehrfachstoß-Modell, in dessen ursprünglicher Formulierung [Ge75a] allerdings für die Fläche F, aus der bei einem Primärteilcheneinschlag Atome zerstäubt werden können, *nicht* die Proportionalität $F \propto Y$ eingesetzt wird. Das zweite vorgestellte Modell bestimmt auf kombinatorische Weise die Anzahl der Möglichkeiten zur Clusterbildung und nimmt eine Proportionalität der tatsächlich gebildeten Cluster zur Anzahl der Möglichkeiten hierzu an. Beide Modelle liefern eine von Probenmaterial und Projektil unabhängige Aussage zur relativen Clusterausbeute in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute. In ihrer vorgestellten Formulierung wird die Clusterbildung bis zum zerstäubten Trimer behandelt. Prinzipiell sind beide Modelle auch auf die Zerstäubung größerer Cluster erweiterbar, allerdings liegen bislang keine hinreichend statistisch abgesicherten Daten aus MD-Simulationen vor, die einen Vergleich ermöglichen.

Sowohl die Molekulardynamik-Simulationen wie auch die Clusterbildungs-Modelle beschreiben in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen eine stark ansteigende Clusterbildung bei kleinen Zerstäubungsausbeuten bis $\overline{Y} \approx 20$, die dann in Sättigung geht. Die Beobachtung dieser Sättigung gelingt erstmals im Rahmen der vorliegenden Arbeit, weil vorherige Untersuchungen der Bildung von Clustern stets bei deutlich kleineren Zerstäubungsausbeuten durchgeführt sind.

Zusammenfassung und Ausblick

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, erstmals unter Clusterionenbeschuß zerstäubte neutrale Cluster zu untersuchen. Zur Verfügung steht als Nachweissystem ein auf Laser-SNMS basierendes TOF-Massenspektrometer, mit dem die zerstäubten Teilchen mittels der VUV-Strahlung mit der Wellenlänge 157 nm eines Excimerlasers nachionisiert und in ihrer Masse separiert nachgewiesen werden können. Konstruktion und Aufbau einer Clusterionenquelle stehen am Beginn der Arbeit. Diese Primärteilchenquelle liefert durch Laserablation entstandene einfach positiv geladene Silberatome, -dimere und -trimere mit einer Beschußenergie von bis zu 21 keV.

Im Experiment wird eine polykristalline Silberoberfläche mit 7, 14 und 21 keV Ag_m^+-Clustern (m = 1, 2, 3) beschossen und die relative Clusterausbeute neutral zerstäubter Teilchen untersucht. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß die relative Clusterausbeute primär von der Zerstäubungsausbeute $\bar{Y}$ abhängt und nur indirekt von der Primärteilchenart (Atom, Dimer oder Trimer), die sich auf $\bar{Y}$ auswirkt. Auf einen deutlichen Anstieg der Clusterbildung mit der Zerstäubungsausbeute bis etwa $\bar{Y} \approx 40$ folgt eine Sättigung oder gar ein leichter Rückgang bei größeren $\bar{Y}$.

Für den Beschuß mit Ag_m (m = 1, 2, 3) unter konstanter Primärteilchengeschwindigkeit (2 keV pro Atom) wie auch bei einer konstanten Beschußenergie von 6 keV findet ein Vergleich experimentell ermittelter relativer Clusterausbeuten mit Daten aus MD-Simulationen aus [Li01] statt. Die gute qualitative Übereinstimmung der relativen Clusterausbeute mit dem Experiment für verschiedene Beschußbedingungen erlaubt es, die Erkenntnisse aus den MD-Berechnungen für einen Test von Clusterbildungsmodellen zu nutzen. Mit diesen beiden Modellen, dem aus der Literatur bekannten Mehrfachstoß-Modell [Ge75a] und dem in dieser Arbeit entwikkelten Kombinatorischen Modell, ist es möglich, den Verlauf der Clusterbildung in Abhängigkeit von der Zerstäubungsausbeute zu beschreiben.

Der im Experiment beobachtete leichte Rückgang der relativen Clusterausbeute für $\bar{Y} > 50$ ist vermutlich bedingt durch den Übergang des Zerstäubungsprozesses von der linearen Stoßkaskade zum „Spike“-Bereich, der sich durch eine hohe Energiedichte an der Oberfläche auszeichnet. Um diese Frage zu klären, ist eine Erweiterung der Clusterionenquelle um eine Ionenoptik nötig, die die Fokussierung des Primärbeschußpulses auf die Oberfläche ermöglicht. Mit einer damit verbundenen Erhöhung der Primärstromdichte ergibt sich ein größerer dynamischer Bereich beim

Nachweis, weil mehr Teilchen direkt unter dem Ionisationsvolumen des Lasers zerstäubt werden und dann ionisiert und nachgewiesen werden können. Damit ergibt sich die Möglichkeit zur Messung von kinetischen Energieverteilungen zerstäubter Atome und Cluster, wie dies z.B. in [Co91], [Wu93c], [He98] durchgeführt ist, nun allerdings unter Clusterionenbeschuß. In solchen Energieverteilungen sollte der Übergang zum „Spike“-Bereich erkennbar sein. Mit diesen Daten wäre dann eine Korrektur der relativen Clusterausbeuten unter Ag_3^+-Beschuß und eine verläßliche Aussage über den vermeintlichen Rückgang der Clusterbildung bei hohen Zerstäubungsausbeuten möglich.

Literaturverzeichnis

[Ah81] S. Ahmad, B. W. Farmery and M. W. Thompson: *Some Effects of Ion Mass on the Energy Spectrum of Sputtered Gold Atoms.* Philos. Mag. A **44**, 1387 (1981)

[Al61] O. Almén and G. Bruce: *Sputtering Experiments in the High Energy Region.* Nucl. Instr. Meth. **11**, 279 (1961)

[An73] H. H. Andersen and H. L. Bay: *Sputtering-Yield Studies on Silicon and Silver Targets.* Rad. Eff. **19**, 139 (1973)

[An74] H. H. Andersen and H. L. Bay: *Nonlinear Effects in Heavy-Ion Sputtering.* J. Appl. Phys. **45**, 953 (1974)

[An75] H. H. Andersen and H. L. Bay: *Heavy-Ion Sputtering Yields of Gold: Further Evidence of Nonlinear Effects.* J. Appl. Phys. **46**, 2416 (1975)

[An87] H. H. Andersen: *Computer Simulations of Atomic Collisions in Solids with Special Emphasis on Sputtering.* Nucl. Instr. Meth. B **18**, 321 (1987)

[An98] H. H. Andersen, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Chaumont and H. Bernas: *Giant Metal Sputtering Yields Induced by 20-5000 keV/Atom Gold Clusters.* Phys. Rev. Lett. **80**, 5433 (1998)

[Av91] R. S. Averback, T. Diaz de la Rubia, Horngming Hsieh and R. Benedek: *Interactions of Energetic Particles and Clusters with Solids.* Nucl. Instr. Meth. B **59/60**, 709 (1991)

[Ba96] K. Baudin, A. Brunelle, S. Della-Negra, D. Jacquet, P. Håkansson, Y. Le Beyec, M. Pautrat, R. R. Pinho, Ch. Schoppmann: *Sputtering of Large Size Clusters from Solids Bombarded by High Energy Cluster Ions and Fullerenes.* Nucl. Instr. Meth. B **112**, 59 (1996)

[Be00a] S. F. Belykh, B. Habets, U. Kh. Rasulev, A. V. Samartsev, L. V. Stroev, I. V. Veryovkin: *Relative Yields, Mass Distributions and Energy Spectra of Cluster Ions Sputtered from Niobium under keV Atomic and Polyatomic Gold Ion Bombardment.* Nucl. Instr. Meth. B **164-165**, 809 (2000)

[Be00b] S. F. Belykh, U. Kh. Rasulev, A. V. Samartsev, L. V. Stroev, A. V. Zinoviev: *High Non-Additive Sputtering of Silicon as Large Positive Cluster Ions under Polyatomic Ion Bombardment.* Vac. **56**, 257 (2000)

[Be73] A. Benninghoven: *Surface Investigation of Solids by the Statical Method of Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS).* Surf. Sci. **35**, 427 (1973)

[Be76] F. Bernhardt, H. Oechsner and E. Stumpe: *Energy Distributions of Neutral Atoms and Molecules Sputtered from Polycrystalline Silver.* Nucl. Instr. Meth. **132**, 329 (1976)

[Be81] Topics in Applied Physics, Vol. 47, *Sputtering by Particle Bombardment I* Editor: R. Behrisch, Springer-Verlag Berlin, 1981

[Be84] C. H. Becker and K. T. Gillen: *Surface Analysis by Nonresonant Multiphoton Ionization of Desorbed or Sputtered Species.* Anal. Chem. **5**6, 1671 (1984)

[Be91] Topics in Applied Physics, Vol. 64, *Sputtering by Particle Bombardment III* Editors: R. Behrisch and K. Wittmaack, Springer-Verlag Berlin, 1991

[Be95] G. Betz, W. Husinsky: *Molecular Dynamics Studies of Cluster Emission in Sputtering.* Nucl. Instr. Meth. B **102**, 281 (1995)

[Be97a] S. F. Belykh, V. I. Mateev, U. Kh. Rasulev, A. V. Samartev and I. V. Veryovkin: *Anomalous High Sputtering Non-Additivity of Large Cluster Ions under Molecular Bombardment of Metal.* Proceedings of the 11th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XI), Orlando, 1997

[Be97b] G. Betz, W. Husinsky: *Cluster Bombardment of Solids: A Molecular Dynamics Study.* Nucl. Instr. Meth. B **122**, 311 (1997)

[Be98a] S. F. Belykh, U. Kh. Rasulev, A. V. Samartsev, I. V. Veryovkin: *Comparative Study of Kinetic Energy Spectra and Mass Distributions of Ta_n^+ Ions Sputtered from Tantalum by Atomic and Molecular Ion Bombardment.* Nucl. Instr. and Meth. B **136-138**, 773 (1998)

[Be99] S. F. Belykh, V. I. Matveev, I. V. Veryovkin, A. Adriaens, F. Adams: *Model for Large Cluster Emission in Ion Sputtering of Metals Applied to Atomic and Polyatomic Ion Bombardments.* Nucl. Instr. Meth. B **155**, 409 (1999)

[Bi87] I. S. Bitensky and E. S. Parilis: *Shock Wave Mechanism for Cluster Emission and Organic Molecule Desorption under Heavy Ion Bombardment.* Nucl. Instr. Meth. B **21**, 26 (1987)

[Bl68] G. Blaise et G. Slodzian: *Émission ionique secondaire des métaux de la première série de transition.* C. R. Acad. Sc. Paris B **266**, 1525 (1968)

[Bl85] L. A. Bloomfield, M. E. Geusic, R. R. Freeman and W. L. Brown: *Negative and Positive Cluster Ions of Carbon and Silicon.* Chem. Phys. Lett. **121**, 33 (1985)

[Bo94] K. Boussofiane-Baudin, A. Brunelle, P. Chaurand, S. Della-Negra, J. Depauw, P. Håkansson and Y. Le Beyec: *Non-linear Sputtering Effects Induced by MeV Energy Gold Clusters.* Nucl. Instr. Meth. B **88**, 61 (1994)

[Bu88] S. W. Buckner, J. R. Gord, and B. S. Freiser: *Gas Phase Studies of Zn_2^+, Ag_3^+, and Ag_5^+*. J. Chem. Phys. **88**, 3678 (1988)

[Ch87] J. W. Christiansen, I. S. T. Tsong, S. H. Lin: *Ion Induced Desorption of $(H_2O)_nH^+$ Ion Clusters.* J. Chem. Phys. **86** (8), 4701 (1987)

[Ch98] A. M. Childs, M. H. Shapiro, T. A. Tombrello: *Simulation of keV Clusters Incident on Gold Targets.* Nucl. Instr. Meth. B **143**, 298 (1998)

[Co00a] T. J. Colla, H. M. Urbassek: *Au Sputtering by Cluster Bombardment: A Molecular Dynamics Study.* Nucl. Instr. Meth. B **164-165**, 687 (2000)

[Co00b] T. J. Colla, R. Aderjan, R. Kissel, and H. M. Urbassek: *Sputtering of Au (111) Induced by16-keV Au Cluster Bombardment: Spikes, Craters, Late Emission, and Fluctuations.* Phys. Rev. B **62**, 8487 (2000)

[Co91] S. R. Coon, W. F. Calaway, J. W. Burnett, M. J. Pellin, D. M. Gruen, D. R. Spiegel and J. M. White: *Yields and Kinetic Energy Distributions of Sputtered Neutral Copper Clusters.* Surf. Sci. **259**, 275 (1991)

[Co93] S. R. Coon, W. F. Calaway, M. J. Pellin and J. M. White: *New Findings on the Sputtering of Neutral Metal Clusters.* Surf. Sci. **298**, 161 (1993)

[Co94] S. R. Coon, W. F. Calaway and M. J. Pellin: *Neutral Copper Cluster Sputtering Yields: Ne^+, Ar^+ and Xe^+ Bombardment.* Nucl. Instr. Meth. B **90**, 518 (1994)

[Co96] T. J. Colla, H. M. Urbassek: *Effect of Energy density on Cluster Formation from Energized Metals.* Computational Materials Science **6**, 7 (1996)

[Co98] Th. J. Colla, H. M. Urbassek, A. Wucher, C. Staudt, R. Heinrich, B. J. Garrison, C. Dandachi, G. Betz: *Experiment and Simulation of Cluster Emission from 5 keV Ar → Cu.* Nucl. Instr. Meth. B **143**, 284 (1998)

[dJ88] R. de Jonge, J. Los and A. E. de Vries: *An Impulsive Collection Model for the Vibrational and Rotational Excitation of Sputtered Molecules.* Nucl. Instr. Meth. B **30**, 159 (1988)

[Dr91] A. Drescher, J. Kitching, J. E. Crawford, J. K. P. Lee, and G. Thekkadath: *Studies of Sb and Bi Cluster Produced by Laser Desorption.* Z. Phys. D **19**, 203 (1991)

[Du82] B. I. Dunlap: *On the Bond Breaking Model of Polyatomic Ion Emission in Secondary Ion Mass Spectrometry.* Surf. Sci. **121**, 260 (1982)

[Du83] B. I. Dunlap, J. E. Campana, B. N. Green and R. H. Bateman: *Regularities and Irregularities in SIMS/FAB Spectra of Alkali Halides Analyzed via the Bond-Breaking Model.* J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 432 (1983)

[Dz99] N. Kh. Dzhemilev and A. Wucher: *Formation of Sputtered Clusters: A Multistep Model.* Proceedings of the 12th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, Louvain-la-Neuve, Belgium 1999

[Ec88] W. Eckstein: *Statistics of Sputtering.* Nucl. Instr. Meth. B **33**, 489 (1988)

[Ec91] W. Eckstein: Computer Simulations of Ion-Solid Interactions. Springer-Verlag Berlin, 1991

[Fr90] K. Franzreb, A. Wucher, and H. Oechsner: *Electron Impact Ionization of Small Silver and Copper Clusters.* Z. Phys. D **17**, 51 (1990)

[Fr91a] K. Franzreb, A. Wucher and H. Oechsner: *Saturation and Fragmentation in Non Resonant Laser Postionization of Sputtered Atoms and Molecules.* Fresenius J. Anal. Chem. **341**, 7 (1991)

[Fr91b] K. Franzreb, A. Wucher, and H. Oechsner: *Formation of Secondary Cluster Ions during Sputtering of Silver and Copper.* Phys. Rev. B 43, **14396** (1991)

[Fü79] N. Fürstenau, F. Hillenkamp and R. Nitsche: *Laser-Induced Positive and Negative Molecular Ions from Thin Carbon Foils.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **31**, 85 (1975)

[Fü81] N. Fürstenau and F. Hillenkamp: *Laser-Induced Cluster-Ions from Thin Foils of Metals and Semiconductors.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **37**, 135 (1981)

[Ga88] B. J. Garrison, N. Winograd, D. M. Deaven, C. T. Reimann, D. Y. Lo, T. A. Tombrello, D. E. Harrison, Jr., M. H. Shapiro: *Many-Body Embedded-Atom Potential for Describing the Energy and Angular Distributions of Rh Atoms Desorbed from Ion-Bombarded Rh{111}.* Phys. Rev. B **37**, 7197 (1988)

[Ga95] H. Gades, H. M. Urbassek: *Dimer Emission in Alloy Sputtering and the Concept of the "Clustering Probability".* Nucl. Instr. Meth. B **103**, 131 (1995)

[Ge75a] W. Gerhard: *A Model Calculation of the Neutral Molecule Emission by Sputtering Processes.* Z. Physik B **22**, 31 (1975)

[Ge75b] W. Gerhard and H. Oechsner: *Mass Spectrometry of Neutral Molecules Sputtered from Polycrystalline Metals by Ar^+-Ions of $100-1000$ eV.* Z. Phys. B **22**, 41 (1975)

[Gi98] J. K. Gibson: *Laser Ablation and Gas-Phase Reactions of Small Gold Cluster Ions, Au_n^+ $(1 \leq n \leq 7)$.* J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 653 (1998)

[Gn89] H. Gnaser and W. O. Hofer: *The Emission of Neutral Clusters in Sputtering.* Appl. Phys. A **48**, 261 (1989)

[Go88] J. R. Gord, S. W. Buckner and B. S. Freiser: *Laser Desorption of Metal Cluster Ions from modified Metal Surfaces.* Chem. Phys. Lett. **153**, 577 (1988)

[Ha78] D. E. Harrison, Jr., P. W. Kelly, B. J. Garrison and N. Winograd: *Low Energy Ion Impact Phenomena on Single Crystal Surfaces.* Surf. Sci. **76**, 311 (1978)

[Ha87] R. A. Haring, H. E. Roosendaal, P. C. Zalm: *On the Energy and Angular Distribution of Sputtered Polyatomic Molecules.* Nucl. Instr. Meth. B **28**, 205 (1987)

[Ha97a] J. W. Hartman, M. H. Shapiro, T. A. Tombrello: *The Formation of Clusters during Large Sputtering Events.* Nucl. Instr. Meth. B **124**, 31 (1997)

[Ha97b] J. W. Hartman, M. H. Shapiro, T. A. Tombrello: Correction and Addendum to "The Formation of Clusters during Large Sputtering Events" [Nucl. Instr. and Meth. B 124 (1997) 31]. Nucl. Instr. Meth. B **132**, 406 (1997)

[He00] R. Heinrich, A. Wucher*: Cluster Formation under Bombardment with Polyatomic Projectiles.* Nucl. Instr. Meth. B **164-165**, 720 (2000)

[He96] R. Heinrich: *Untersuchungen zur Bildung zerstäubter Germanium-Cluster.* Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1996)

[He98] R. Heinrich, A. Wucher: *Yields and Energy Distributions of Sputtered Semiconductor Clusters.* Nucl. Instr. Meth. B **140**, 27 (1998)

[He99] R. Heinrich, C. Staudt, M. Wahl and A. Wucher: *Ionization Probability of Sputtered Clusters.* Proceedings of the 12th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII), Louvrain-la-Neuve, Belgium, 1999

[Hi27] A. von Hippel: *Zur Theorie der Kathodenzerstäubung.* Ann. Phys. (Leipzig) **80**, 1043 (1927)

[Ho58] R. A. Honig: *Sputtering of Surfaces by Positive Ion Beams of Low Energy.* J. Appl. Phys. **29**, 549 (1958)

[Ho69] G. Hortig and M. Müller: *Multiatomic Clusters Emerging from a Metal Surface Under Ion Bombardment.* Z. Phys. **221**, 119 (1969)

[Ja92] C. Jackschath, I. Rabin, and W. Schulze: *Electron Impact Ionization of Silver Clusters* Ag_n, $n \leq 36$. Z. Phys. D **22**, 517 (1992)

[Jo71] P. Joyes: *On a Mechanism of Secondary Emission of Polyatomic Particles.* J. Phys. B **4**, L15 (1971)

[Jo79] S. S. Johar and D. A. Thompson: *Spike Effects in Heavy-Ion Sputtering of Ag, Au and Pt Thin Films.* Surf. Sci. **90**, 319 (1979)

[Ka85] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda: *Mass Distributions of Copper, Silver and Gold Clusters and Electronic Shell Structure.* Int. J. Mass Spectr. Ion Process. **67**, 229 (1985)

[Ka86] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda: *Mass Distributions of Negative Cluster Ions of Copper, Silver, and Gold.* Int. J. Mass Spectr. Ion Process. **74**, 33 (1986)

[Ke94] C. L. Kelchner, D. M. Halstead, L. S. Perkins, N. M. Wallace and A. E. DePristo: *Construction and Evaluation of Embedding Functions.* Surf. Sci. **310**, 425 (1994)

[Kö74] G. P. Können, A. Tip and A. E. de Vries: *On the Energy Distribution of Sputtered Dimers.* Rad. Eff. **21**, 269 (1974)

[Kö75] G. P. Können, A. Tip and A. E. de Vries: *On the Energy Distribution of Sputtered Clusters.* Rad. Eff. **26**, 23 (1975)

[Ko94] D. Koch: Anwendung eines VUV-Lasers zur Nachionisation gesputterter Neutralteilchen. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1994)

[Kr62] V. E. Krohn, Jr.: *Emission of Negative Ions from Metal Surfaces Bombarded by Positive Cesium Ions.* J. Appl. Phys. **33**, 3523 (1962)

[La89] K. LaiHing, P. Y. Cheng and M. A. Duncan: *Laser Photoionization and Spectroscopy of Gas Phase Silver Clusters.* Z. Phys. D **13**, 161 (1989)

[Li01] M. Lindenblatt: *Molekulardynamik-Simulation der Zerstäubung einer Ag(111)-Einkristalloberfläche unter Beschuß mit polyatomaren Projektilen.* Diplomarbeit, Universität Essen (2001)

[Ma94] Z. Ma, S. R. Coon, W. F. Calaway, M. J. Pellin, D. M. Gruen, and E. I. von Nagy-Felsobuki: *Sputtering of Neutral and Ionic Indium Clusters.* J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2425 (1994)

[Mc87] S. W. McElvany, H. H. Nelson, A. P. Baronavski, C. H. Watson and J. R. Eyler: *FTMS Studies of Mass-Selected, Large Cluster Ions Produced by Direct Laser Vaporization.* Chem. Phys. Lett. **134**, 214 (1987)

[Mo87] M. Moini, J. R. Eyler: *Formation of Gold Cluster Cations by Direct Laser Vaporization.* Chem. Phys. Lett. **137**, 311 (1987)

[Mo88] M. Moini and J. R. Eyler: *Formation of Small Negative and Positive Cluster Ions of Gold, Silver, and Copper by Direct Laser Vaporization.* J. Chem. Phys. **88**, 5512 (1988)

[Oe70a] H. Oechsner: *Energy Distribution in Sputtering Process.* Phys. Rev. Lett. **24**, 583 (1970)

[Oe70b] H. Oechsner: *Energieverteilung bei der Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuß.* Z. Phys. **238**, 433 (1970)

[Oe74] H. Oechsner and W. Gerhard: *Mass Spectroscopy of Sputtered Neutrals and its Application for Surface Analysis.* Surf. Sci. **44**, 480 (1974)

[Oe78] H. Oechsner, H. Schoof and E. Stumpe: *Sputtering of Ta_2O_5 by Ar^+ Ions at Energies below 1 keV.* Surf. Sci. **76**, 343 (1978)

[OK86] A. O'Keefe, M. M. Ross and A. P. Baronavski: *Production of Large Carbon Cluster Ions by Laser Vaporization.* Chem. Phys. Lett. **130**, 17 (1986)

[Pa88] J. B. Pallix, K. T. Gillen, and C. H. Becker: *Surface and Interface Analysis by Nonresonant Multiphoton Ionization of Sputtered Neutrals.* Nucl. Instr. Meth. B **33**, 912 (1988)

[Re86] W. D. Reents and V. E. Bondybey: *Fourier-Transform Mass Spectroscopic Studies of Ionized Atoms and Clusters Produced by Laser Vaporization of Metals and Semiconductors.* Chem. Phys. Lett. **125**, 324 (1986)

[Ro86] E. A. Rohlfing and J. J. Valentini: *UV Laser Excited Fluorescence Spectroscopy of the Jet-Cooled Copper Dimer.* J. Chem. Phys. **84**, 6560 (1986)

[Sh99] M. H. Shapiro, T. A. Tombrello: *Simulation of Sputtering Induced by High Energy Gold Clusters.* Nucl. Instr. Meth. B **152**, 221 (1999)

[Si69] P. Sigmund: *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets.* Phys. Rev. **184**, 383 (1969)

[Si77] P. Sigmund in *Inelastic Ion-Surface Collisions I.* ed. by N. H. Tolk et al., Academic Press, New York 1977, p. 121

[Si81] P. Sigmund and C. Claussen: *Sputtering from Elastic-Collision Spikes in Heavy-Ion-Bombarded Metals.* J. Appl. Phys. **52**, 990 (1981)

[Si87] P. Sigmund: *Mechanisms and Theory of Physical Sputtering by Particle Impact.* Nucl. Instr. Meth. B **27**, 1 (1987)

[Sn84] K. Snowdon, R. Hentschke, W. Heiland, and P. Hertel: *Rotational and Vibrational Excitation of Sputtered Diatomic Molecules.* Z. Phys. A **318**, 261 (1984)

[St00] C. Staudt, R. Heinrich, A. Wucher: *Formation of Large Clusters during Sputtering of Silver.* Nucl. Instr. Meth. B **164-165**, 677 (2000)

[St08] J. Stark: *Über die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen (Emission sekundärer Atomstrahlen).* Z. Elektrochem. **46**, 752 (1908)

[St09] J. Stark: *Zur Theorie der Zerstäubung durch Atomstrahlen.* Z. Elektrochem. **14**, 509 (1909)

[St90] M. S. Stave, D. E. Sanders T. J. Raeker and A. E. DePristo: *Corrected Effective Medium Method. V. Simplifications for Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations.* J. Chem. Phys. **93**, 4413 (1990)

[Th00] A. Thum-Jaeger, B. K. Sinha, K.P. Rohr: *Time of Flight Measurements on Ion-Velocity Distribution and Anisotropy of Ion Temperatures in Laser Plasmas.* Phys. Rev. E **63**, 016405 (2000)

[Th68] M. W. Thompson: *The Energy Spectrum of Ejected Atoms during the High Energy Sputtering of Gold.* Phil. Mag. **18**, 377 (1968)

[Th79] D. A. Thompson and S. S. Johar: *Nonlinear Sputtering Effects in Thin Metal Films.* Appl. Phys. Lett. **34**, 342 (1979)

[Th80] D. A. Thompson and S. S. Johar: *Sputtering of Silver by Heavy Atomic and Molecular Ion Bombardment.* Nucl. Instr. Meth. **170**, 281 (1980)

[Th81] D. A. Thompson and S. S. Johar: *Influence of the Bombarding Angle on the Sputtering Yield of Heavy Atomic and Molecular Ion Bombardment of Ag and Au.* Rad. Eff. **55**, 91 (1981)

[To97] Ch. Tomaschko, K.-H. Herrmann, J. Käshammer, R. Kügler, Ch. Schoppmann, H. Voit: *Enhanced Emission of Secondary Ions from Solid Surfaces Bombarded with MeV Polyatomic Ions.* Nucl. Instr. Meth. B **132**, 371 (1997)

[Tu74] H. H. Tuithof and A. J. H. Boerboom: *Amplification Factors of a CEMA (Channel Electron Multiplier Array) for Organic, Noble Gas and Hg Ions.* Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. **15**, 105 (1974)

[Ur88] H. M. Urbassek: *Sputtered Cluster Mass Distributions, Thermodynamic Equilibrium and Critical Phenomena.* Nucl. Instr. Meth. B **31**, 541 (1988)

[Ur97] H. M. Urbassek: *Molecular-Dynamics Simulation of Sputtering.* Nucl. Instr. Meth. B **122**, 427 (1997)

[Wa91] M. Wahl: *Untersuchungen zur Laserinduzierten Fluoreszenz und Resonanten- bzw. Nicht-Resonanten-Zwei-Photonen-Ionisation an gesputterten Atomen und Molekülen.* Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1991)

[Wa94] M. Wahl and A. Wucher: *VUV Photoionization of Sputtered Neutral Silver Clusters.* Nucl. Instr. Meth. B **94**, 36 (1994)

[Wa95] M. Wahl: *Experimentelle Untersuchungen zur Zerstäubung von Metall-Clustern unter Verwendung der UV/VUV-Photoionisation.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1995)

[Wi79a] K. Wittmaack: *Secondary-Ion Emission from Silicon Bombarded with Atomic and Molecular Noble-Gas Ions.* Surf. Sci. **90**, 557 (1979)

[Wi79b] K. Wittmaack: *On the Mechanism of Cluster Emission in Sputtering.* Phys. Lett. **69A**, 322 (1979)

[Wu92a] A. Wucher and B. J. Garrison: *Unimolekular Decomposition in the Sputtering of Metal Clusters.* Phys. Rev. B **46**, 4855 (1992)

[Wu92b] A. Wucher and B. J. Garrison: *Sputtering of Silver Dimers: A Molecular Dynamics Study.* Surf. Sci. **260**, 257 (1992)

[Wu92c] A. Wucher and B. J. Garrison: *Internal and Translational Energy of Sputtered Silver Dimers: A Molecular Dynamics Study.* Nucl. Instr. Meth. B **67**, 518 (1992)

[Wu93a] A. Wucher, M. Wahl and H. Oechsner: *The Mass Distribution of Sputtered Metal Clusters I. Experiment.* Nucl. Instr. Meth. B **83**, 73 (1993)

[Wu93b] A. Wucher: *The Mass Distribution of Sputtered Metal Clusters II. Model Calculation.* Nucl. Instr. Meth. B **83**, 79 (1993)

[Wu93c] A. Wucher, M. Wahl and H. Oechsner: *Sputtered Neutral Silver Clusters up to* Ag_{18}. Nucl. Instr. Meth. B **82**, 337 (1993)

[Wu94a] A. Wucher: *Internal Energy of Sputtered Metal Clusters.* Phys. Rev. B **49**, 2012 (1994)

[Wu94b] A. Wucher, Z. Ma, W. F. Calaway, M. J. Pellin: *Yields of Sputtered Metal Clusters: the Influence of Surface Structure.* Surf. Sci. Lett. **304**, L439 (1994)

[Wu95] A. Wucher and M. Wahl: *Cluster Emission in Sputtering.* Proceedings of the Tenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X), Münster, 1995

[Wu96a] A. Wucher and M. Wahl: *The Formation of Clusters during Ion Induced Sputtering of Metals.* Nucl. Instr. Meth. B **115**, 581 (1996)

[Wu96b] A. Wucher and B. J. Garrison: *Cluster Formation in Sputtering: A Molecular Dynamics Study Using the MD/MC-Corrected Effective Medium Potential.* J. Chem. Phys. **105**, 5999 (1996)

[Ya98] H. Yamamoto and Y. Baba: *Emission of Silicon Cluster Ions by Molecular Ion Bombardment.* Appl. Phys. Lett. **72**, 2406 (1998)

[Yo87] C. E. Young, M. J. Pellin, W. F. Calaway, B. Jørgensen, E. L. Schweitzer and D. M. Gruen: *Laser-Based Secondary Neutral Mass Spectroscopy: Useful Yield and Sensitivity.* Nucl. Instr. Meth. B **27**, 119 (1987)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. A. Wucher danke ich für die interessante Themenstellung, seine ständige Diskussionsbereitschaft und fördernden Hinweise.

Bei Herrn Prof. Dr. R. Möller bedanke ich mich für die Übernahme der Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Mein Dank gilt der Arbeitsgruppe Prof. Wucher für das angenehme Arbeitsklima. Insbesondere sei Herrn Dipl.-Phys. M. Lindenblatt für unzählige Diskussionen und die Durchführung der Molekulardynamik-Simulationen im Rahmen seiner Diplomarbeit gedankt. Herrn Dipl.-Phys. C. Staudt danke ich für seine schnelle Hilfe in allen Fragen der EDV.

Herrn M. Karr wie auch der Metallwerkstatt der Universität Kaiserslautern danke ich für die technische Unterstützung beim Aufbau des Experiments.