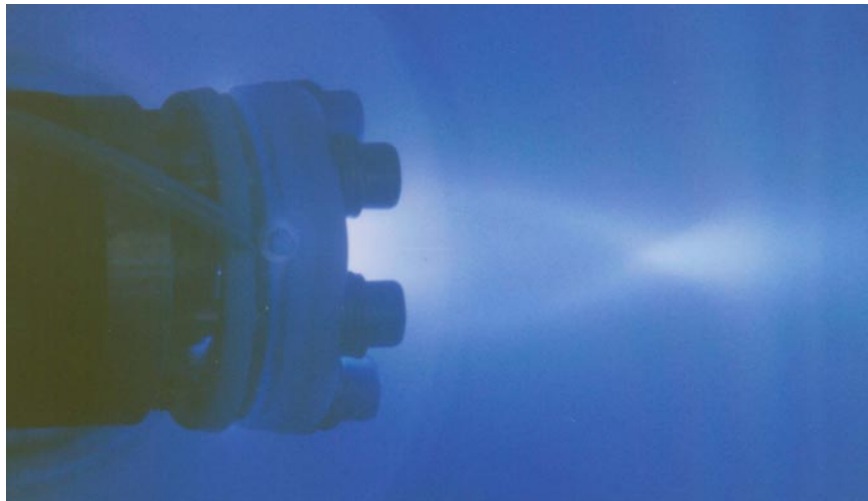


Aufbau einer intensiven Cluster-Ionenquelle

Diplomarbeit
AG Ganteför, Fakultät für Physik
Universität Konstanz

Angefertigt von
Davor Stolčić



Konstanz 1998

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Sputtern	6
2.1	<i>Atom Sputtern</i>	6
2.1.1	Sputtermechanismus.....	7
2.1.2	Sputterausbeute.....	9
2.1.3	Anwendungsbeispiel.....	11
2.2	<i>Cluster Sputtern</i>	12
2.2.1	Sputterausbeute.....	13
2.2.2	Oberflächenglättung.....	16
3	Clustererzeugung	19
3.1	<i>Düsenstrahl</i>	19
3.2	<i>Clusterbildung</i>	22
3.3	<i>Clustergrößen – Skalierungsgesetz nach Hagena</i>	24
4	Experimenteller Aufbau	26
4.1	<i>Die Gesamtapparatur – Massenspektrometrie</i>	26
4.1.1	Die Clusterquelle.....	28
4.1.2	Die Ionisation.....	29
4.1.3	Das Flugzeitmassenspektrometer.....	30
4.1.4	Der Detektor.....	33
4.2	<i>Die Gesamtapparatur – Strommessung</i>	36
5	Ergebnisse und Diskussion	38
5.1	<i>CO₂-Cluster – Massenspektren</i>	38
5.1.1	Konfiguration der Gasentladung.....	38
5.1.2	Entladespannung U_E	40
5.1.3	Düse-Prekammer-Abstand d_{DP}	42
5.1.4	Staudruck p_0 in der Düse.....	43

5.2 <i>Ar-Cluster – Massenspektren</i>	44
5.2.1 Staudruckvariation.....	45
5.2.2 Kühlung der Düse.....	46
5.2.3 Kleiner Durchmesser der Düsenöffnung	47
5.2.4 Mittlere Clustermasse: Vergleich Theorie / Experiment	49
5.2.5 Strommessung	51
6 Zusammenfassung und Ausblick	52
Abbildungsverzeichnis	55
Tabellenverzeichnis	57
Literaturverzeichnis	59
Danksagung	61

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit ist im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Firma Carl Zeiss in Oberkochen entstanden. Die dortige Abteilung für Halbleitertechnologie befaßt sich mit der Entwicklung von hochauflösenden optischen Systemen für Waferstepper, die zur Herstellung von Computerchips benötigt werden. Waferstepper werden dazu verwendet, am Reißbrett entworfene Mikrochipstrukturen auf das eigentliche Mikrochipmaterial (Silizium) lithographisch zu übertragen. Die Integrationsdichte von Mikroprozessoren und Speicherbauelementen hängt direkt von der Qualität der Beleuchtungssysteme und dem Auflösungsvermögen der Hochleistungsobjektive ab. Die modernsten optischen Systeme erlauben im Moment die Herstellung von Strukturen kleiner $0,25\ \mu\text{m}$, wie sie z.B. für den 256 Mbit-DRAM benötigt werden. Das hierbei verwendete Licht liegt im nahen Ultraviolettbereich bei einer Wellenlänge von 248 nm. Die Linsen, die in diesen Objektiven verwendet werden, haben aus herstellungstechnischen Gründen eine sphärische Form. Die Qualität der Linsen definiert sich über die Exaktheit ihrer Formgebung. Als Maß für die Qualität gibt man die mittlere quadratische Abweichung der Linsenform von der Idealform an. Diese liegt derzeit bei 1,5 nm. Dies ist eine sehr gute Qualität – wenn man bedenkt, daß der Wert über die gesamte Linsenoberfläche, bei einem Linsendurchmesser bis zu 250 mm, eingehalten werden muß. Umgerechnet auf die Strecke Hamburg-München entspricht dies einer Bodenwelle von ca. 5 mm Höhe. In Abb. 1.1 ist die erwartete Computerchipentwicklung für die kommenden zehn Jahre dargestellt [Wei97].

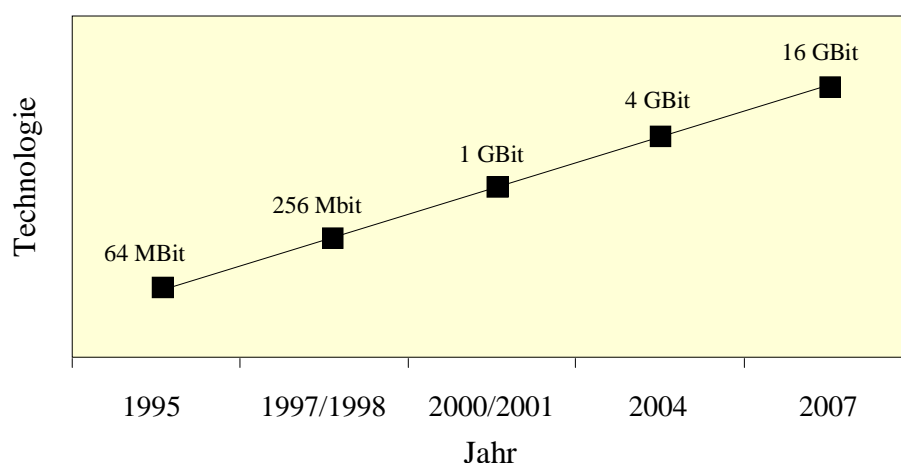


Abb. 1.1: Entwicklungstrend der Computerchiptechnologie [Wei97]

Um diese Entwicklung realisieren zu können, müssen zukünftige Waferstepper wachsenden Anforderungen genügen. Mit wachsender Integrationsdichte der Mikrochips werden die

herzustellenden Strukturen kleiner. Entsprechend muß das Auflösungsvermögen der optischen Systeme verbessert werden. Dies kann man erreichen, indem man bei der Beleuchtungswellenlänge zu kürzeren Lichtwellenlängen (<200 nm) übergeht. Dabei steigen die Anforderungen an die Geometrie der Linsen. Für die bisher verwendeten Wellenlängen reichen sphärische Linsen vollkommen aus. Für den Bereich unter 200 nm wird man jedoch auch asphärische Linsen benötigen. Zudem muß die Qualität der Linsenoberfläche weiter verbessert werden (<1 nm Abweichung). Tab. 1.1 zeigt die Entwicklungstrends der Wafersteppertechnologie für die kommenden zehn Jahre [Wei97].

Jahr Chiptechnologie	Geometrie	Beleuchtung	Auflösung	Qualität (Abweichung)
1995 64 MBit	Sphärische Linsen	365 nm	0,35 µm	3 nm
1997 / 1998 256 MBit	Sphärische Linsen	248 nm	0,25 µm	< 2 nm
2000 / 2001 1 GBit	sphärische und asphärische Linsen	193 nm	0,18 µm	< 1 nm
2004 4 GBit	sphärische und asphärische Linsen	193 nm	0,15 µm	< 1 nm
2007 16 GBit	Asphärische Spiegel (?)	13 nm (?)	0,10 µm	0,1 nm

Tab. 1.1: Entwicklungstrends der Wafersteppertechnologie [Wei97]

Bei der Herstellung der derzeit verwendeten sphärischen Linsen werden die Rohlinge bis zum letzten Verarbeitungsschritt mechanisch in Form gebracht. Im letzten Schritt werden die fast fertigen Linsen mit einem Ionenstrahl endbearbeitet. Die Genauigkeit der Formgebung der Linsen liegt dann bei $\leq 1,5$ nm rms (root mean square). Diese Fertigungsmethode hat zwei Nachteile: einerseits wird durch die Ionenstrahlbearbeitung die Linsenoberfläche in ihrer Rauheit nicht verbessert, andererseits erlaubt diese Methode nur sphärische Formgebung. Letztere Beschränkung liegt in den mechanischen Verarbeitungsschritten begründet, die nur die sphärische Form präzise herstellbar machen. Ziel des Aufbaus einer Apparatur zur Bearbeitung von Oberflächen mit Clusterionen ist es nun, die Abtrage derart zu steigern, daß eine asphärische Formgebung der Linse möglich wird. Beim Atomspattern scheitert dies daran, daß der Abtrag zu gering ist, um die geforderten Materialmengen in wirtschaftlich vertretbarer Zeit abtragen zu können.

Es gibt Hinweise, daß bei der Bearbeitung von Oberflächen mit schnellen geladenen Clustern („Clustersputtern“) im Vergleich zum Atomspattern eine Glättwirkung erzielt wird und die Abtrage des Oberflächenmaterials höher ist.

Gemeinsam mit der Firma Carl Zeiss wurde ein Pilotprojekt initiiert, das zum Inhalt hat, den Materialabtrag und die Beschaffenheit von Oberflächen nach dem Bombardement mit

Clustern zu untersuchen. Die Art der Cluster (Kohlendioxid- und Edelgas-Cluster), deren Größe (1-100 nm) und die kinetische Energie (1-60 keV) sind dabei die variablen Parameter. Diese Arbeit umfaßt die erste Phase des Projektes, und zwar den Aufbau einer intensiven Clusterionenquelle und deren Charakterisierung. Dabei werden die Größe und der Strom der erzeugten Cluster in Abhängigkeit einiger veränderbarer Parameter, die unten näher beschrieben sind, bestimmt.

Die Zielsetzung zu Beginn der Diplomarbeit war, eine Clusterionenquelle mit einer Intensität von 1 Mikroampere bei einer mittleren Clustergröße von bis zu 80 Nanometern (=10000 Atomen pro Cluster). Dies entspricht einem atomaren Ionenstrom von 10 Milliampere, also einer Intensität die der Ionenstromdichte vergleichbar ist. Im engen Zeitrahmen der vorliegenden Diplomarbeit konnten bisher Clusterionenintensitäten von 30-90 Nanoampere für Cluster der gewünschten Größe erreicht werden. Dieser Wert liegt zwar noch eine Größenordnung unter der angestrebten Intensität, aber in vergleichbaren Experimenten in Kyoto (Japan) und Karlsruhe konnten bisher ebenfalls lediglich 20-200 Nanoampere erzeugt werden (siehe Kapitel 2.2).

Kapitel 2

Sputtern

Wird ein Festkörper mit energiereichen Teilchen derart bestrahlt, daß Oberflächenmaterial abgetragen wird, spricht man vom sogenannten *Sputtern*. Die energiereichen Teilchen können dabei Atome, Cluster, Neutronen, Elektronen oder auch Photonen sein.

Entdeckt wurde das Sputtern schon vor über 100 Jahren als unerwünschter Nebeneffekt bei der elektrischen Gasentladung. Bei entsprechenden Experimenten fand man nach einiger Zeit Kathodenmaterialablagerungen auf der Innenseite der gläsernen Experimentiergefäße. Diese stammten daher, daß bei der Entladung erzeugte Kationen zur Kathode hin beschleunigt werden und dort beim Einschlag Oberflächenmaterial abtragen. Das erklärt die deutsche Bezeichnung für das Sputtern: **Kathodenerstäubung**.

Dadurch, daß man mit dem Sputtern eine gut kontrollierte Materialabtragung erzielen kann, ist es mittlerweile in vielen Anwendungsgebieten zum unerlässlichen Werkzeug geworden, wie etwa in folgenden Bereichen:

- Deposition von dünnen Filmen auf beinahe jedem Substrat
- Oberflächen- und Tiefenmikroanalyse
- Abtragen, Säubern und Polieren von Oberflächen
- Herstellen von Mikrostrukturen
- Erzeugen von Ionenstrahlen schwer verdampfbarer Materialien

Das Sputtern mit geladenen Atomen und Clustern soll hier nun näher betrachtet werden.

2.1 Atom Sputtern

Beschleunigt man Atomionen und läßt diese auf eine Festkörperoberfläche treffen, werden verschiedene Prozesse ausgelöst:

- Ein kleiner Teil der einfallenden Ionen wird direkt durch Stöße mit den Oberflächenatomen bzw. oberflächennahen Atomen des Festkörpers zurückgestreut. Wie groß dieser Anteil ist, hängt sowohl von deren Energie und Masse als auch von der Masse der Stoßpartner im beschossenen Material (Target) ab.
- Der Hauptteil der einfallenden Ionen dringt jedoch in den Festkörper ein und wird von den dortigen Atomen und Elektronen durch Stöße abgebremst. Die Energie, die bei diesen Stößen auf die Targetatome übertragen wird, ist so groß, daß Kollisionskaskaden ausgelöst werden können. Dabei kann es passieren, daß die Energie und der Impuls bis zurück an die Oberfläche übertragen werden, um dort ein oder mehrere Atome auszulösen. Dies ist der eigentliche Sputtervorgang.

- Die Ionen, die so auch im Festkörper eingefangen und angesammelt werden können, sind in der Lage, je nach chemischer und thermischer Eigenschaft ihres Ausgangsmaterials, wieder zurück zur Oberfläche oder in das Target zu diffundieren. Daraus resultiert beispielsweise, daß implantierte Gasionen Blasen auf der Targetoberfläche formen können. Dies wirkt kontraproduktiv, wenn man durch Sputtern gerade diese Oberfläche glätten möchte.

2.1.1 Sputtermechanismus

Wie oben erwähnt, werden die einfallenden Ionen durch Stöße mit Atomen und Elektronen des Festkörpers abgebremst. Bei diesen Stößen werden Impuls und Energie der Ionen an die Targetatome übertragen. Ist die Energie so groß, daß die Bindungsenergie der Festkörperatome überwunden wird, werden die Targetatome aus dem Verband der Festkörperatome herausgelöst und auf die gleiche Weise wie die Ionen von den umliegenden Atomen abgebremst. Dabei werden wieder neue Targetatome herausgeschlagen und so weiter. Auf diese Weise entwickelt sich eine Kollisionskaskade. Oberflächenatome bzw. oberflächennahe Atome können emittiert werden, wenn sie einen Impuls in Richtung des Vakuumhalbraumes erfahren und zugleich der Energieübertrag so groß ist, daß die Oberflächenbindung überwunden werden kann. Eine Abschätzung der dazu erforderlichen Energie der einfallenden Teilchen ergibt einen Wert, der mindestens viermal so groß sein muß wie die Sublimationsenergie des Targetmaterials. Beispielsweise liegt die Sputterschwelle beim Beschuß mit Ar^+ -Ionen für Aluminium bei 13 eV und für Wolfram bei 33 eV.

Bei den Vorgängen, die zum Sputtern führen, unterscheidet man qualitativ drei verschiedene Situationen [BeSi81]:

a) „Single-Knockon“-Bereich

Das einfallende Ion überträgt seine Energie direkt auf ein Targetatom, das dadurch aus der Oberfläche geschlagen wird. Die Energie der Ionen ist dabei in der Regel im unteren bzw. mittleren eV-Bereich (20-500 eV). Sehr leichte Ionen hingegen sollten aufgrund ihres ineffizienten Energieübertrags eine Energie im unteren keV-Bereich haben (800-2000 eV). (vgl. Abb. 2.1)

b) „Linear Cascade“-Bereich

Die Energie der einfallenden Ionen, charakteristischerweise im keV-Bereich bei mittlerer bis großer Atomzahl, ist so groß, daß Kollisionskaskaden ausgebildet werden, von denen sich einige bis zur Oberfläche fortpflanzen und dort Oberflächenatome freisetzen können. Die Dichte der Atome, die sich während einer solchen Kaskadenausbildung bewegen, ist so gering, daß sie vor dem nächsten Stoß schon wieder in Ruhe sind. (vgl. Abb. 2.1)

c) „Spike“-Bereich

Auch hier muß die Ionenenergie von einer Größenordnung sein, welche die Ausbildung von Kollisionskaskaden erlaubt. Der Unterschied zum „Linear Cascade“-Bereich besteht darin, daß die Dichte der sich bewegenden Targetatome so groß ist, daß diese nochmals gestoßen werden, bevor sie nach einem vorangegangenen Stoß zur Ruhe gekommen sind. Man beobachtet diesen Effekt bei schweren Ionen für Energien von 20 keV aufwärts. Für

schwere Ionen kommen hier Atome mit hoher Massenzahl, Moleküle und Cluster in Frage. (vgl. Abb. 2.1)

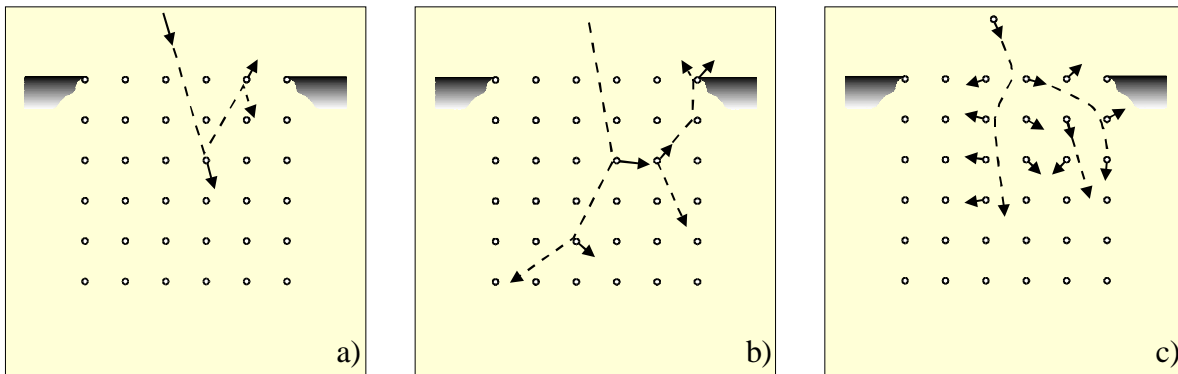


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der drei verschiedenen Sputtervorgänge, nach [BeSi81]:
a) „Single-Knockon“-Bereich, b) „Linear Cascade“-Bereich und c) „Spike“-Bereich

Die meisten Atome, die infolge des Abbremsens der schnellen Ionen und Festkörperatome von ihrem Platz bewegt wurden, fallen in ihre ursprüngliche Position zurück. Die Defekte heilen also von selbst aus. Mit den übrigen können Frenkel-Paare (Leerstellen-Zwischengitteratom-Paare) in diesem Abbremsbereich erzeugt werden. Für 1 keV Ar^+ -Ionen reicht dieser Bereich 10\AA tief in den Festkörper. Eine Probe kann daher nach der Ionenbestrahlung als eine recht instabile ternäre Legierung betrachtet werden, die aus Gitteratomen, Fremdatomen und beim Abbremsen erzeugten Gitterdefekten besteht.

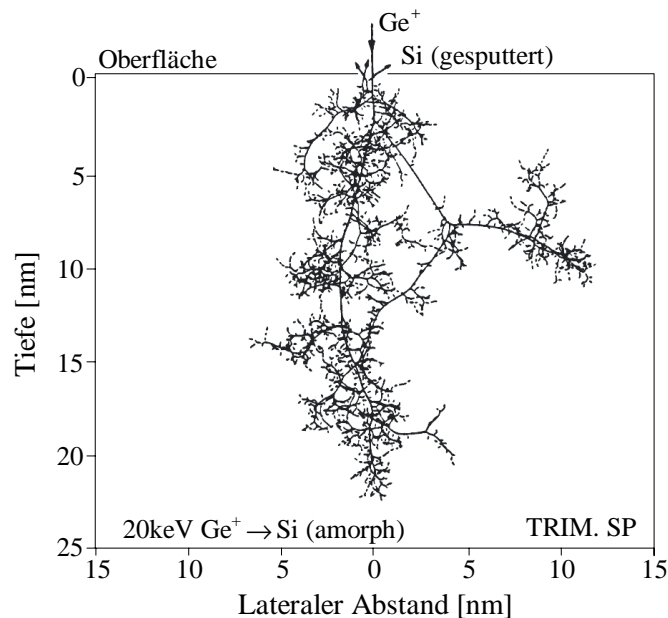


Abb. 2.2: Computersimulation des Sputterprozesses. Ein auf 20 keV beschleunigtes Ge^+ -Ion trifft auf ein amorphes Si-Target. Die dadurch entstandene Kollisionsskizade ist zweidimensional dargestellt und zwar über die Tiefe und dem Abstand zum Einschlagort aufgetragen, nach [Eck91].

Die Defekte wechselwirken beispielsweise nach thermischer Aktivierung untereinander und mit den implantierten Fremdatomen. Auf diese Weise können einerseits Ausheilprozesse stattfinden, welche in der Lage sind, die Defekte rückgängig zu machen. Andererseits können sowohl große Defekttagglomerate wie Leerstellencluster als auch Fremdatom-Defekt-Komplexe gebildet werden, welche die Materialeigenschaften des Targets verändern oder beeinflussen. Zur Veranschaulichung des Sputterprozesses können Computersimulationen herangezogen werden. Das Ergebnis einer solchen Simulation, das mit dem Programm TRIM. SP [Eck91] berechnet wurde, ist in Abb. 2.2 zu sehen. Hier wurde der Einschlag eines 20keV Germaniumions in amorphes Silizium simuliert. Der senkrechte Hauptast stellt die Trajektorie des Germaniumions dar, während die dünnen Linien die Trajektorien der gestoßenen Siliziumatome zeigen. Alle Trajektorien sind auf die Einfallsebene des Ionenstrahls, senkrecht zur Oberfläche projiziert. Als Ergebnis dieser Simulation erhält man, daß als Folge des Einschlages 2078 Atome von ihrem Platz gestoßen werden, von denen 372 permanent verschoben bleiben. Nur drei werden aus Festkörper herausgeschlagen (gesputtert).

2.1.2 Sputterausbeute

Die wichtigste und am besten untersuchte Größe zur Beschreibung des Sputterprozesses ist die Sputterausbeute. Sie ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der im Durchschnitt freigesetzten Atome zur Zahl der einfallenden Ionen.

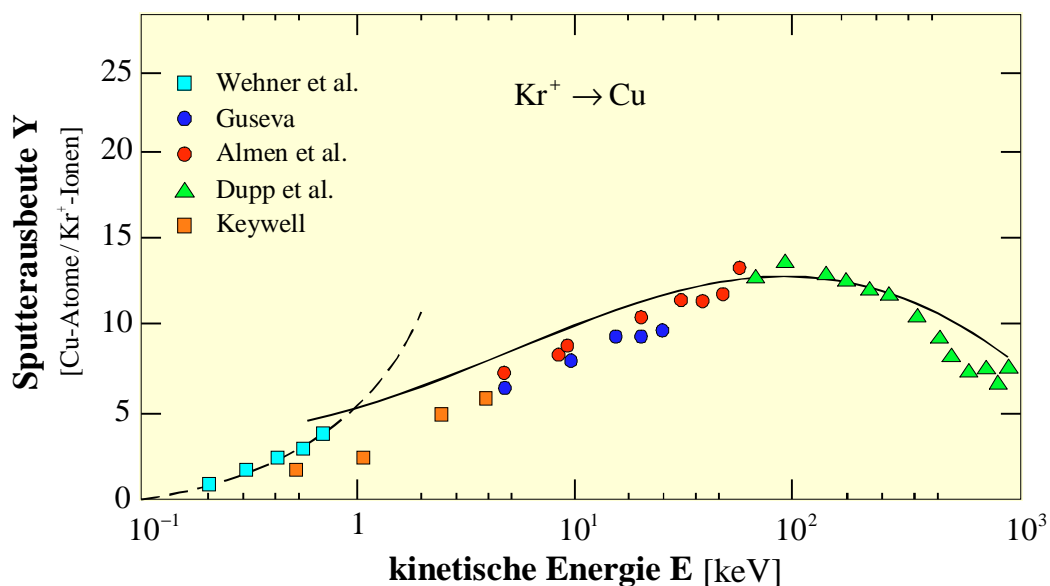


Abb. 2.3: Berechnete und gemessene Sputterausbeute für den Beschuß von polykristallinem Kupfer mit Kryptonionen. Aufgetragen ist die Zahl der gesputterten Cu-Targetatome pro einfallendem Kr^+ -Ion der kinetischen Energie im Bereich 100 eV-1 MeV, nach [Sig69].

Die Sputterausbeute ist im allgemeinen sowohl von der Masse, der Energie und dem Einfallswinkel der Ionen als auch von der Masse und der Bindungsenergie der Targetatome abhängig. Bedingt durch die Oberflächenbindungsenergie und den notwendigen Energietransfer zwischen den Atomen des Festkörpers und der einfallenden Ionen liegt die Energieschwelle,

bei der Sputtern eintritt, in der Regel bei $E_s = 20\text{-}50\text{ eV}$. Abb. 2.3 zeigt die typische Abhängigkeit der Sputterausbeute Y von der kinetischen Energie E der Ionen.

Oberhalb von E_s steigt die Sputterausbeute anfangs exponentiell an, wächst dann linear mit der Ionenenergie, bis ein flaches Maximum erreicht ist. Das Maximum hat für leichte Ionen Werte zwischen $10^{-2}\text{-}10^{-1}$ bei einer Energie von einigen keV. Bei schwereren einfallenden Teilchen, mit einer Energie von $5\text{-}500\text{ keV}$ hingegen, steigt die Sputterausbeute im Maximum auf Werte von $1\text{-}20$. Danach verringert sich die Sputterausbeute zu größeren Energien hin wieder, da die Ionen viel tiefer in den Festkörper eindringen und so weniger Energie im Oberflächenbereich abgeben.

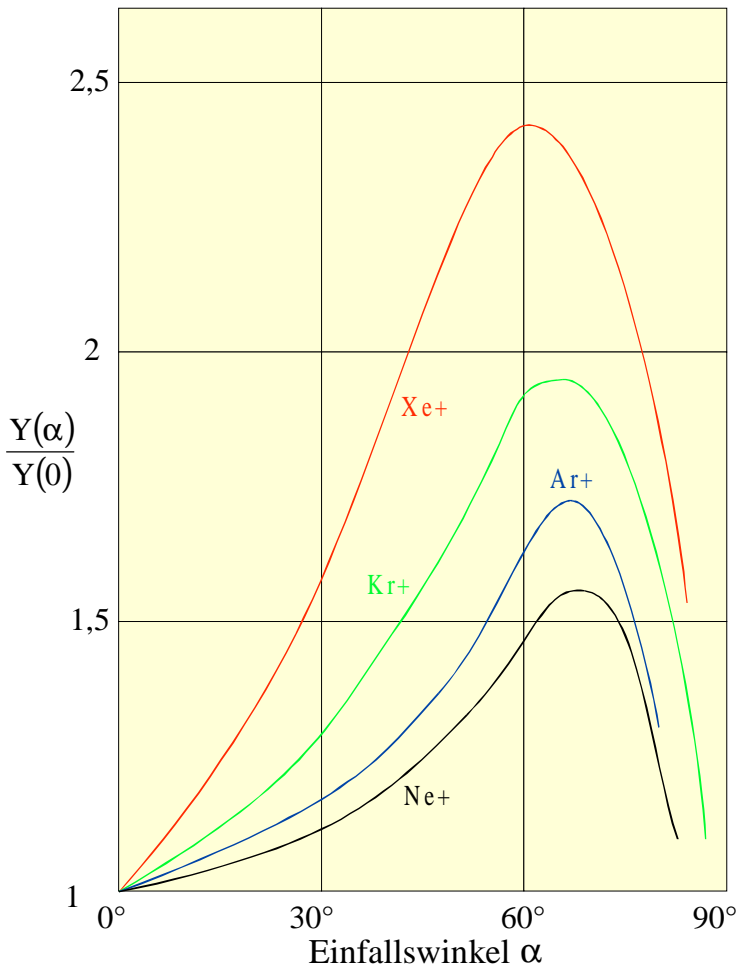


Abb. 2.4: Verhältnis der Sputterausbeute beim Ioneneinfallswinkel α zur Sputterausbeute bei senkrechtem Einfall, aufgetragen über α selbst, nach [Oec73].

Betrachtet man die Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Einfallswinkel α der Ionen im Bezug auf die Oberflächennormale des Targets, findet man auch hier ein Maximum. Es liegt je nach Targetmaterialbeschaffenheit im Winkelbereich von 55° bis 85° . Bei größeren Einfallswinkeln verringert sich die Sputterausbeute wieder [Oec73], (vgl. Abb. 2.4). Aufgrund des schrägen Einfalls der einschlagenden Ionen dringen diese nicht mehr senkrecht in den Festkörper ein, sondern folgen im Festkörper diesem Winkel weiter. Dadurch steigt bei wachsendem Einfallswinkel die Zahl der Ausläufer der Kollisionskaskade in Oberflächennähe, so daß die Wahrscheinlichkeit für das Loslösen eines Atoms aus der Oberflächenschicht wächst und die Sputterausbeute damit erhöht wird. Wird der Winkel zu groß, werden die einfallenden Teilchen schon an den ersten Oberflächenschichten zurück ins Vakuum reflektiert, was sich in der Abnahme der Sputterausbeute widerspiegelt.

Um die Sputterausbeute quantitativ erfassen zu können, muß zwischen den drei oben beschriebenen Sputtervorgängen unterschieden werden. Man geht davon aus, daß alle gesput-

terte Ionen in der Regel bei $E_s = 20\text{-}50\text{ eV}$ eintritt, in der Regel bei $E_s = 20\text{-}50\text{ eV}$. Abb. 2.3 zeigt die typische Abhängigkeit der Sputterausbeute Y von der kinetischen Energie E der Ionen.

terten Atome aus einer definierten dünnen Oberflächenschicht kommen und die Sputterausbeute proportional zu diesen Atomen ist [BeSi81]:

- Im „Single-Knockon“-Bereich ist die Zahl der gesputterten Atome proportional zum Wirkungsquerschnitt für die Wechselwirkung des einfallenden Ions mit den jeweiligen Targetatomen, d.h. proportional zum *Stoßquerschnitt*.
- Im „Linear Cascade“-Bereich ist sie proportional zur verfügbaren Energie, d.h., proportional zur *Energie pro Tiefeneinheit*.
- Im „Spike“-Bereich setzt man eine Temperatur mit der *pro Volumeneinheit deponierten Energie* in Relation und legt so die Ausbeute durch den entsprechenden Dampfdruck fest.

Zum Thema „Atomsputtern“ sei an dieser Stelle auf das Standardlehrbuch „*Sputtering by Particle Bombardment*, Band I-III“ von R. Behrisch verwiesen. Zudem wird das Atomsputtern in fast allen Lehrbüchern über Oberflächenanalyse behandelt, weil es mittlerweile in diesem Bereich der Physik zu einer Standardmethode geworden ist.

2.1.3 Anwendungsbeispiel

Nachdem das Atomsputtern in seinen Grundzügen beschrieben wurde, soll ein für diese Arbeit interessantes Anwendungsbeispiel und dessen Grenzen diskutiert werden.

Wie eingangs erwähnt, wird das Sputtern unter anderem zum Säubern und Polieren von Oberflächen bzw. zum Abtragen von Oberflächenschichten verwendet. Die dafür kommerziell erhältlichen Sputterguns arbeiten gewöhnlich mit Ar^+ -Ionen bei einer Energie von 1-5 keV. Man verwendet bevorzugt Edelgasionen, speziell Ar^+ , weil mit ihnen eine größere Sputterausbeute zu erzielen ist, da sie sich einerseits als Atomionen am ehesten wie „harte Kugeln in einem Billardspiel“ verhalten und andererseits chemisch nicht reaktiv sind. Auf diese Weise werden Reaktionen vermieden, die unerwünschte Veränderungen der Oberfläche hervorrufen. Bearbeitet man mit einer solchen Sputtergun, die einen Strom von 2 keV Ar^+ -Ionen in einer Größe von $I = 150 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ liefert, eine SiO_2 -Oberfläche, sind Abtragraten im Bereich von $S = 70\text{-}130 \frac{\text{\AA}}{\text{min}}$ möglich. Zur groben Berechnung der zu erwartenden Sputterrate kann man folgende, aus experimentellen Ergebnissen abgeleitete Formel verwenden [CzWe75]:

$$(2.1) \quad S = 0,06 \cdot Y \cdot J^+ \cdot \frac{A}{\delta}$$

$S \Leftrightarrow$ Abtragate in $\frac{\text{\AA}}{\text{min}}$

$Y \Leftrightarrow$ Sputterausbeute bei gegebener Ionenenergie

$J^+ \Leftrightarrow$ Ionenflußdichte in $\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$

$A \Leftrightarrow$ Atom bzw. Molekulargewicht des Targetmaterials in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$\delta \Leftrightarrow$ Spezifisches Gewicht des Targetmaterials in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Das obige Beispiel zeigt, daß Atomspütern zum Abtragen dicker Targetschichten nicht geeignet ist. Möchte man beispielsweise $1\ \mu\text{m}$ SiO_2 -Oberflächenmaterial bei gleichen Bedingungen, wie oben angeführt, abtragen, würde der Vorgang ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden dauern, bezogen auf eine Fläche, die dem Ionenstrahlquerschnitt entspricht. Möchte man noch mehr Material von einer noch größeren Fläche abtragen, z.B. um aus einem vorgefertigten SiO_2 -Rohling eine asphärische Linse herzustellen, ist dies keine leistungsfähige Methode.

Zur Verbesserung der Materialabtragung könnte man sich überlegen, die Energie der Ionen zu erhöhen. Dies führt jedoch zu keiner größeren Abtragrare. Im Gegenteil – wie oben beschrieben, sinkt die Sputterausbeute, weil die Ionen viel tiefer in das Targetmaterial eindringen. Bei zu hoher Ionenenergie erreicht man große und tieferreichende Schäden im Targetmaterial und eine hohe Wahrscheinlichkeit für Edelgasionendeposition tief unter der Oberfläche. Nur eine größere Ionenstromdichte erhöht die Abtragrare. Aber auch hier sind Grenzen gesetzt. Bei immer größeren Stromdichten wird einerseits die thermische Belastung des Targetmaterials zu hoch und es schmilzt. Andererseits steigt die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Edelgasbläschen auf der Oberfläche. Bei der Firma Carl Zeiss wird für die industrielle Bearbeitung der Linsen ein Ionenstrom von 10 Milliampere angesetzt, welcher von einer kommerziellen Hochleistungsquelle erzeugt wird.

Für die Formgebung von optischen Linsen, wie sie in zukünftigen Wafersteppern verwendet werden sollen, ist die Abtragrare beim Sputtern mit Atomionen zu gering, um dieses Verfahren kommerziell nutzen zu können. Möchte man die Linsen dennoch mit Ionenbeschuß bearbeiten, ist es notwendig, ein Verfahren zu entwickeln und zu testen, das bedeutend höhere Abtragraren verspricht. Es gibt Hinweise, daß dies bei Beschuß mit sehr großen geladenen Teilchen, wie Clusterionen, möglich sein sollte. Die Cluster bestehen dabei aus $n = 1000$ - 10000 Atomen. Der Sputterprozeß, der durch einen Cluster ausgelöst wird kann am ehesten mit dem „Spike“-Bereich verglichen werden. Die kinetische Energie der Cluster muß dazu im Bereich von 10 - 100keV liegen.

2.2 Clustersputtern

Schon 1986 wurden gezielt erste Clustersputterstudien von Friedman et al. (Brookhaven National Laboratory, USA) durchgeführt [FrBe86, FrMa86]. Dabei fanden sie heraus, daß das Sputtern mit Clustern eine hohe Sputterausbeute zur Folge hat und schlugen vor, Clusterionen zum Verändern von Oberflächenstrukturen zu benutzen. Aufgrund des steigenden Interesses an mikrofokussierten Ionenstrahlen zum Strukturieren und Reparieren von Lithografiemasken begannen 1988 W. Henkes und R. Klingelhöfer (Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH), Clusterionenstrahlen hinsichtlich dieser Anwendung näher zu betrachten [HeKl89]. Etwa zur selben Zeit fingen Yamada et al. (Kyoto University, Japan) an, Clusterionenstrahlexperimente zur Oberflächenbearbeitung durchzuführen. Hierbei ging es um Ionenstrahlmethoden zur möglichst sanften Reinigung von Halbleiteroberflächen, die industriell genutzt werden [Yam95].

2.2.1 Sputterausbeute

Einige experimentelle Ergebnisse bestätigen mittlerweile, daß Clustersputtern gegenüber dem üblicherweise verwendeten Atomputtern eine mindestens um das 10-bis 100-fach größere Sputterausbeute Y liefert. Einige dieser Resultate werden im folgenden vorgestellt.

W. Henkes und R. Kingelhöfer beschreiben Phänomene an Kupferoberflächen, die einem Beschuß mit auf 155 kV beschleunigten $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clustern der Größe $n=1000$ ausgesetzt werden [HeK189]. Um den Materialabtrag messen zu können, werden über der Folie zwei gekreuzte Wolframdrähte als Maske angebracht. Nach der Clusterionenbestrahlung wird der gesputterte Bereich mit einem SEM (Scanning Electron Microscope) analysiert. Setzt man das Target einer $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clusterionenmenge von 7,4 Millicoulomb aus, so entspricht der Kupferabtrag einer Tiefe von 46 μm . Setzt man eine Kupferfolie von 50 μm Dicke 6 Minuten lang demselben fokussierten Clusterionenstrahl aus, wird diese durchlöchert. 6 weitere Minuten später hat die Folie bereits ein Loch von 0,13 mm Durchmesser, das sich bei weiterer Bestrahlzeit nicht mehr vergrößert. Anhand dieser Beobachtungen kann man eine Sputterausbeute von $Y = 600 \frac{\text{Cu-Atome}}{\text{Clusterion}}$ bei einem Ionenstrom von 35 nA abschätzen.

W. Henkes und B. Krevet komplettieren die Untersuchungen mit $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clusterionen für weitere Targetmaterialien und eine Variation der Beschleunigungsspannung zwischen 156 kV und 260 kV [HeKr95]. Bei verwendeten Clusterionenströmen von 30 bis 200 nA und Clustermassen von $n = 1000$, findet man eine starke Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Clusterionenenergie E und zwar proportional zu E^2 . In Tab. 2.1 sind die Abtragsraten für verschiedene Targetmaterialien aufgeführt. Sie wurden beim Beschuß des Targets mit 260 eV $(\text{CO}_2)_{1000}^+$ -Clusterionen und einem Ionenstrom von 20 nA gewonnen, wobei der defokussierte Ionenstrahl einen Durchmesser von 1,5 mm hatte.

Material	Abtragsrate	
	Relativ zu Wolfram	$\mu\text{m}/\text{h}$
Wolfram	1,0	0,97
Aluminium	4,00	3,86
Nickel	4,57	4,42
Tantal	4,97	4,80
Saphir	5,00	4,83
Diamant	6,88	6,65
Kupfer	8,00	7,73
Magnesium	8,89	8,59
Silber	12,0	11,6
Silizium	20,0	19,3

Tab. 2.1: Abtragsrate für $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clusterionen mit $\langle n \rangle = 1000$ und kinetischer Energie von 155 keV für verschiedene Materialien, aus [HeKr95].

Eine weitere Forschergruppe, die nennenswerte Ergebnisse liefert, ist die um I. Yamada. Sie forscht schon seit Jahren intensiv in diesem Grenzbereich der Cluster- und Oberflächenphysik – auch im Hinblick auf mögliche industrielle Anwendungen.

I. Yamada präsentiert in seinen Veröffentlichungen zu Clusterionenbeschußexperimenten ausschließlich Ergebnisse für den Beschuß von Targets mit $(\text{CO}_2)_n^+$ - bzw. $(\text{Ar})_n^+$ -Clusterionen. Er verwendet zur Untersuchung der Sputterausbeute zahlreiche Targetmaterialien.

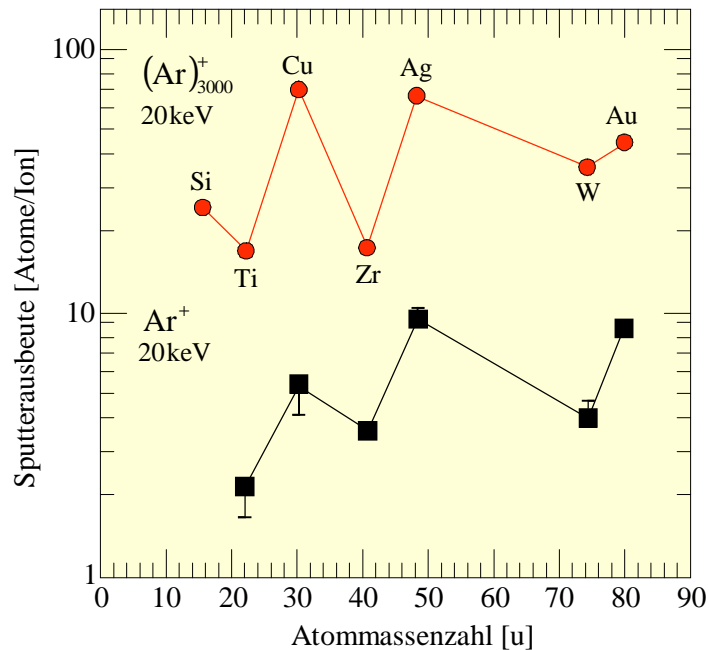


Abb. 2.5: Vergleich der Sputterausbeute für Monomerionen- und Clusterionenbeschuß. Als Targetmaterial wurden Metall- und Halbleiterfilme verwendet, nach [YaMa97].

Dabei handelt es sich hauptsächlich um Metall- und Halbleiterfilme sowie verschiedene Glassubstrate. Die Clusterionen werden bei diesen Experimenten im allgemeinen zwischen 10kV und 30kV beschleunigt. Die erzielten Sputterausbeuten liegen in der Größenordnung von einigen $10-100 \frac{\text{Atomen}}{\text{Clusterion}}$. In Abb. 2.5 sind die Sputterausbeuten für verschiedene Metalloberflächen aufgetragen [YaMa97]. Die hier aufgetragenen Sputterausbeuten sind beim Beschuß der Targets mit $(\text{Ar})_{3000}^+$ -Clusterionen, die auf 20keV beschleunigt wurden, gemessen worden. Die Ionenstromdichte betrug $5 \cdot 10^{15} \text{ Ionen/cm}^2$ bei einem Ionenstrom von 200 nA. Zum besseren Vergleich sind im selben Schaubild die Werte der Sputterausbeute für Monomerbeschuß im Falle einer Stromdichte von $10^{16} \text{ Ionen/cm}^2$ für 20keV Ar^+ -Ionen dargestellt. Man sieht, daß für den Beschuß mit Clusterionen die Sputterausbeute deutlich höher ist als für den Beschuß mit den Atomionen.

Bei einem weiteren Experiment vergleicht die Gruppe um I. Yamada die Energieschwelle, bei der ein erster Materialabtrag zu erkennen ist, für den Monomerbeschuß mit derjenigen für den Clusterbeschuß [YaMa97]. Clustergröße und Ionenstromdichten entsprachen dabei den oben angegebenen Werten des vorigen Experiments. Als Target dienen Gold- und Kupferfilme.

Man findet für den Clusterionenbeschuß eine Energieschwelle von ca. 6 keV. Das bedeutet, daß schon bei einer Energie von 2 eV pro Atom der Materialabtrag auftritt, während beim Monomerbeschuß die Energieschwelle bei ca. 15 eV liegt.

Auch was die Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Einfallswinkel des Ionenstrahls betrifft, unterscheiden sich Clustersputtern und Atomspattern grundlegend [YaKi97]. Steigt beim Atomspattern, vgl. Abb. 2.4, die Sputterausbeute bei wachsendem Einfallswinkel α ungefähr mit $\frac{1}{\cos \alpha}$ bis zu einem Maximum zwischen 55° und 85° , je nach Targetmaterialbeschaffenheit, ist beim Clustersputtern bei senkrechtem Einfall ($\alpha = 0^\circ$) die maximale Ausbeute zu finden. Bei größer werdendem α verringert sie sich proportional zu $\cos \alpha$.

Sowohl der unterschiedliche Schwellwert als auch das abweichende Verhalten der Sputterausbeute bei Variation des Einfallswinkels der Ionenstrahlen deuten darauf hin, daß der Sputtermechanismus beim Clustersputtern von dem beim Atomspattern abweicht.

Ein Cluster ist ein Verbund von Atomen oder Molekülen, deren Anzahl zwischen $n=3$ und $n=10^5$ liegen kann. Die kinetische Energie, die ein Clusterion bei seiner Beschleunigung in einem elektrischen Feld erhält, wird von seinen Atomen geteilt, so daß beispielsweise in einem Cluster mit 3000 Atomen und einer kinetischen Energie von 30 keV jedem Atom 10 eV zugeordnet wird. Beim Aufprall eines solchen schnellen Clusters auf eine Festkörperoberfläche wird die gesamte Clusterenergie in einer dünnen Oberflächenschicht deponiert. Wegen der niedrigen Energie der einzelnen Clusteratome dringen diese nicht tiefer als ein paar Atomlagen in das Targetmaterial ein. Dies führt in der Kollisionszone zu einer hohen deponierten Energiedichte, die dort nichtlineare Stoßkaskadeneffekte hervorruft. Molecular dynamic Simulationen zeigen, daß die durch die Clusteratome hervorgerufenen Mehrfachstöße nahe der Oberfläche und die hohe Energiedichte im Zentrum der Kollisionszone verantwortlich für die hohe Sputterausbeute sind [InYa95].

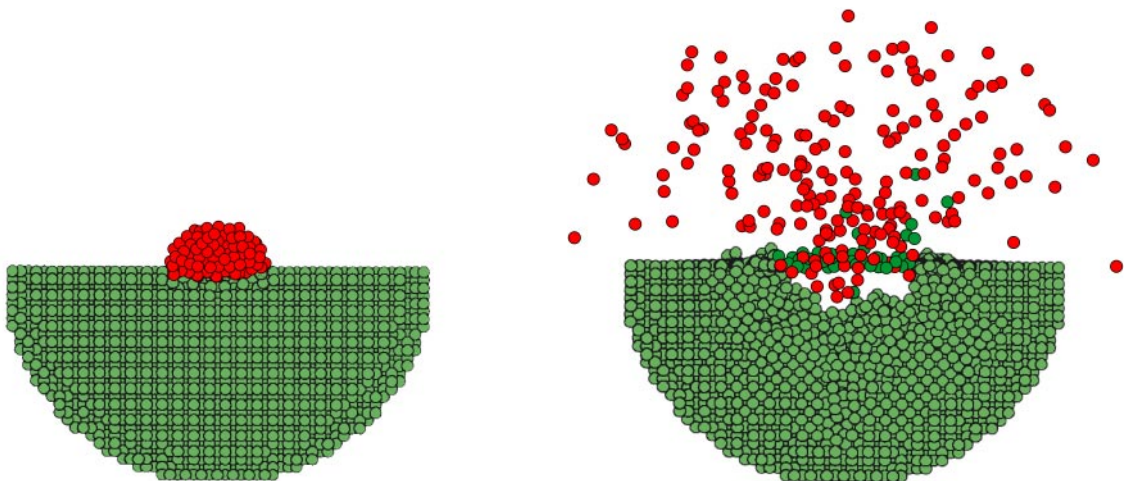


Abb. 2.6: Dynamik einer Cluster-Oberflächen-Wechselwirkung. Momentaufnahmen eines $(Ar)_{201}^+$ -Clusteraufpralles auf eine Au(100)-Oberfläche zu den Zeitpunkten 83 fs (links) und 1240 fs (rechts) nach Oberflächenkontakt, nach [InYa95].

In Abb. 2.6 sind zur Illustration zwei Momentaufnahmen eines 20 keV $(\text{Ar})_{201}^+$ -Clusteraufpralles auf Gold abgebildet, die zu den Zeitpunkten $t=83\text{fs}$ und $t=1240\text{fs}$ nach dem Kontakt mit der Oberfläche aufgenommen wurden. Die Berechnungen ergeben eine sehr hohe Temperatur, ca. 10^5K , im Zentrum der Kollisionszone mit einem Radius von 10\AA in den ersten 150 fs des Einschlages an. Die thermische Energiedichte erreicht dabei Werte von ungefähr 10^4 J/cm^3 , woraus kurzzeitig ein lokaler Druck von ungefähr 10^6 bar resultiert. Dies führt in der Oberfläche zu einem Krater von 6\AA Radius. Die Sputterausbeute beträgt $Y = 25 \frac{\text{Atomen}}{\text{Ion}}$.

2.2.2 Oberflächenglättung

Beide oben genannten Gruppen berichten neben der außerordentlichen Sputterausbeute auch über eine bemerkenswerte Glättung der Oberfläche nach einem Clusterionenbeschuß.

W. Henkes und B. Krevet untersuchen diesen Effekt qualitativ unter anderem auf Rubin-kristallen, Siliziumoberflächen und auf einem Saphir, der vorher mechanisch auf optische Qualität poliert wurde [HeKr95]. Sie benutzen dafür $(\text{CO}_2)_{1000}^+$ -Cluster mit einer Energie im Bereich von 235 keV bis 260 keV. Die gesputterten Flächen werden nach der Clusterionenbe-strahlung mit einem AFM (Atomic Force Mikroskope) betrachtet. Die Autoren bezeichnen die gesputterten Oberflächen als „bedeutend glatter“ im Vergleich zu ihrem ursprünglichen Zustand. Die Glättung sei so gut, daß man mindestens die gleiche Oberflächenqualität erreicht, wie mit gutem mechanischem Polieren. Diese Poliermethode habe sogar den Vorteil, daß scharfe Kanten, die von der Dimension unterhalb der Wellenlänge von sichtbarem Licht liegen, und die nach jedem mechanischen Polieren unvermeidlich vorkommen, beseitigt werden könnten.

Die Gruppe um I. Yamada untersucht diesen Glättungseffekt qualitativ für verschiedene Filme (Au, Pt, Poly-Si, SiO_2 und Si_3N_4), Siliziumsubstrat und unterschiedliche Gläser. Sie beobachten mit dem AFM bei allen Substraten im Vergleich zum Monomerbeschuß eine glattere Oberfläche. Die Energieschwelle für das Auftreten eines Glättungseffekts liege dabei schon bei 5 keV für $(\text{CO}_2)_n^+$ -Cluster der Größe $n \geq 250$. In Abb. 2.7 sind drei AFM-Bilder gezeigt, die diesen Effekt belegen sollen [YaYa95].

Die abgebildeten Targetoberflächen bestehen aus Poly-Si. Abb. 2.7a) zeigt die Siliziumoberfläche mit der Rauigkeit $R_a = 3,7\text{ nm}$ (mittlere quadratische Abweichung) vor der Bestrahlung. In Abb. 2.7b) sieht man die Siliziumoberfläche nach dem Beschuß mit CO_2 -Ionen der Energie 10 keV für eine Ionenstromdichte von $5 \cdot 10^{15} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$. Die Rauigkeit ist hier geringfügig kleiner geworden, und zwar $R_a = 3,3\text{ nm}$. In Abb. 2.7c) ist die Siliziumoberfläche nach dem Beschuß mit 10 keV $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clusterionen der Masse $n \geq 50$ bei einer Ionenstromdichte von $5 \cdot 10^{15} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$ dargestellt. Hier ist nun deutlich der angesprochene Glättungseffekt zu beobachten. Die Rauigkeit beträgt $R_a = 0,7\text{ nm}$.

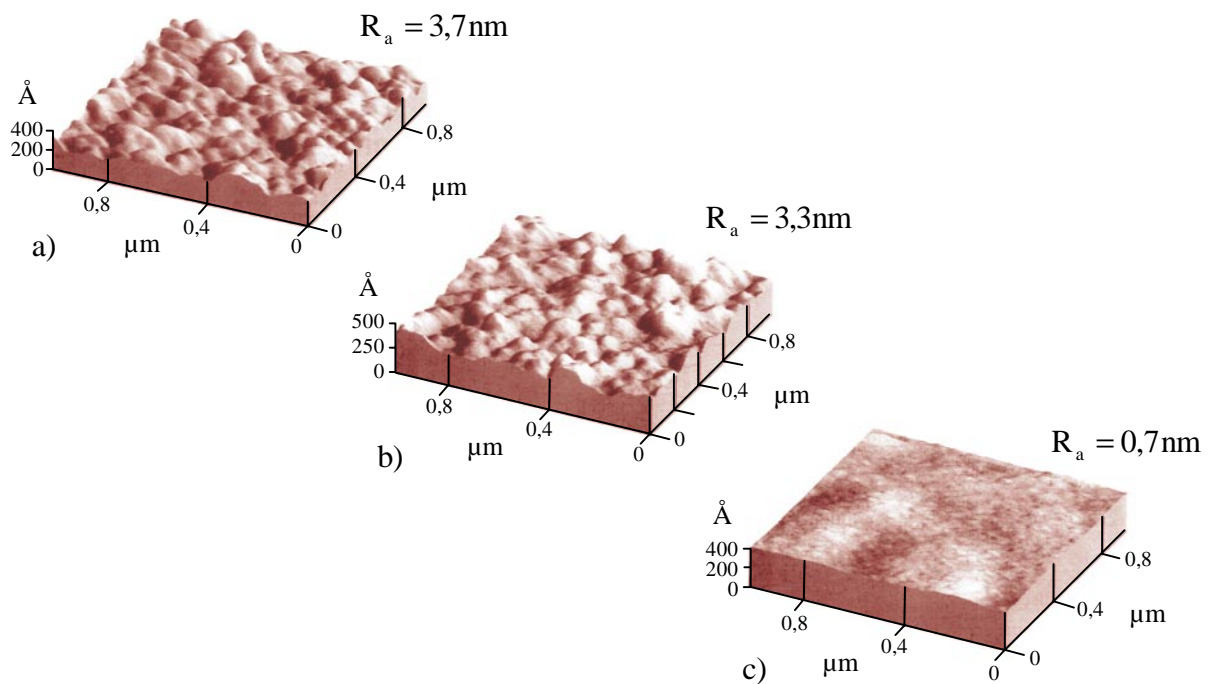


Abb. 2.7: AFM-Bilder einer Poly-Si-Oberfläche a) vor der Bestrahlung, b) nach der Bestrahlung mit CO_2 -Monomeren und c) nach der Bestrahlung mit $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clusterionen ($n > 50$), nach [YaYa95].

Die Gründe für die geringen Glättungseffekte beim Atomspattern liegen vor allem in der großen Eindringtiefe und der Bläschenbildung unterhalb und auf der Oberfläche (siehe Kapitel 2.1). Der Glättungseffekt bei Clusterionenbeschuss kann auf folgende Vorgänge zurückgeführt werden:

Molecular dynamic Computersimulationen zeigen, daß bei einem energiereichen Clustereinschlag und den daraus resultierenden Vielfachstößen zwischen Cluster- und Targetatomen viele Targetatome in laterale Richtungen, d.h. nahezu parallel zur Oberfläche gesputtert werden. Man spricht dabei vom *Lateral Sputtering* [InYa95]. In Abb. 2.8 ist zur Veranschaulichung die Winkelverteilung der Intensität der gesputterten Atome abgebildet. Diese gesputterten Atome werden dabei wieder auf der Targetoberfläche deponiert, so daß sie vorhandene Oberflächenvertiefungen eliminiert werden können [YaKi97]. Durch die sehr geringe Eindringtiefe der hier verwendeten Clusterionen – die Simulationen geben eine mittlere Eindringtiefe von 10 Atomlagen an [InYa95] – kann das schwach implantierte Gas leicht von der Oberfläche desorbieren, ohne Mikroböhlen zu bilden. Hinzu kommt noch, daß der Cluster beim Auftreffen hohe Energien auf der Oberfläche deponiert, wodurch sie lokal aufgeheizt wird. Damit kann durch einen Selbstannealing-Effekt die Bildung von Defektkomplexen unterdrückt werden, die wiederum die Rauigkeit fördern würden [YaYa95].

Untersuchungen des Glättungseffektes bei verschiedenen Einfallswinkeln des Clusterionenstrahles ergeben wie schon bei der Sputterausbeute auch hier eine Abweichung im Vergleich zum Monomerbeschuss. Während beim Atomspattern eine Oberflächenglättung bei einem

bestimmten Einfallswinkel eintritt – je nach Targetmaterial beträgt er 30° bis 40° – muß der Clusterionenstrahl senkrecht ($\alpha = 0^\circ$) auf die Oberfläche treffen, um maximale Glättung zu erreichen. Auch dies ist ein Anzeichen dafür, daß der Clustersputtervorgang sich wesentlich vom Atomsputtervorgang unterscheidet.

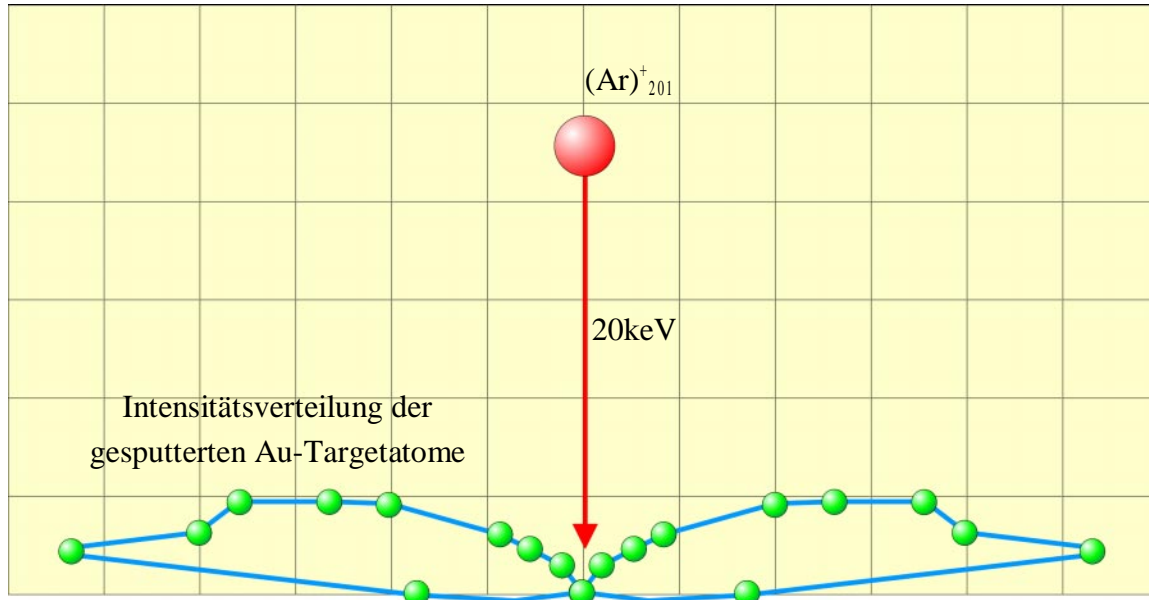


Abb. 2.8: Simulation der Winkelverteilung der Intensität gesputterter Au-Atome bei Einschlag eines senkrecht auf das Target treffenden $20keV (Ar)_{201}^+$ -Clusters, nach [InYa95].

Sowohl die hohen Sputterausbeuten als auch die deutlichen Glättungseffekte beim Bearbeiten von Oberflächen durch den Beschuß mit massereichen Clusterionen, machen die Methode des Clustersputterns attraktiv für die Industrie. In unserem speziellen Fall erhofft man sich eine deutliche Qualitätssteigerung für derartig bearbeitete optische Oberflächen.

Kapitel 3

Clustererzeugung

Die einfachste Methode zur Erzeugung von Clustern einer gasförmigen Substanz, die bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck besitzt (hier CO_2 und Argon), ist die Düsenstrahl-expansion. Hierbei wird das Gas unter hohem Druck durch eine kleine Öffnung ins Vakuum expandiert. Durch eine Vielzahl von Stößen unter den Gasteilchen wird das ausströmende Gas adiabatisch abgekühlt, so daß anschließend die Clusterbildung eintritt.

3.1 Düsenstrahl

Zur Beschreibung des Düsenstrahls geht man vereinfacht von einem idealen Gas aus. Turbulenzen und Wärmeleitungseffekte sollen dabei vernachlässigt werden. Auch die Clusterbildung wird zunächst außer Acht gelassen.

Seien zwei Kammern (Staukammer, Vakuumkammer) durch eine Wand getrennt, in welcher sich eine kleine Öffnung (Düse) als Durchgang befindet. Während in der Staukammer ständig für hohen Gasdruck (Staudruck) gesorgt wird, soll in der anderen Kammer ein konstanter niedriger Druck (Vakuum) aufrechterhalten werden. Das durch die Düse strömende Gas bildet einen Strahl aus, dessen Eigenschaften von der Knudsen-Zahl K_n abhängen. Sie ist definiert als:

$$(3.1) \quad K_n = \frac{\lambda}{d} \quad , \quad \begin{array}{l} \lambda \Leftrightarrow \text{mittlere freie Weglänge des} \\ \text{Gases in der Staukammer} \\ d \Leftrightarrow \text{Durchmesser der Öffnung} \end{array}$$

dabei gilt für λ :

$$(3.2) \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\bar{n}_0\sigma} = \frac{k_B T_0}{\sqrt{2}p_0\sigma} \quad . \quad \begin{array}{l} \bar{n}_0 \Leftrightarrow \text{Teilchendichte des Gases} \\ \sigma \Leftrightarrow \text{Stoßquerschnitt} \\ T_0 \Leftrightarrow \text{Temperatur des Gases} \\ p_0 \Leftrightarrow \text{Staudruck} \\ k_B \Leftrightarrow \text{Boltzmann-Konstante} \end{array}$$

Der Index 0 bezieht sich immer auf Werte in der Staukammer.

Für $K_n > 1$ ist die Wechselwirkung der Gasteilchen untereinander oder mit den Wänden nach Durchlaufen der Düsenöffnung zu vernachlässigen. Es entsteht ein effusiver Strahl mit relativ geringer Intensität und hoher Winkeldivergenz ($I(\theta) \propto \cos(\theta)$), θ bezieht sich hier auf die Strahlachse. Die Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen entspricht dabei der in der Staukammer herrschenden Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung.

Für eine geeignete Wahl der Expansionsparameter d , p_0 und T_0 kann $K \ll 1$ werden. Es entsteht hinter der Düsenöffnung ein Überschall-Düsenstrahl. Dieser hat eine relativ hohe Strahlintensität und ist stark richtungsfokussiert ($I(\theta) \propto \cos^5(\theta)$). Weitere Merkmale des Strahles sind seine sehr niedrige Temperatur von einigen Kelvin und eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen gegenüber der Maxwell'schen Verteilung. Um abschätzen zu können, wie sich die Temperatur-, Dichte- und Druckverhältnisse entlang des Strahles ändern, geht man als Ansatz von einer Kontinuumströmung der Gasteilchen aus. Man nimmt an, daß sich die innere Energie W_0 des gestauten Gases in kinetische Energie des gerichteten Massenflusses mit der Strömungsgeschwindigkeit u und in eine Restenergie W umwandelt [LL59]:

$$(3.3) \quad W_0 = W + \frac{1}{2} M u^2 = c_p T_0 \quad .$$

$M \Leftrightarrow$ Gesamtmasse des expandierenden Gases
 $c_p \Leftrightarrow$ Wärmekapazität bei konstantem Druck

Definiert man eine lokale Temperatur $T(\delta)$ entlang des Strahles, kann W ersetzt werden durch $c_p T(\delta)$. δ ist der reduzierte Abstand zur Düsenöffnung $\delta = x/d$, dabei entspricht x dem Absolutabstand. Es folgt

$$(3.4) \quad c_p T_0 = c_p T(\delta) + \frac{1}{2} M u(\delta)^2 \quad .$$

Mit $c_p - c_v = N k_B$ läßt sich diese Gleichung umschreiben:

$$(3.5) \quad c_p T_0 = c_p T(\delta) + \frac{1}{2} M u(\delta)^2 \left(\frac{c_p - c_v}{N k_B} \right) \quad .$$

$N \Leftrightarrow$ Gesamtzahl der expandierenden Gasteilchen
 $c_v \Leftrightarrow$ Wärmekapazität bei konstantem Volumen

Mit Atommasse $m = M/N$ und dem Verhältnis $\gamma = c_p/c_v$ ergibt sich

$$(3.6) \quad T_0 = T(\delta) + \frac{1}{2} \frac{m}{k_B} u(\delta)^2 \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \quad \Rightarrow \quad T_0 = T(\delta) \left(1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) \frac{m}{\gamma k_B T(\delta)} u(\delta)^2 \right) .$$

Durch Einsetzen der Machzahl M unter Verwendung der lokalen Schallgeschwindigkeit c

$$(3.7) \quad \text{mit} \quad M(\delta) = \frac{u(\delta)}{c(\delta)} \quad \text{und} \quad c(\delta) = \sqrt{\frac{\gamma k_B T(\delta)}{m}}$$

ergibt sich folgendes Temperaturverhalten entlang des expandierenden Strahls:

$$(3.8) \quad T_{(\delta)} = T_0 \left(1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_{(\delta)}^2 \right)^{-1} .$$

Die Machzahl $M_{(\delta)}$ ist ein Maß für das Verhältnis der Energie des gerichteten Massenflusses zur noch im Strahl vorhandenen thermischen Energie. Für einatomige Gase mit $\gamma = \frac{5}{3}$ gilt [ScMu88]:

$$(3.9) \quad M_{(\delta)} = \delta^{\frac{2}{3}} \cdot \left(3,232 - \frac{0,7563}{\delta} + \frac{0,3937}{\delta^2} - \frac{0,0729}{\delta^3} \right) .$$

$M_{(\delta)}$ ist damit entlang der Expansion eine stetig wachsende Größe.

Da die Expansion, also die Volumenarbeit des Gases, so schnell vor sich geht, daß kein Wärmeaustausch stattfinden kann, muß die gesamte dafür benötigte Energie aus der inneren Energie W_0 des Gases stammen (Voraussetzung für obige Rechnung). Ein solcher Vorgang wird adiabatischer Prozeß genannt; somit ist die Expansion eine *adiabatische Expansion*. Da die zugeführte Wärmemenge $\delta Q = 0$ ist, gilt für die Entropieänderung $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$. Aus diesem Grund bezeichnet man einen adiabatischen Prozeß auch als isentrop. Es gelten hier die Adiabaten- bzw. Poisson-Gleichungen:

$$(3.10) \quad \left(\frac{p_{(\delta)}}{p_0} \right) = \left(\frac{\bar{n}_{(\delta)}}{\bar{n}_0} \right)^\gamma = \left(\frac{T_{(\delta)}}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} .$$

Eingesetzt in (3.8) ergeben sich die lokalen Temperatur-, Dichte- und Druckverhältnisse entlang des expandierenden Düsenstrahls:

$$(3.11) \quad \boxed{\begin{aligned} \frac{T_{(\delta)}}{T_0} &= \left(1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_{(\delta)}^2 \right)^{-1} \\ \frac{\bar{n}_{(\delta)}}{\bar{n}_0} &= \left(1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_{(\delta)}^2 \right)^{\frac{1}{1-\gamma}} \\ \frac{p_{(\delta)}}{p_0} &= \left(1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_{(\delta)}^2 \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \end{aligned}} .$$

Man erkennt, daß bei größer werdendem Abstand zur Düsenöffnung $T_{(\delta)}$, $\bar{n}_{(\delta)}$ und $p_{(\delta)}$ immer kleiner werden. In der Kontinuumsströmung verringern demnach die Gasmoleküle durch Stöße untereinander ihre Relativgeschwindigkeiten, bis der Punkt erreicht ist, an dem das Gas so verdünnt ist, daß keine Stöße mehr vorkommen. Ab diesem Punkt bleibt die Temperatur des Strahls auf einem konstanten Wert T_∞ . Die Kontinuumsströmung geht in eine Molekularströmung über.

3.2 Clusterbildung

Im Bereich zwischen der Düsenöffnung und dem Übergang Kontinuumsströmung/Molekularströmung wird das Gas durch die Abkühlung übersättigt, so daß es kondensiert und Cluster bildet.

Dies soll anhand eines p-T-Diagrammes (Abb. 3.1) erklärt werden:

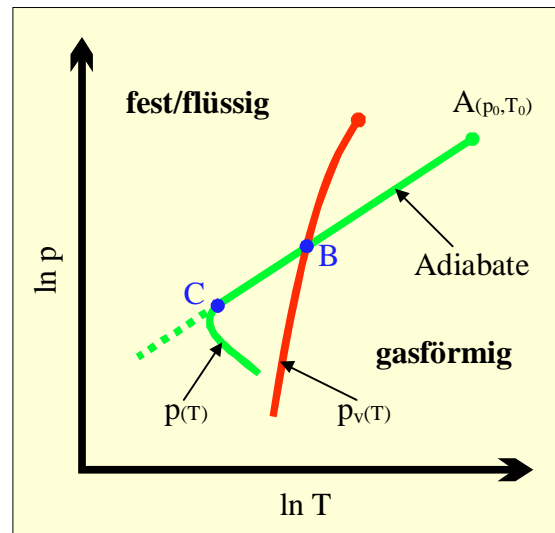


Abb. 3.1: Expansions- und Dampfdruckkurve des expandierenden Gases aus dem Zustand $A(p_0, T_0)$. B steht für den Übersättigungspunkt. Bei C beginnt die Kondensation, nach [Hag92].

Die rote Kurve steht für die Dampfdruckkurve $p_v(T)$, während die grüne $p(T)$ die p-T-Kurve der adiabatischen Expansion (Adiabate) darstellt. Der Verlauf der Adiabaten wird durch die Poisson-Gleichung (3.10) beschrieben:

$$(3.12) \quad p = T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \cdot \text{const.} \quad \Rightarrow \quad \log p = \frac{\gamma}{\gamma-1} T + \text{const.} \quad .$$

Doppelt logarithmisch aufgetragen entspricht die Adiabate also einer Geraden mit der Steigung $m = \frac{\gamma}{\gamma-1}$. Ausgehend vom Punkt A, mit dem Staudruck p_0 und der Gastemperatur T_0 in der Staukammer folgt das Gas während der Expansion der Adiabaten (Isentropen). Beim Überschreiten des Punktes B befindet sich das Gas in einem Zustand der Übersättigung. Die Übersättigung eines Gases ist definiert als das Verhältnis des Gasdruckes bei der Temperatur T zum Gleichgewichtsdampfdruck über einer ebenen Flüssigkeit bei derselben Temperatur T:

$$(3.12) \quad S = \frac{p(T)}{p_v(T)} \quad .$$

Im Punkt B ist $S = 1$. Von B aus folgt die Gasexpansion der Adiabaten weiter mit steigender Übersättigung ($S > 1$) bis zum Punkt C. Hier setzt die Kondensation bzw. Clusterbildung ein. Durch frei werdende Kondensationswärme verläßt die Expansion die Adiabate und heizt sich langsam auf.

Betrachtet man die Clustererzeugung mikroskopisch, bildet sich durch Dreierstöße ein Dimer, wobei das dritte stoßende Teilchen die überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie abführt. Das Dimer ist danach energetisch hoch angeregt, knapp unter der Dissoziationsgrenze. Durch weitere Stöße kann es in tiefergelegene Rotations- und Schwingungszustände relaxieren. In weiteren Reaktionen können sich nun Monomere an den Kondensationskeim anlagern, so daß der Cluster wächst. Erreicht der Cluster eine Größe von etwa $n = 10$ werden dem Nukleationsprozeß Cluster-Cluster-Reaktionen (Koagulation) überlagert. Als Folge davon können sehr große Cluster ($n > 1000$) entstehen [ESR82].

Um eine Verstärkung der Clusterbildung und damit eine größere mittlere Clustermasse $\langle n \rangle$ zu erreichen, kann man anstelle einer einfachen Öffnung (Loch) eine Düse mit konisch auslaufendem Profil verwenden. Die Richtungsbündelung des Gases durch den Konus bewirkt vor allem zwei Dinge: zum einen nimmt die Zahl der Stöße während der Expansion stark zu, so daß das Gas schneller abkühlen kann, was die Clusterbildung verstärkt [Sch92]. Zum anderen kommt es zu einer extremen Vorwärtsfokussierung des Clusterstrahls und zwar ist der Öffnungswinkel des Strahls kleiner als der des Konus selbst, was an Grenzschichteffekten liegen mag [CaOb79]. Abb. 3.2 zeigt als Vergleich die Clusterintensitätsverteilung zweier konischer Düsen und einer einfachen Lochdüse. Die Winkel zur Beschriftung der x-Achse beziehen sich auf die Strahlachse. Alle drei Düsen haben denselben Öffnungsdurchmesser d . Man sieht wie erwartet für die konischen Düsen sowohl einen gebündelteren als auch intensiveren Clusterstrahl.

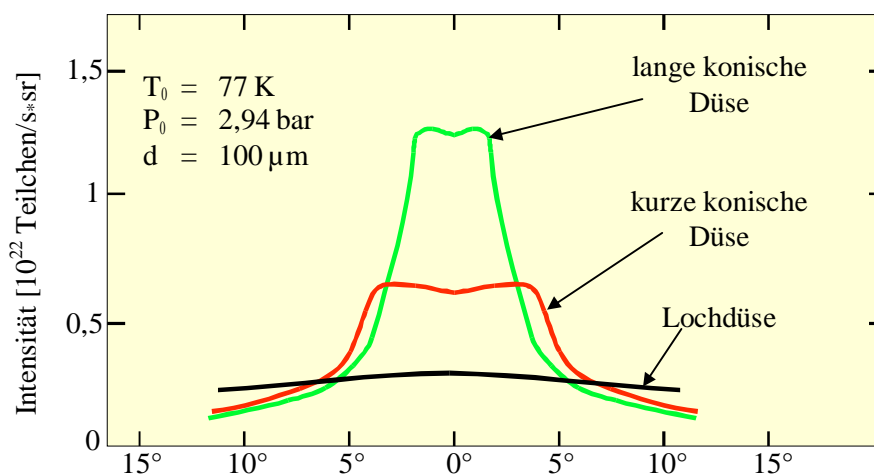


Abb. 3.2: Vergleich der Winkelverteilung eines Wasserstoff-Clusterstrahles für verschiedene Düsenformen: Lochdüse, kurze und lange konische Düse, nach [Hab94].

3.3 Clustergrößen – Skalierungsgesetz nach Hagen

Der Clusterbildungsprozeß während der adiabatischen Düsenstrahlexpansion ist in seiner Gesamtheit noch nicht vollends verstanden. Bisher konnte noch keine geschlossene Theorie zur Vorhersage der Clustergrößenverteilung entwickelt werden. Als einziger entwickelte O. F. Hagen einen quantitativen Ansatz zur Bestimmung der mittleren Clustergröße $\langle n \rangle$ unter Berücksichtigung der Düsenparameter p_0 , T_0 und d [Hag92].

Wie oben gezeigt ist die Dichte- und Temperaturfunktion entlang des Düsenstrahls eine stark fallende Funktion. Für ein atomares Gas ($\gamma = 5/3$) vereinfacht Hagen beide Funktionen für $\delta > 4$ zu

$$(3.13) \quad \frac{\bar{n}(\delta)}{\bar{n}_0} = \frac{0,15}{\delta^2} \quad \text{und} \quad \frac{T(\delta)}{T_0} = \frac{0,282}{\delta^{1/3}} \quad .$$

Damit hängen Teilchendichte und Temperatur im Düsenstrahl nur vom relativen Düsenabstand δ ab. Er legt den Übergang vom Kontinuumsstrahl in den stoßfreien Molekularstrahl durch den Skalierungsparameter Ψ für bimolekulare Stöße folgendermaßen fest:

$$(3.14) \quad \Psi = \bar{n}_0 \cdot d \cdot T_0^{-1,25} \quad .$$

Ströme mit dem gleichen Ψ erreichen dieselbe Endtemperatur T_∞ und damit denselben Kondensationsgrad. Betrachtet man die stoßenden Teilchen als „harte Kugeln“, gilt für Ψ und T_∞ die Beziehung

$$(3.15) \quad T_\infty = K \cdot \Psi^{-0,8} \quad .$$

Die Konstante K hängt dabei vom jeweilig verwendeten Gas ab. Um den Parameter Ψ auf den Clusterbildungsprozeß anwenden zu können, müssen neben den bimolekularen Reaktionen, wie Bildung und Wachstum von Clustern auch unimolekulare Reaktionen, wie Clusterzerfall berücksichtigt werden. Dies führt zu einem neuen Skalierungsparameter Γ :

$$(3.16) \quad \Gamma = \bar{n}_0 \cdot d^q \cdot T_0^{0,25q-1,5} \quad \text{mit} \quad 0,5 < q \leq 1 \quad .$$

q ist ein experimentell zu bestimmender Parameter. Hagen gibt $q = 0,85$ an. Für $q = 1$ gilt $\Gamma = \Psi$. Als nächsten Schritt führt er den reduzierten Kondensationsparameter Γ^* ein, der die stoffspezifischen Eigenschaften des verwendeten Gases berücksichtigt und somit als universelles Maß für die Kondensation betrachtet werden kann:

$$(3.17) \quad \Gamma^* = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{ch}}} \quad .$$

Γ_{ch} ist ein charakteristischer stoffspezifischer Parameter, der wie folgt bestimmt ist:

$$(3.18) \quad \Gamma_{\text{ch}} = r_{\text{ch}}^{q-3} \cdot T_{\text{ch}}^{0,25q-1,5} \quad .$$

Für den charakteristischen Radius r_{ch} und die charakteristische Temperatur T_{ch} gilt:

$$(3.19) \quad r_{\text{ch}} = \left(\frac{m}{\rho} \right)^{1/3} ; \quad T_{\text{ch}} = \frac{\Delta h_0^{\circ}}{k_B} \quad .$$

$m \Leftrightarrow$ Atommasse
 $\rho \Leftrightarrow$ Dichte des Festkörpers
 $\Delta h_0^{\circ} \Leftrightarrow$ Sublimationsenthalpie
 pro Atom bei 0K

Laut Hagena setzt die Clusterbildung bei $\Gamma^* = 200$ ein. Im Bereich $200 < \Gamma^* < 1000$ werden Cluster bis maximal $n = 100$ erzeugt; für $\Gamma^* > 1000$ entstehen Cluster mit $n > 100$. Der Zusammenhang der zu erwartenden mittleren Clustergröße $\langle n \rangle$ mit dem reduzierten Kondensationsparameter Γ^* wird oft mit Hilfe einer nichtlinearen Beziehung angegeben:

$$(3.20) \quad \boxed{\langle n \rangle = c \cdot (\Gamma^*)^{\alpha}} \quad .$$

Die Parameter $c > 0$ und $\alpha > 0$ sind experimentell zu bestimmende Größen.

In Kapitel 5 werden mit dieser Formel die zu erwartenden mittleren Clustergrößen für Argon berechnet und mit den tatsächlich gemessenen Werten verglichen. Γ^* wird dafür mit Hilfe von (3.16-3.19) in folgende Form gebracht:

$$(3.21) \quad \Gamma^* = \beta \cdot \frac{p_0 \cdot d^{0,85}}{T_0^{2,29}} \quad \text{mit} \quad q = 0,85$$

und in (3.20) eingesetzt. Bis hierher gelten die Formeln für eine gewöhnliche Lochdüse. Für eine Düse mit konusförmigem Profil muß man d durch einen effektiven Durchmesser d_{eff} ersetzen [Hag92]. Es gilt:

$$(3.22) \quad d_{\text{eff}} = \frac{0,74}{\tan \vartheta} \cdot d \quad .$$

Dabei ist 2ϑ der Öffnungswinkel des Konus.

Man kann jetzt schon das grobe Verhalten der mittleren Clustergröße bei Variation der Düsenparameter ablesen:

Je größer der Staudruck p_0 , je weiter die Düsenöffnung d , je kleiner der Konusöffnungswinkel 2ϑ und je niedriger die Temperatur T_0 , desto größer ist die mittlere Clustergröße $\langle n \rangle$.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird die Apparatur zur Erzeugung eines intensiven Clusterionenstrahles und die Methode zu dessen Charakterisierung beschrieben. Dabei soll auf die Clusterquelle, die Clusterionisation, das Massenspektrometer und die Detektoren näher eingegangen werden. Es werden zwei Versionen der Apparatur vorgestellt. Zunächst wird die Apparatur zur Aufnahme von Clustermassenspektren beschrieben. Zur anschließenden Messung des Clusterionenstromes muß die Apparatur umgebaut werden. Dies soll in Kapitel 4.2 behandelt werden.

4.1 Die Gesamtapparatur – Massenspektrometrie

Aufgabe dieser Arbeit war es, eine Apparatur zu entwickeln und aufzubauen, die auf möglichst einfache Weise Clusterionen der Größe $n=1000$ bis $n=10000$ erzeugt und dabei einen elektrischen Clusterionenstrom von mindestens $1\mu\text{A}$ liefert.

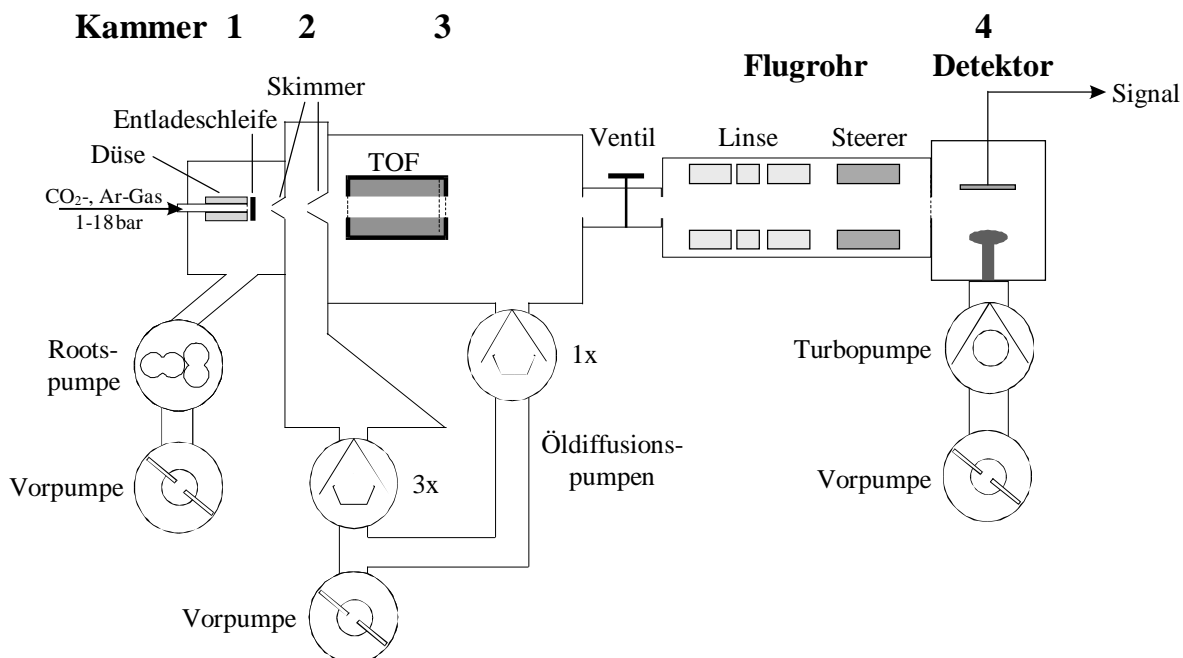


Abb. 4.1: Schema der Gesamtapparatur. Gezeigt ist die Version zur Aufnahme von Flugzeitmassenspektren. Für das Sputtern von Oberflächen muß die Ionenextraktion in Kammer 3 modifiziert und eine wesentlich größere Kammer anstelle der Kammer 4 zur Befestigung der Linsen angeflanscht werden.

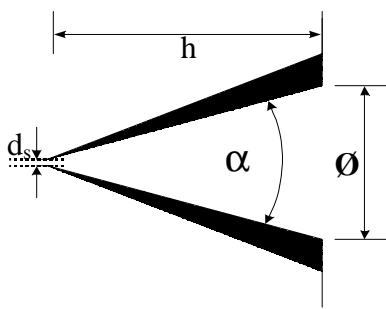
Mit der hier vorgestellten Apparatur (vgl. Abb. 4.1) können CO₂- und Edelgascluster, insbesondere Ar-Cluster, mittels adiabatischer Expansion in einem kontinuierlichen Strom hergestellt werden. Zur deren Untersuchung muß man die zunächst neutralen Cluster ionisieren, damit sie in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF, Time-Of-Flight mass spectrometer) nachgewiesen werden können. Die Vakuumpapparatur besteht im wesentlichen aus vier Vakuuskammern mit zwei differentiellen Pumpstufen und einem Flugrohr, an das der jeweilig verwendete Detektor angeflanscht ist.

An die Kammer 1, in der sich die Düse befindet, sind zwei großvolumige Pumpen mit hoher Pumpleistung angeschlossen. Es handelt sich dabei um eine zweistufige Drehschieberpumpe (Balzers: Duo 170) mit einem Saugvermögen von $170 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 1 Torr und einer Wälzkolbenpumpe (Pfeiffer: WKP 1000) mit einem Saugvermögen von $1000 \text{ m}^3/\text{h}$. Diese Saugleistung ist wichtig, um das für die starke adiabatische Expansion notwendige Druckgefälle zwischen Staudruck p_0 in der Düse und Hintergrundgasdruck p_{01} in Kammer 1 beim verwendeten relativ großen Düsendurchmesser d aufrecht zu erhalten. Der Enddruck der Kammer beträgt ohne Gaslast $p_{01} = 4 \cdot 10^{-4}$ mbar und mit Gaslast $p_{G1} = 5 \cdot 10^{-1}$ mbar ($d = 300 \mu\text{m}$, $p_0 = 5$ bar).

Damit der Clusterionenstrahl durch Stöße mit dem Hintergrundgas nicht zu sehr abgeschwächt wird, darf bei Gaslast der Druck in Kammer 2, der ersten differentiellen Pumpstufe, nicht schlechter als $p_{G2} = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar sein. Das wird durch eine spezielle Kammerkonstruktion und Anordnung dreier leistungsstarker Öldiffusionspumpen (Varian: VHS-6) mit einer Gesamtpumpleistung von $3 \times 2400 \text{ } \frac{1}{\text{s}} = 7200 \text{ } \frac{1}{\text{s}}$ erreicht. Für den Vordruck sorgt eine einstufige Drehschieberpumpe von Alcatel mit einer Leistung von $200 \text{ m}^3/\text{h}$. Ohne Gaslast erzeugen diese Pumpen in Kammer 2 gemeinsam einen Druck von $p_{02} \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Unter Gaslast wird der Druck $p_{G2} = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht ($d = 300 \mu\text{m}$, $p_0 = 5$ bar).

In Kammer 3, der zweiten differentiellen Pumpstufe, befindet sich ein TOF zur Massenseparation der Cluster. Die Pumpstufe besteht aus der oben genannten Alcatel-Vorpumpe und einer weiteren Öldiffusionspumpe (Varian: VHS-6). Letztere ist im Unterschied zu den anderen Öldiffusionspumpen mit einem Baffle ausgestattet. Das verringert einerseits die Pumpleistung auf $2000 \text{ } \frac{1}{\text{s}}$, hält aber andererseits die Ölablagerungen in der Kammer in Grenzen. Ohne Gaslast mißt man hier einen Druck von $p_{03} \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, mit Gaslast $p_{G3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Als Durchgang zwischen jeweils zwei Kammern ist auf der Achse des Clusterstrahls ein sogenannter Skimmer (deutsch: „Abschäler“) angebracht. Ein Skimmer hat die Form eines Kegelmantels mit abgeschnittener Spitze. Dabei darf die Skimmeröffnung nicht zu groß sein, damit zwischen den Kammern ein Druckgefälle bestehen bleibt. Sie darf aber auch nicht zu klein sein, damit ein ausreichend intensiver Clusterstrahl durchgelassen wird. Daneben muß der Skimmerrand an der Öffnung sehr scharf sein, um Skimmerinterferenzen zu vermeiden, die den Strahl zerstören könnten. Der Skimmer hat noch eine weitere, wichtigere Funktion: indem er die bei der Überschall-expansion des Gases entstehenden MACHscheibe (Verdichtungsstellen) fernhält, verhindert er die Wiederaufheizung des "kalten" Clusterstrahls [ScMi88, ScMu88].



	Preskammer (Kammer 1-2)	Hauptskimmer (Kammer 2-3)
α	$\sim 35^\circ$	$\sim 35^\circ$
d_s	3 mm	8 mm
h	27,5 mm	60 mm
\emptyset	20 mm	75 mm

Abb. 4.2: Skizze und Maße der verwendeten Skimmer

Das Flugrohr mit anschließender Detektorkammer (Kammer 4) ist an Kammer 3 angeflanscht. Dazwischen ist ein Ventil eingebaut, um den vorderen (Kammer 1 bis 3) und den hinteren (Kammer 4) Teil der Apparatur unabhängig voneinander abpumpen bzw. fluten zu können. Die Elemente für die Ionenoptik befinden sich im Flugrohr. Es handelt sich dabei um eine Linse und ein Steererpaar (Ablenkplattenpaare). Die Linse besteht aus drei axial hintereinander angeordneten Metallringen, von denen die äußeren beiden auf Erdpotential liegen, während der mittlere Ring an einer Spannungsversorgung angeschlossen ist. Die Linse hat die Aufgabe, den divergenten Clusterstrahl auf einen Punkt, in diesem Fall auf den Detektor, zu fokussieren. Die Spannungswerte liegen bei $U = 0-1,5$ kV. Das Steererpaar, verantwortlich für horizontale und vertikale Ablenkung des Ionenstrahls, dient dazu, diesen möglichst genau auf den Detektor auszurichten. Die dafür benötigten Spannungen an den Ablenkplatten werden über synchronisierte Potentiometer geregelt und liegen auf Potentialen zwischen ± 160 V und ± 300 V.

4.1.1 Die Clusterquelle

Das Herzstück der Clusterquelle ist die Düse in Kammer 1 (vgl. Abb. 4.3), in der sich beim Einströmen von Gas in das dahinterliegende Vakuum durch adiabatische Expansion Cluster bilden.

Zur Einstellung eines optimalen Abstandes von Skimmer und Düse kann letztere von Hand axial über eine Schiebedurchführung bewegt werden. Sie besteht aus einem kurzen CF16-Rohrstück, an dessen einem Ende die Gaszuleitung angebracht ist. Am anderen Ende befindet sich, zwischen zwei Flansche gepreßt, ein $300\ \mu\text{m}$ dickes Edelstahlplättchen, das im Zentrum eine Bohrung mit einem Durchmesser von $d = 100\ \mu\text{m}$ oder wahlweise $d = 300\ \mu\text{m}$ hat. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben ist, liefert eine konisch auslaufende Düse einen intensiveren und besser gebündelten Clusterstrahl als ein einfaches zylinderförmiges Loch. Eine konisch zulaufende Düse konnte technisch nicht realisiert werden. Man beschränkte sich deshalb darauf, der Flanschbohrung, in der das Gas nach Verlassen der Edelstahlplättchen-bohrung expandiert, ein für die Clusterbildung möglichst günstiges Profil zu geben [BCD92].

Um die Auswirkungen einer LN_2 -Kühlung der Düse auf die Clusterbildung untersuchen zu können, wurde um das Rohr des Verbindungsstücks ein Kupferrohr gewunden, durch das man flüssigen Stickstoff fließen lassen kann.

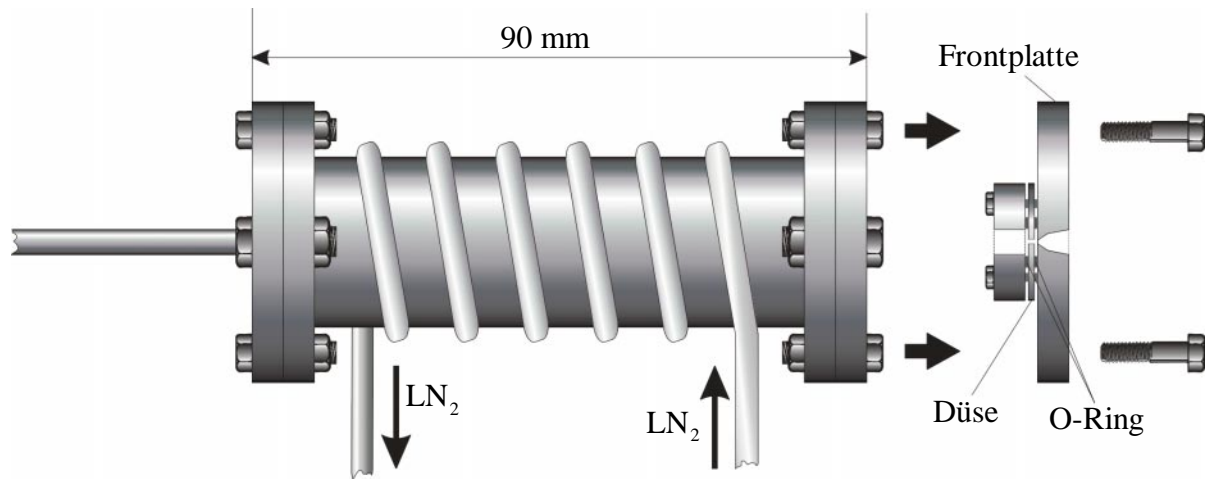


Abb. 4.3: Skizze der Clusterquelle mit Querschnitt der Düse

4.1.2 Die Ionisation

Die Ionisation der Cluster erfolgt in Kammer 1 mit Hilfe einer Gasentladung zwischen einer Drahtschleife und wahlweise der Düse oder dem Preskimmer. Bei der Gasentladung driften freie Elektronen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes durch das Gas. Diese verursachen bei hinreichend hoher elektrischer Feldstärke durch Sekundärionisation der Gasatome eine Elektronenlawine. Das Gas wird leitend. In diesem Fall werden Cluster ionisiert und liefern die Ladungsträger. Bei der Erzeugung von Argonclustern ist ein bläuliches Leuchten zu beobachten.

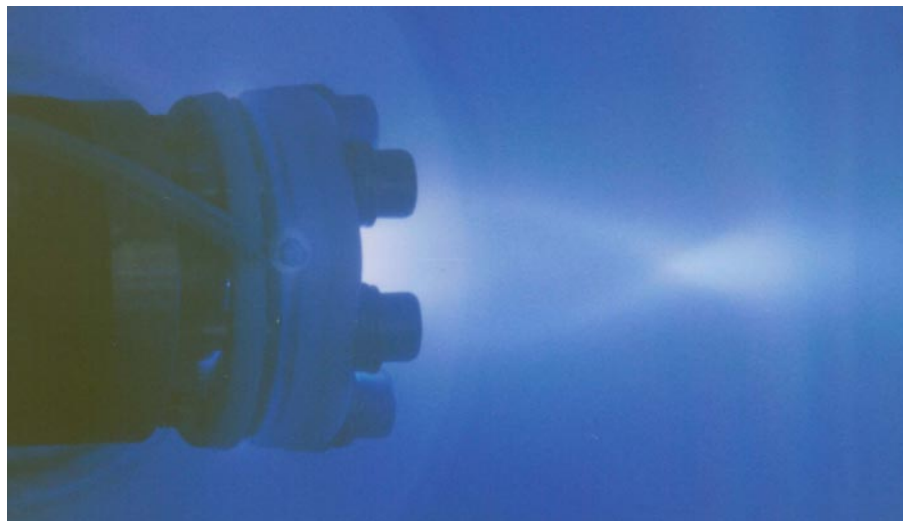


Abb. 4.4: Fotografie der Gasentladung. Die Entladekonfiguration entspricht der modifizierten Konfiguration 3, indem die Kupferschleife durch VA-Entladeringe ersetzt wurde (s. Kap. 6). Durch das zum Leuchten angeregte ausströmende Gas kann man gut den Expansionsbereich mit anschließender Machscheibe (Verdichtungswelle) sehen.

Die Entladekonfiguration muß so gewählt werden, daß die meisten Cluster ionisiert, jedoch nicht durch die starke Aufheizung in der Entladung zerstört werden. Um eine günstige Konfiguration herauszufinden, wurden folgende drei Anordnungen getestet:

- Konfiguration 1: An den Skimmer wird eine Spannung angelegt, während die Düse auf Erdpotential liegt.
- Konfiguration 2: Es wird eine Kupferschleife ($\varnothing \approx 5 \text{ mm}$) konzentrisch knapp vor der Skimmeröffnung positioniert. Die Schleife wird wahlweise auf ein positives oder negatives Potential gelegt, während der Skimmer und die Düse geerdet bleiben.
- Konfiguration 3: Dieselbe Schleife aus Konfiguration 2 wird konzentrisch 2-3 mm hinter der Düsenöffnung fixiert.

Die positiven bzw. negativen Spannungen, die angelegt werden, liegen zwischen $U = 400\text{-}1000 \text{ V}$. In Abb. 4.4 ist die Gasentladung für die Konfiguration 3 fotografisch festgehalten. Man sieht deutlich das zum Leuchten angeregte ausströmende Gas.

4.1.3 Das Flugzeitmassenspektrometer

Zum massenselektierten Nachweis von Clusterionen wird ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF) verwendet. Die Funktionsweise eines einstufigen TOF ist in Abb. 4.5 zu sehen.

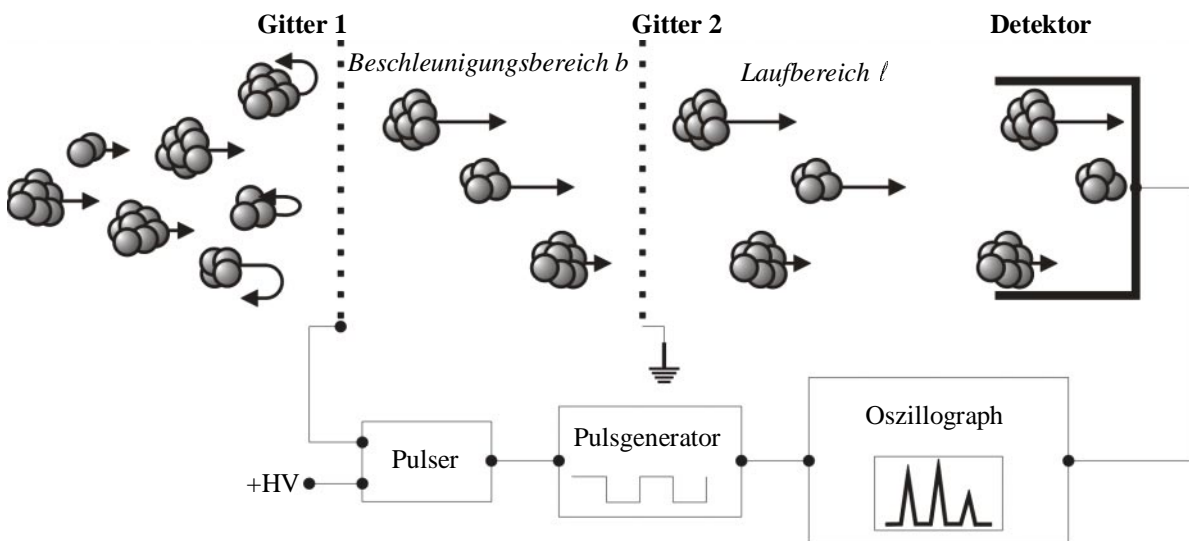


Abb. 4.5: Skizze zum Funktionsprinzip des einstufigen TOF

Die Clusterquelle erzeugt einen kontinuierlichen Clusterstrahl. In den Strahlengang werden zwei, für die Clusterionen gut durchlässige feinmaschige Netze positioniert. Das Gitter 1 wird mit einem Hochspannungspulser verbunden. Dabei stellt eine Spannungsversorgung die notwendige Hochspannung zur Verfügung. Ein Pulsgenerator liefert dem Pulser die gewünschten Rechteckspulse. Immer wenn der Pulser das Gitter auf positives Potential hebt, werden alle Ionen im Beschleunigungsbereich in Richtung des geerdeten Gitters 2 beschleunigt. Dieses

durchqueren die Cluster und fliegen mit konstanter Geschwindigkeit weiter, bis sie auf den Detektor treffen und nachgewiesen werden. Die Cluster kommen massenselektiert am Detektor an, da alle Cluster im Beschleunigungsbereich im Idealfall die gleiche Energie bekommen, aber massenabhängig unterschiedliche Endgeschwindigkeiten haben. Schwere Cluster treffen nach den leichteren auf den Detektor.

Sei m_n die Masse eines Clusterions und E seine gesamte kinetische Energie, zusammengesetzt aus dessen kinetischen Energie E_0 vor dem Eintritt in den Beschleunigungsbereich und der Energie E_B , die das Ion im Beschleunigungsbereich gewinnt. Dann steht die Flugzeit t_n eines Clusterions aus n Atomen in folgender Beziehung zu seiner Masse m_n und Energie E :

$$(4.1) \quad t_n = \ell \sqrt{\frac{m_n}{2E}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{t_n \propto \sqrt{m_n}} \quad .$$

Als Detektorsignal erhält man ein Ankunftszeitspektrum der Clusterionen, welches über obige Beziehung von t_n zu m_n massengeeicht und als Massenspektrum interpretiert wird.

Bei dem oben beschriebenen einstufigen TOF bekommt man jedoch bei einem ungünstigen Verhältnis der Laufstrecke ℓ zur Beschleunigungsstrecke b eine schlechte Auflösung der einzelnen Massen. Das liegt daran, daß Clusterionen derselben Masse nicht automatisch dieselbe Energie haben. Dafür kann es drei Gründe geben:

- **Energieunschärfe:** Unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten der Clusterionen zu Beginn der Beschleunigung
- **Raumladung:** Unterschiedliches lokales Beschleunigungsfeld am Ort der Clusterionen.
- **Raumunschärfe:** Unterschiedliche Positionen der Clusterionen im TOF zu Beginn der Beschleunigung

Die Energieunschärfe rührt von der Geschwindigkeitsverteilung der Cluster im Düsenstrahl. Da die Verteilung in einem Überschall-Düsenstrahl relativ schmal ist [AAF66], sind im Vergleich die Raumladung und die Raumunschärfe die dominanten auflösungsbegrenzenden Faktoren.

Die Raumladung erzeugt ein inhomogenes elektrisches Feld, das dem homogenen elektrischen Feld, resultierend aus dem Potentialunterschied der Gitter, überlagert wird. Das effektive Beschleunigungsfeld für Clusterionen gleicher Masse kann demnach unterschiedlich sein, so daß diese im Laufbereich verschiedene Endgeschwindigkeiten haben und so nicht gleichzeitig auf den Detektor treffen.

Die Raumunschärfe kann folgendermaßen erklärt werden: Clusterionen, die sich beim Einschalten des Beschleunigungspulses näher am Gitter 2 des TOF's als andere befinden, erhalten weniger Beschleunigungsenergie. So werden die schnelleren Clusterionen die langsameren gleicher Masse im Flugrohr überholen. Es kommt zur Verbreiterung der Ankunftszeitverteilung für Cluster gleicher Masse. Man kann die festen geometrischen Parameter der Anordnung so geschickt wählen, daß die langsameren Clusterionen gleichzeitig mit den

schnelleren detektiert werden. Das ist dann der Fall, wenn für Laufstrecke ℓ und Beschleunigungsstrecke b die Relation $\ell = 2b$ gilt [WiMc55]. Das bedeutet, daß die Laufstrecke doppelt so lang sein muß wie die Beschleunigungsstrecke. In vielen Fällen ist es jedoch nicht möglich, diese geometrische Vorgabe zu erfüllen.

Damit eine Fokussierung der Cluster auf den Detektor auch bei beliebigen Laufstrecken funktioniert, muß man das von Wiley und McLaren vorgeschlagene Prinzip der Fokussierung verwenden [WiMc55]. Darauf beruht das in dieser Apparatur zum Einsatz kommende TOF, das zweistufig arbeitet. In Abb. 4.6 ist es schematisch dargestellt:

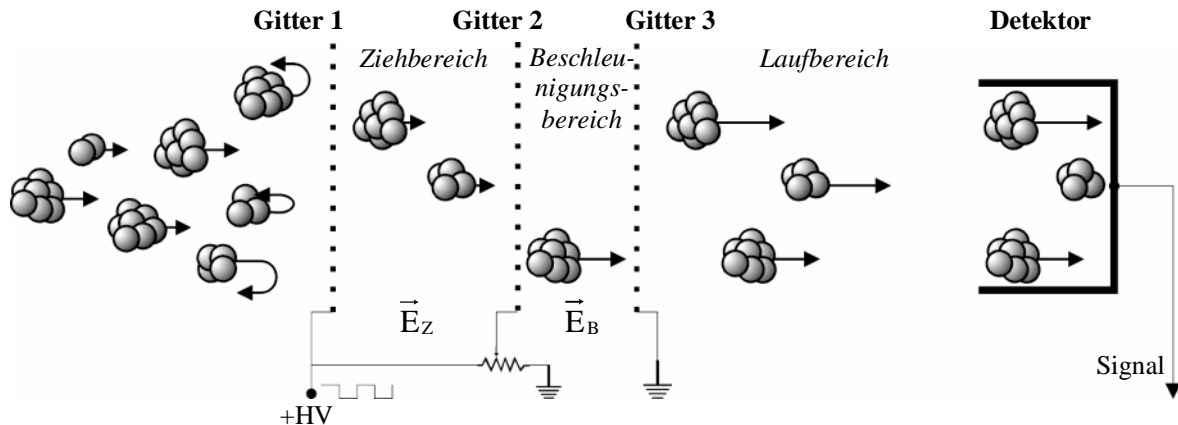


Abb. 4.6: Skizze zum Funktionsprinzip des zweistufigen TOF

Im Vergleich zum einstufigen TOF wird lediglich zwischen den beiden vorhandenen Gittern ein weiteres angebracht. Gitter 1 und 2 liegen auf unterschiedlich positiven Potentialen, so daß zwischen Gitter 1 und 3 (geerdet) über Gitter 2 ein Potentialgefälle herrscht. Der Bereich zwischen Gitter 1 und 2 wird Ziehbereich genannt, während der Bereich zwischen Gitter 2 und 3 der eigentliche Beschleunigungsbereich ist. Die Spannungen an Gitter 1 und 2 sind so gewählt, daß das elektrische Feld im Beschleunigungsbereich größer ist als im Ziehbereich. Es zeigt sich, daß bei beliebigen Abmessungen des TOF und beliebiger Länge der Laufstrecke durch geeignete Wahl von E_Z und E_B die oben beschriebene Raumunschärfe kompensiert werden kann. Man erkennt, daß die Massenauflösung bei einem bestimmten konstanten Verhältnis $E_Z : E_B$ maximal ist, gleichgültig wie groß die Absolutwerte von E_Z und E_B sind. An dem hier verwendeten TOF lagen zwischen Gitter 1 und Gitter 3 eine Spannung von 1kV an, dabei wurde das Verhältnis $E_Z : E_B$ über ein 10k Ω -Potentiometer geregelt. Die damit an dieser Apparatur erreichbare maximale Massenauflösung liegt bei $\frac{m}{\Delta m} \approx 55$.

4.1.4 Der Detektor

Zum Nachweis der Clusterionen wurde anfangs ein SEV (Sekundärelektronenvervielfacher) und später ein Konversionsdynodendetektor verwendet.

a) Sekundärelektronenvervielfacher

Die ersten Massenspektren sind aufgrund seiner unkomplizierten Handhabung mit einem SEV aufgenommen worden. Mit diesem Detektortyp ist es möglich, einzelne Ionen nachzuweisen. Abb. 4.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau des hier verwendeten Detektors.

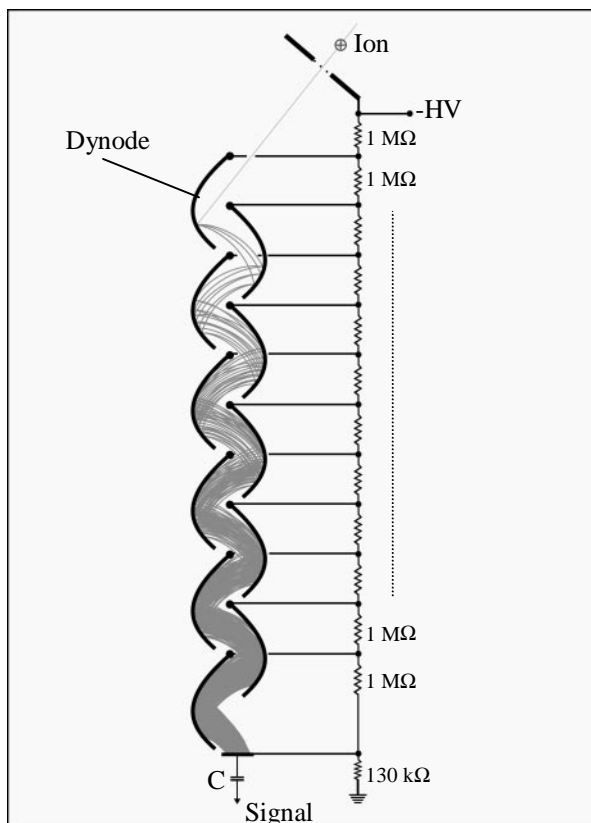


Abb. 4.7: Schematische Darstellung des SEV

Er besteht aus einer Reihe von Dynoden, die derart hintereinander geschaltet sind, daß zwischen der ersten und letzten eine Hochspannung über eine Widerstandskette von Dynode zu Dynode abfällt. Die ankommenden positiven Clusterionen werden durch ein auf ca. -1,4 kV bis -5 kV liegendes Gitter beschleunigt und treffen auf die erste Dynode. Beim Aufprall werden Elektronen freigesetzt, die wiederum auf die zweite Dynode beschleunigt werden und dort weitere Sekundärelektronen erzeugen. Die Dynoden sind so geformt, daß die Sekundärelektronen jeweils auf die nächste Dynode fokussiert werden. Dieser Prozeß setzt sich bis zur letzten Dynode lawinenartig fort. Ein anfänglich minimaler Strom wird dabei um Größenordnungen verstärkt. Geht man davon aus, daß jedes Elektron drei weitere Sekundärelektronen auslöst, bekommt man beim Auftreffen eines einzigen geladenen Teilchens auf die erste Dynode an der letzten

Dynode einen Strompuls von 3^N Elektronen. Dabei ist N die Zahl der verwendeten Dynoden. Typischerweise erhält man für $N = 10-20$ einen Verstärkungsfaktor von 10^6-10^9 . Der hier verwendete SEV besteht aus 20 Dynoden.

Der an der letzten Dynode ankommende Strompuls wird über einen Kondensator ausgekoppelt und an den Oszillographen weitergeleitet, damit so das Massenspektrum aufgenommen werden kann.

Dieser Detektor ist für den Nachweis von größeren Clustern $n \geq 150$ nicht gut geeignet, weil diese, je schwerer sie werden, nicht mehr genug Geschwindigkeit von der Ziehspannung bekommen, um Sekundärelektronen freizusetzen. Aus diesem Grund muß zum Nachweis

großer Clusterionen ein anderer Detektortyp verwendet werden, wie etwa ein Konversionsdynodendetektor.

b) Konversionsdynodendetektor

Der hier verwendete Konversionsdynodendetektor wurde 1994 von H. Weidele am Lehrstuhl Recknagel in Konstanz im Rahmen seiner Dissertation entwickelt und gebaut. Der Aufbau des Detektors, schematisch in Abb. 4.8 zu sehen, arbeitet nach dem von N. R. Daly entwickelten Prinzip [Dal60]. Der Detektor wird aus diesem Grund auch als *Daly-Detektor* bezeichnet.

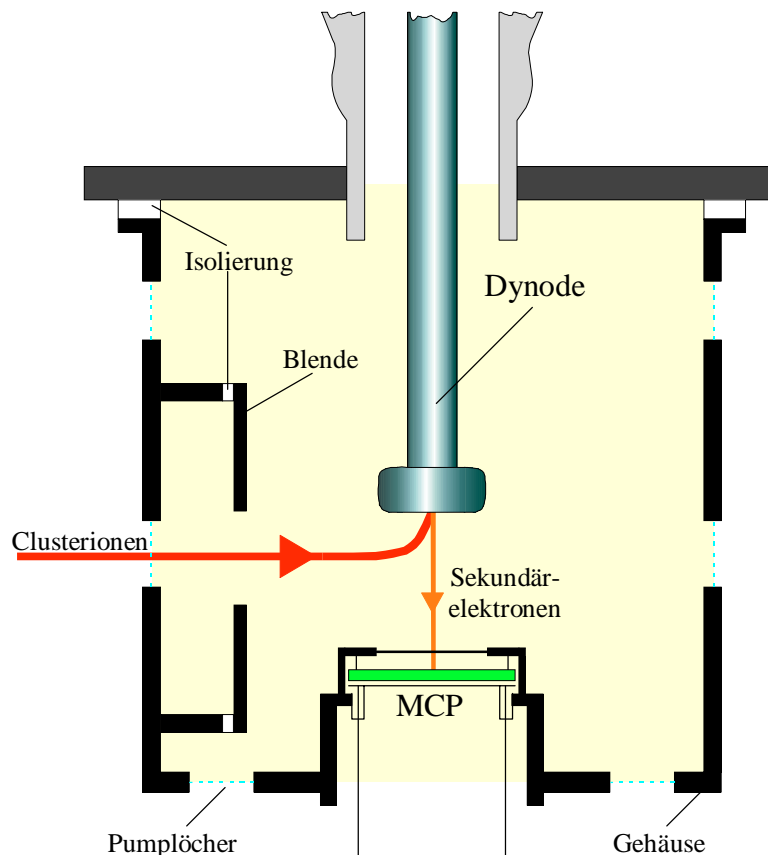


Abb. 4.8: Schematischer Aufbau des verwendeten Konversionsdynodendetektors [Wei95].
Das Funktionsprinzip stammt von N. R. Daly [Dal60].

Die positiv geladenen Clusterionen treten durch ein Gitter in die Detektorkammer ein und werden durch das an der Dynode anliegende Hochspannungspotential von -15 kV auf den Dynodenstempel hin beschleunigt. Beim Aufprall auf den Dynodenstempel aus Aluminium werden Sekundärelektronen ausgelöst und im elektrischen Feld auf eine MCP (Micro Channel Plate) beschleunigt. Im MCP wird der Elektronenstrom ähnlich wie in einem Channeltron verstärkt. Der so entstandene Strompuls wird abgegriffen und zu einem Oszillographen geführt. Die Dynode ist durch eine Hochspannungsdurchführung mit einer Spannungsversorgung verbunden, während das MCP auf das Edelstahlgehäuse befestigt ist. Die Blende, zur

Nachfokussierung des Clusterionenstrahls auf den Stempel gedacht, ist bei den Messungen stets auf Gehäusepotential, d.h. geerdet. [Wei95]

Micro Channel Plate

Ein MCP (vgl. Abb. 4.9) ist eine kompakte Variante eines SEV. Es besteht aus einer Vielzahl nebeneinander liegender Mikroröhrchen, die um einen Winkel α gegen die Oberflächennormale ausgerichtet sind. Fliegt ein geladenes Teilchen, beispielsweise ein Elektron senkrecht auf das MCP, wird es in ein Röhrchen eindringen und aufgrund der Ausrichtung des Röhrchens auf die Röhrcheninnenwand treffen. Dort setzt es Sekundärelektronen frei. Diese werden beschleunigt, so daß eine Sekundärelektronenlawine durch fortlaufende Stöße mit der Rohrwand entsteht. Die Betriebsspannung U_D des MCP liegt in unserem Fall zwischen 1kV und maximal 2,3kV.

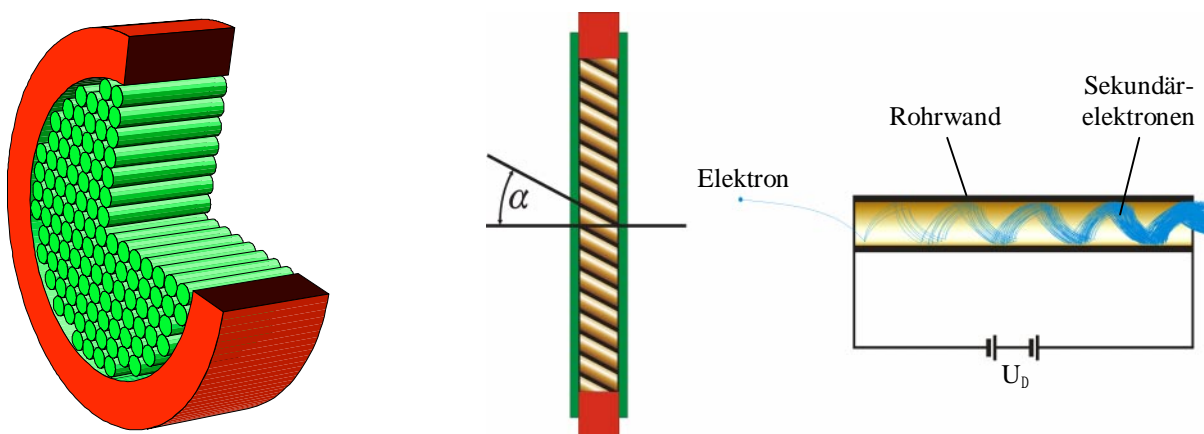


Abb. 4.9: Schematische Darstellung eines MCP (links).
Die Kanäle sind gegen die Oberflächennormale geneigt (mitte).
Schematische Darstellung eines einzelnen Mikroröhrchens (rechts). [Ham]

Vorteile des Konversionsdynodendetektors gegenüber dem SEV

- Kürzere Totzeit:
Die Elektronenvervielfachung vollzieht sich beim SEV auf wesentlich längerer Strecke in längerer Zeit als beim MCP. So ist die Totzeit bis zum Nachweis eines neuen Teilchens beim SEV auch wesentlich länger.
- Allgemein bessere Nachweiswahrscheinlichkeit für Ionen:
Aufgrund des wesentlich höheren Dynodenpotentials ist für Ionen die Nachweiswahrscheinlichkeit des Daly-Detektors gegenüber dem SEV bedeutend besser. Sie beträgt am Daly-Detektor -15kV, während am SEV für diesen Zweck maximal -5kV anliegen.
- Bessere Nachweisbarkeit für große Cluster:
Gerade die Nachweisbarkeit großer Cluster hängt von der Beschleunigung hin zur ersten Dynode ab. Für den Konversionsdynodendetektor ist die Nachweiswahrscheinlichkeit gleich Eins, solange pro einfallendem Clusterion mindestens ein Elektron emittiert wird,

damit es vom MCP detektiert werden kann [Wei95]. Thum et al. zeigen in ihrer Arbeit [ThHo79], daß die Anzahl der durch Clustereinschlag ausgelösten Sekundärelektronen abhängig von der Clustergeschwindigkeit vor dem Aufprall ist. Und zwar steigt die Sekundärelektronenemission bei wachsender Geschwindigkeit. Tögelhofer et al. geben eine Schwellengeschwindigkeit zur Sekundärelektronenemission von ca. 10 km/s bei van der Waals-Clusterionenbeschuß einer Goldfolie an [TöMä93]. Langsamere Clusterionen erzeugen somit wenige bzw. keine Sekundärelektronen.

Für das hier verwendete Dynodenmaterial kann man eine niedrigere Schwellengeschwindigkeit erwarten, da Aluminium im Vergleich zu Gold eine niedrigere Austrittsarbeit besitzt. Um nun die Größe der Cluster abzuschätzen, die problemlos vom Daly-Detektor nachgewiesen werden, nimmt man für die Schwellengeschwindigkeit einen Wert von 5 km/s an. Eine einfache Energiebilanzrechnung ergibt, berücksichtigt man die Anfangsgeschwindigkeit der positiven Clusterionen und die Beschleunigung mit -15 kV , eine nahezu hundertprozentige Nachweiswahrscheinlichkeit für Clusterionen der Größe $n = 3000-4000$. Für größere Cluster sinkt sie allmählich. Schätzt man diesen Wert für den SEV ab, kommt man auf eine Clusterionengröße von $n = 150$.

4.2 Die Gesamtapparatur – Strommessung

Für die Messung des Stromes der durch adiabatische Expansion erzeugten und durch Gasentladung ionisierten Cluster muß die Apparatur auf kontinuierlichen Betrieb umgebaut werden, da bisher für die Aufnahmen der Massenspektren die Apparatur aufgrund des Flugzeitmassenspektrometers (TOF) gepulst betrieben wurde.

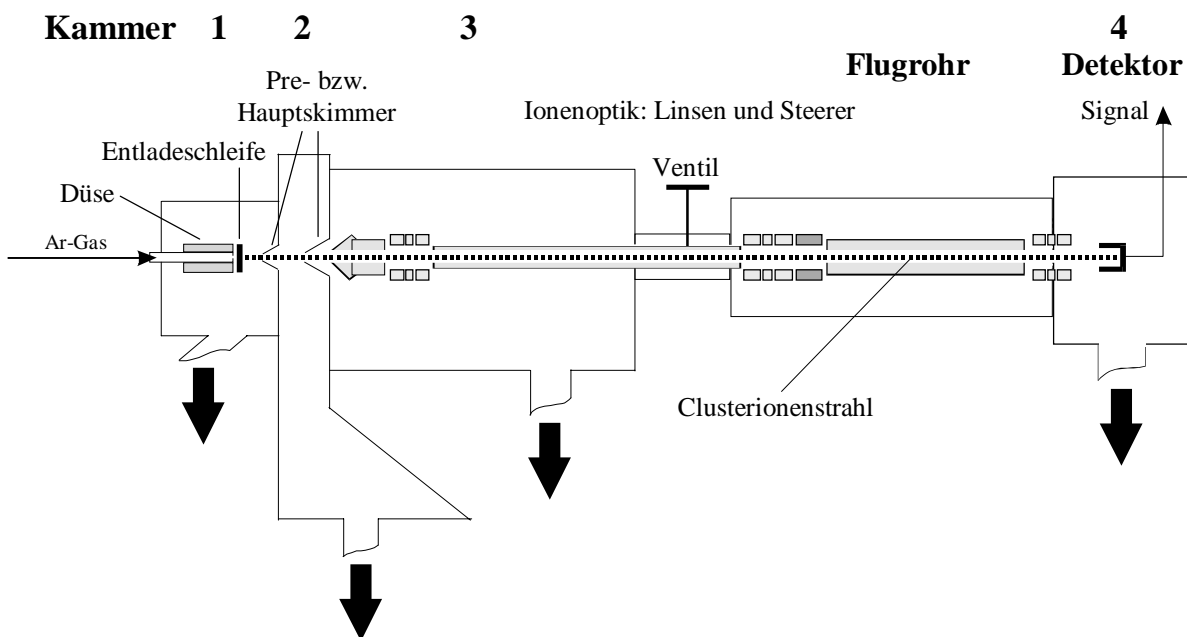


Abb. 4.10: Schema der Apparatur zur Messung des Clusterionenstroms

Das TOF und der Daly-Detektor werden entfernt. Dafür baut man eine Extraktions- und Ionenoptik zur Beschleunigung und Führung des Clusterstrahls ein. Statt des Detektors wurde ein Faraday-Cup zur Strommessung angeflanscht. Abb. 4.10 zeigt die umgebaute Apparatur. Die Cluster werden durch die konisch geformte Extraktionslinse kurz nach dem Hauptschimmer auf 1 kV beschleunigt und fliegen durch das Führungsrohr bis zum Faraday-Cup. Auf dem Weg werden sie von drei Linsenarrangements und einem Steerer-Paar fokussiert bzw. gelenkt. Der Faraday-Cup ist ein Kupferbecher, der so im Strahlengang fixiert ist, daß die Clusterionen ungehindert hineinfliegen können. Damit auch wirklich alle Ionen, die in die Nähe des Faraday-Cup kommen, aufgefangen werden, liegt dieser auf einem, bezüglich dem Gehäuse, etwas negativeren Potential. Diese leichte Ziehspannung liegt bei -27 V, geliefert von 3 Batterien à 9 V. Der Clusterionenstrom wird über den Faraday-Cup abgeführt und mit einem empfindlichen Strommessgerät gemessen. Mit folgender Relation kann man abschätzen, wieviel Strom welcher Clusterionenmenge entspricht:

$$(4.2) \quad 1 \text{ mA} \Leftrightarrow 6,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{Ionen}}{\text{s}} \quad .$$

Zum Schluß dieses Kapitels soll ein besonderer Dank an die AG Kreisle und an die Firma AEG-Elektrofotografie (Warstein) gerichtet werden, ohne deren Unterstützung dieser experimentelle Aufbau so nicht hätte realisiert werden können. Insbesondere geht es zum einen um folgende Geräte, die von der Arbeitsgruppe von Priv. Doz. D. Kreisle zur Verfügung gestellt wurden:

- Wälzkolbenpumpe, Pfeiffer: WKP 1000 (s. Kap. 4.1)
- digitaler Oszillograph (s. Kap. 4.1.3)
- Konversionsdynodendetektor (s. Kap. 4.1.4)

und zum anderen um die von der Firma AEG-Elektrofotografie überlassene zweistufige Drehschieberpumpe (Balzers: Duo 170).

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, eine intensive Clusterionenquelle aufzubauen, mit der Oberflächen mittels Clusterbombardement bearbeitet werden können. Die Quelle muß dafür Clusterionen von der Masse $n = 1000$ bis $n = 10000$ liefern, und das bei einem Ionenstrom im μA -Bereich. Bevor die Strommessung durchgeführt wurden, mußte vorher untersucht werden, bei welchen Parametern entsprechende Clustermassenverteilungen zu erwarten sind, da zur Strommessung die Apparatur so umgebaut werden mußte, daß eine genaue Clustermassenbestimmung nicht mehr möglich war. Die zu untersuchenden Parameter sind:

- Konfiguration der Gasentladung zur Ionisation der Cluster
- Entladespannung U_E
- Düse-Prekammer-Abstand d_{DP}
- Staudruck p_0 in der Düse
- Temperatur T_0 der Düse
- Durchmesser d der Düsenöffnung

5.1 CO₂-Cluster – Massenspektren

Für die ersten Messungen wurde CO₂-Gas verwendet, weil es im Vergleich zum Ar-Gas unter den hier verwendeten Bedingungen besser Cluster bildet und damit die Messungen erleichtert. Die gesamten CO₂-Messungen wurden mit einer Düsenöffnung von $d = 300 \mu\text{m}$ aufgenommen. Die Düsentemperatur ist dabei stets auf Raumtemperatur.

5.1.1 Konfiguration der Gasentladung

Es wurden drei Gasentladungskonfigurationen untersucht. Jede Konfiguration zeigte charakteristische Auswirkungen auf das Clustermassenspektrum.

Konfiguration 1

Die Gasentladung findet zwischen Düse und Prekammer statt. Dabei liegt am Prekammer eine negative Spannung an, während die Düse geerdet ist. In Abb. 5.1a) sieht man zwei, mit dieser Konfiguration aufgenommene Massenspektren nach steigendem Staudruck p_0 geordnet. Entladespannung U_E , Düse-Prekammer-Abstand d_{DP} und Staudruck in der Düse sind jeweils so gewählt worden, daß ein möglichst aussagekräftiges Spektrum aufgenommen wurde. Der Nachweis der Clusterionen erfolgte mit dem Konversionsdynodendetektor.

Konfiguration 2

Die Kupferschleife ist ca. 1mm konzentrisch vor der Preskimmeröffnung positioniert und liegt auf $U_E = -600\text{ V}$. Preskimmer und Düse sind geerdet. Läßt man nun Gas aus der Düse strömen, beobachtet man eine Gasentladung, die zwischen Schleife und Skimmeröffnung „brennt“. Abb. 5.1b) zeigt drei $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clustermassenspektren, jeweils aufgenommen bei unterschiedlichem Staudruck p_0 . Die Spektren sind auch hier nach dem Staudruck geordnet. Der Düse-Skimmer-Abstand ist für alle drei Spektren $d_{DP} = 6\text{ mm}$. Die Clusterionen wurden bei dieser Meßreihe mit dem SEV detektiert.

Konfiguration 3

Preskimmer und Düse bleiben geerdet. An der Schleife sind konstant $U_E = -600\text{ V}$ angelegt. Die Schleife ist jedoch hier 2-3 mm konzentrisch vor die Düsenöffnung angebracht, so daß die Gasentladung zwischen Düse und Schleife stattfindet. Die so gemessenen $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clustermassenspektren sind in Abb. 5.1c) dargestellt. Für den Düse-Skimmer-Abstand ist hier idealerweise $d_{DP} = 6\text{ mm}$ gewählt. Die Clusterionen wurden bei dieser Konfiguration mit dem Konversionsdynodendetektor nachgewiesen.

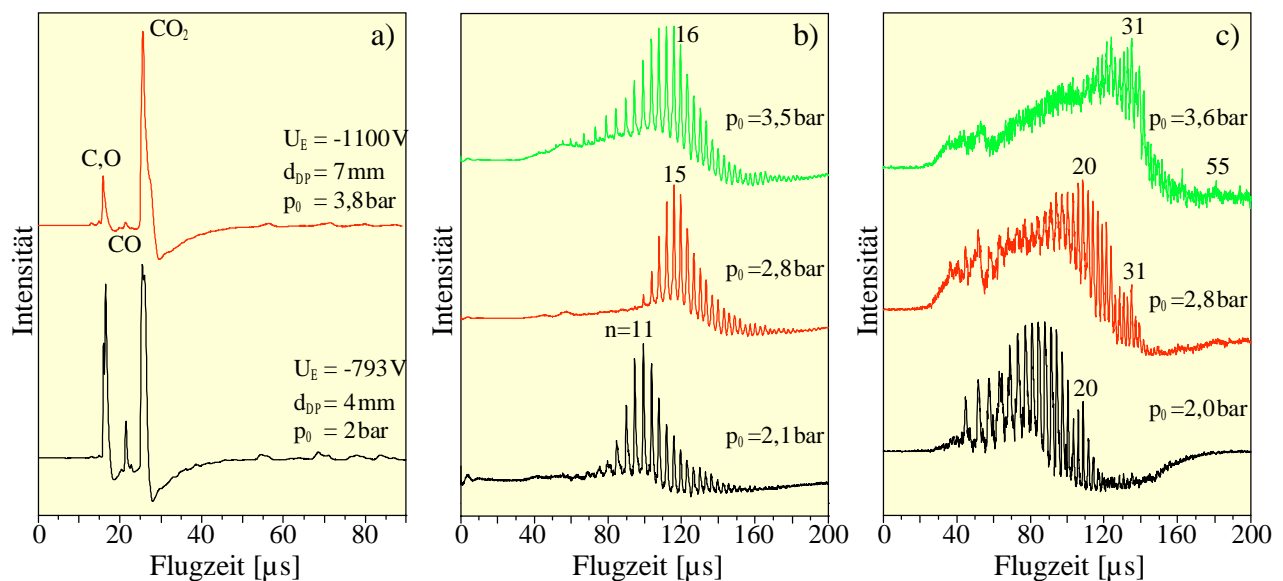


Abb. 5.1: CO₂-Clustermassenspektren zu den drei Entladekonfigurationen

a) Konfiguration 1: Skimmer auf Spannung, ohne Entladeschleife

b) Konfiguration 2: Entladeschleife vor Skimmeröffnung

c) Konfiguration 3: Entladeschleife vor Düsenöffnung

Beim Vergleich der drei Abbildungen sieht man zunächst, daß Konfiguration 1 die ungünstigste ist. Bei dieser Anordnung ist es überhaupt nicht möglich gewesen, ein Clustermassenspektrum bei beliebigen Parametereinstellungen aufzunehmen. Man sieht deutlich drei Linien, denen man den atomaren Kohlenstoff und Sauerstoff (nicht aufgelöst), das Kohlenmonoxid- und das Kohlendioxidmolekül zuordnen kann, siehe Abb. 5.1a). Lediglich Unregelmäßigkeiten in den beiden Kurven bei ca. 55 μs und 70 μs Flugzeit deuten auf mögliche

$(\text{CO}_2)_n^+$ -Cluster der Masse $n = 5$ bzw. $n = 8$ hin. Daraus kann man schließen, daß bei dieser Entladekonfiguration kaum Cluster gebildet werden, bzw. entstandene Cluster sofort wieder fragmentieren.

Anders bei den Konfigurationen 2 und 3. Beide Anordnungen sind für die Aufnahme eines Clustermassenspektrums gut geeignet, siehe Abb. 5.1b) und Abb. 5.1c). Um beide Bilder besser vergleichen zu können, sind die Parameter p_0 , d_{dp} und U_E möglichst übereinstimmend gewählt. Man sieht, daß in Abb. 5.1c) bei jeweilig vergleichbarem Druck die Konfiguration 3 tendenziell insgesamt eine größere mittlere Clustermasse liefert, was besonders gut beim Vergleich der beiden obersten Spektren in b) und c) zu sehen ist. Die Erklärung dafür liegt in der Wahl des Ionisierungsortes und damit des Ionisierungszeitpunktes der Cluster. Werden bei der Konfiguration 2 die Cluster größtenteils erzeugt und dann ionisiert, geschieht die Ionisation in Konfiguration 3 schon in der Expansionszone des austretenden CO_2 -Gases, so daß viele Moleküle vor der Clusterbildung ionisiert werden. Die frühe Ionisation begünstigt dabei das Clusterwachstum. Ein weiterer Vorteil der Entladung an der Düsenöffnung ist, daß die hier ionisierten und dadurch in einen angeregten Zustand gebrachten Cluster durch Stöße wieder in den Grundzustand relaxieren können, da im Expansionsbereich genügend Stoßpartner zu finden sind (s. Kapitel 3). Bei Konfiguration 2 hingegen werden viele schon gebildete neutrale Cluster während der Ionisation fragmentiert, weil aufgrund des niedrigen Druckes eine Energieabgabe durch Stöße kaum mehr möglich ist. Der Druck in diesem Bereich beträgt ca. 10^{-4} bar. Sie geben ihre überschüssige Energie durch Abdampfen von Atomen ab, was die Zahl der großen Cluster zugunsten der kleineren verringert. Dies spiegelt sich in den beiden oberen Spektren in Abb. 5.1b) wieder. Wie weiter unten gezeigt wird, erwartet man vom obersten Spektrum eine Verschiebung des Massenschwerpunktes gegenüber dem mittleren zu größeren Zeiten bzw. Massen hin, da es bei einem höheren Einlaßdruck p_0 aufgenommen wurde. Dies ist aber nicht der Fall. Wie man sieht, kommen Cluster ab der Masse $n = 15$ in beiden Spektren ungefähr mit derselben Intensität vor. Beim oberen Spektrum sind aufgrund der Fragmentation die Linien für $n \leq 14$ sogar ausgeprägter.

Aus diesen Gründen wurde für die Ionisation bei nachfolgenden Messungen stets Konfiguration 3 verwendet.

5.1.2 Entladespannung U_E

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Entladespannung U_E auf die $(\text{CO}_2)_n^+$ -Massenspektren beschrieben. Die Clusterionen wurden mit Hilfe der Konfiguration 3 erzeugt. Dazu lag die Schleife auf negativem Potential. Alle Versuche, ein Massenspektrum mit einer positiv geladenen Schleife aufzunehmen, schlugen fehl. Als Beispiel für die U_E -Abhängigkeit sind in Abb. 5.2 drei Massenspektren abgebildet, für jeweils -550 V, -600 V und -700 V an der Schleife anliegend. Der Staudruck in der Düse und der Düse-Prekammer-Abstand betragen für alle Spektren $p_0 = 2$ bar bzw. $d_{dp} = 4$ mm. Die Clusterionen werden vom Daly-Detektor nachgewiesen. Als Maß für die relative Clusterintensität ist in Abb. 5.2 jeweils die Betriebsspannung U_D des MCP angegeben. Während der Messung wurde sie immer so gewählt, daß

am Oszillographen die jeweils stärksten Clustersignale verschiedener U_E -Einstellungen gleich hoch waren.

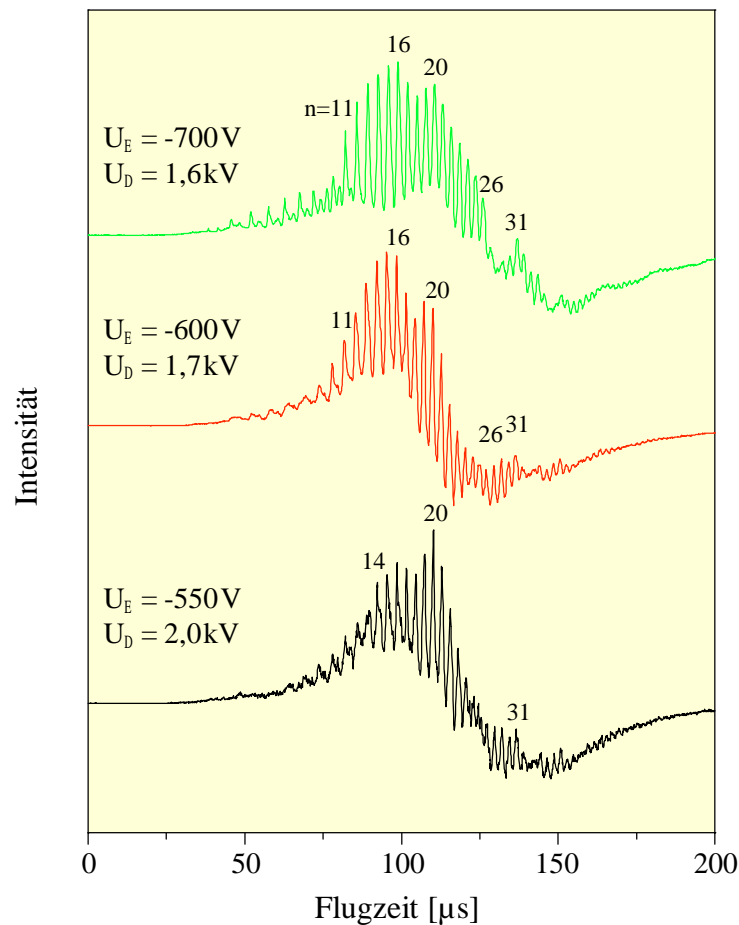


Abb. 5.2 : CO₂-Clustermassenspektren für unterschiedliche Entladespannungen U_E

Die Spannung an der Schleife sollte im Idealfall so hoch sein, daß ein möglichst hoher Anteil der erzeugten Cluster als Ionen vorliegt – jedoch nicht zu hoch, um übermäßige Fragmentation zu vermeiden. Vergleicht man die jeweiligen U_D -Werte miteinander, fällt sofort auf, daß für $U_E = -550$ V die Ionenausbeute der Ionisation gegenüber den beiden höheren Spannungswerten geringer ausfällt. Um die gleiche maximale Signalstärke am Oszillographen messen zu können, mußte die MCP-Spannung um 300 V bis 400 V erhöht werden. Der niedrigste MCP-Spannungswert und damit die beste Ionenausbeute wird mit $U_E = -700$ V (oberstes Spektrum) erzielt. Jedoch beim Vergleich der oberen beiden Massenspektren erkennt man für $U_E = -700$ V im Bereich kürzerer Flugzeiten (<75 μ s) einzelne deutlich werdende Linien, herrührend von kleinen CO-Clustern und $(\text{CO}_2)_n^+$ -Bruchstücken, die auf verstärkte Fragmentation hindeuten. Die für diese Konfiguration günstigste Entladespannung ist demnach im Spannungsbereich zwischen $U_E = -600$ V und $U_E = -700$ V zu suchen. Sie sollte gerade so groß sein, daß am MCP $U_D = 1,6$ kV anliegen, ohne dabei die Schwelle verstärkter Fragmentation überschritten zu haben.

Die Fragmentation spielt für die Aufnahme der Massenspektren nur bis zu einem Staudruck von ungefähr 5 bar eine wichtige Rolle. Jenseits von 5 bar kann man sie jedoch vernachlässigen, wie man an den $(\text{Ar})_n^+$ -Massenspektren in Abb. 5.5 und Abb. 5.7 sehen kann.

5.1.3 Düse-Prekammer-Abstand d_{DP}

Ein weiterer Parameter, der das Massenspektrum stark beeinflusst, ist der Düse-Prekammer-Abstand d_{DP} . Die Auswirkungen auf das Massenspektrum bei Änderung von d_{DP} sind anhand dreier Spektren in Abb. 5.3 gezeigt. d_{DP} betrug jeweils 6 mm, 7 mm und 8 mm, während die übrigen Parameter konstant gehalten wurden. Für alle drei Spektren war der Staudruck $p_0 = 3,6$ bar, dazu lag für die Ionisation mit Konfiguration 3 die negative Spannung $U_E = -600$ V an der Entladeschleife an. Die Clusterionen wurden dabei mit dem Konversionsdynamodendetektor nachgewiesen.

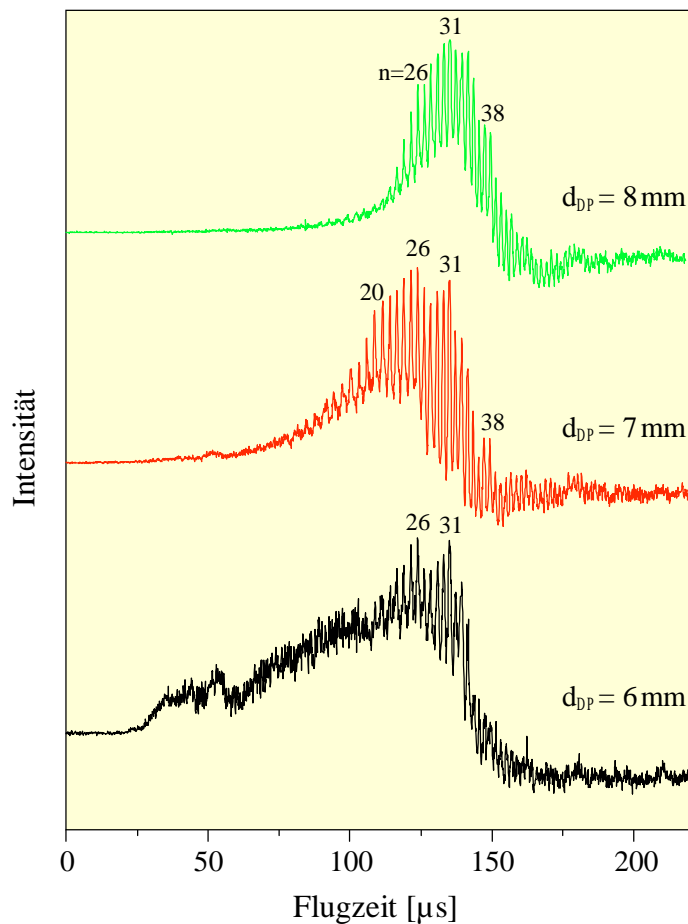


Abb. 5.3 : CO_2 -Clustermassenspektren für verschiedene Düse-Prekammer-Abstände d_{DP}

Betrachtet man die Spektren für größer werdenden Düse-Prekammer-Abstand von unten nach oben, kann man deutliche Veränderungen der Massenspektren beobachten. Zunächst fällt auf, daß die Clustergrößenverteilung zu größeren Abständen hin schmaler wird. Die mittlere Clustergröße wandert dabei auf der Flugzeitachse nach rechts zu größeren Massen hin. Können

für $d_{DP} = 6\text{ mm}$ maximal Cluster der Größe $n = 34$ identifiziert werden, setzt sich die Reihe der definierten Massenpeaks für $d_{DP} = 7\text{ mm}$ und $d_{DP} = 8\text{ mm}$ über $n = 34$ hinweg bis ca. $n = 50$ fort.

Vergrößert man den Abstand d_{DP} , gelangt weniger Gas durch den Preskimmer in Kammer 2, so daß in dieser die Gaslast immer geringer wird. Als Folge davon werden dort größere Cluster immer weniger stark in ihrer Driftbewegung gestört. Auf dem Weg durch die einzelnen Kammern zum Detektor erfahren die Cluster nämlich abhängig vom Hintergrunddruck Stöße mit dem Hintergrundgas. Die Größe und Effizienz dieser Wechselwirkung hängt von der jeweiligen Clustergröße und vom Hintergrundgasdruck ab. Je größer die Cluster sind, desto weniger transparent wird das Hintergrundgas für sie, da mit der Clustergröße der Stoßquerschnitt wächst. Daneben verringert sich aufgrund der steigenden Zahl an Stoßpartnern bei zunehmendem Hintergrundgasdruck allgemein die Transparenz für den Clusterstrahl. Bei zu hoher Gaslast kommt es sogar so weit, daß der Strahl zerstört wird. Die Grenze liegt ungefähr bei $5 \cdot 10^{-3}\text{ bar}$ in Kammer 2.

Demzufolge ist es besser, d_{DP} so groß wie möglich zu machen, damit die Gaslast in Kammer 2 minimal bleibt. Dabei muß man aber darauf achten, daß die durch die Überschall-expansion entstandene Machscheibe (Verdichtungswelle) nicht vor der Preskimmeröffnung sichtbar wird, da die Cluster in diesem Bereich „aufgeheizt“ werden und dabei fragmentieren (s. Abschnitt 4.1). Der Abstand x_M der Machscheibe von der Düsenöffnung läßt sich leicht mit folgender numerisch bestimmter Formel abschätzen [Hag92]:

$$(5.1) \quad x_M = 0,65 \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \cdot d_{\text{eff}} \quad \text{mit} \quad \vartheta = 10,4^\circ$$

p_1 ist dabei der Hintergrundgasdruck. Beispielsweise beträgt die Position der Machscheibe $x_M = 16\text{ mm}$ für $p_0 = 3,6\text{ bar}$, $p_1 = 1 \cdot 10^{-2}\text{ bar}$ und $d = 300\mu\text{m}$. Demnach befindet man sich im obigen Beispiel mit dem maximalen Düse-Preskimmer-Abstand $d_{DP} = 8\text{ mm}$ immer noch weit unterhalb des kritischen Abstandes x_M .

5.1.4 Staudruck p_0 in der Düse

Der bei dieser Apparatur effektivste variable Parameter zur Beeinflussung des Clustermassenspektrums ist der Staudruck p_0 vor der Düse. Nach Kapitel 3 erwartet man bei steigendem Druck ein Anwachsen der mittleren Clustermasse. Die in Abb. 5.4 abgebildeten Spektren bestätigen dieses Verhalten. Sie enthält drei $(\text{CO}_2)_n^+$ -Massenspektren, die von unten nach oben dem Staudruck nach geordnet bei 2,0 bar, 3,2 bar und 4,4 bar aufgenommen wurden. Der Nachweis der Clusterionen erfolgte mit dem Daly-Detektor.

Wie das unterste Spektrum zeigt, werden bei $p_0 = 2,0\text{ bar}$ Cluster im Massenbereich von $n = 5$ bis $n = 25$ erzeugt. Erhöht man den Druck um 2,4 bar (oberstes Spektrum), werden Clusterionen mit der Masse $n = 19$ bis $n = 45$ eindeutig nachgewiesen. Der Schwerpunkt der gesamten Massenverteilung ist dabei um ca. $n = 32$ zu größeren Massen hin gewandert.

Aus technischen Gründen wurden mit CO_2 keine Messungen über 5 bar Staudruck gemacht. Die schwersten erzeugbaren $(\text{CO}_2)_n^+$ -Cluster liegen deshalb nur ungefähr bei $n = 200$.

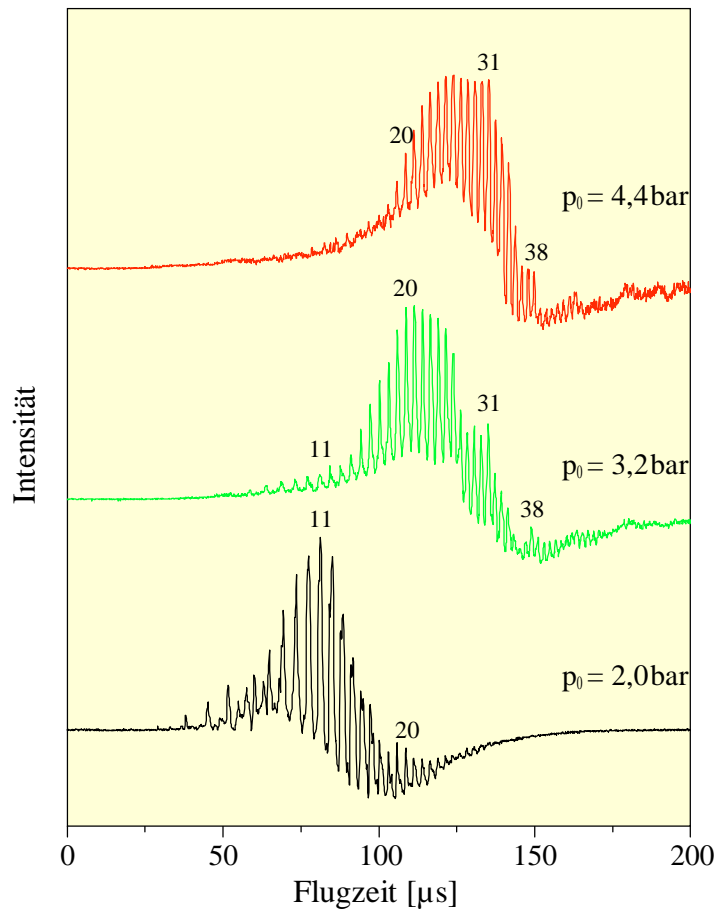


Abb. 5.4: CO_2 -Clustermassenspektren für unterschiedlichen Staudruck p_0

5.2 Ar-Cluster – Massenspektren

Durch die Experimente mit CO_2 -Clustern kennt man nun das grundlegende Verhalten der Quelle. Nun sollen die abschließenden Messungen mit Ar-Clustern diskutiert werden. Dabei geht es um die Bestimmung der größten mit dieser Apparatur erzeugbaren Cluster, dem Einfluß einer LN_2 -Kühlung der Düse, der Untersuchung des Massenspektrums, erzeugt durch eine Düse mit $d = 100\mu\text{m}$, dem Vergleich der gemessenen mittleren Clustermasse mit den theoretisch zu erwartenden Werten, sowie der Messung des gesamten Clusterionenstroms bei optimierten Einstellungen der Parameter.

5.2.1 Staudruckvariation

Bei folgenden Messungen soll die Entwicklung der $(\text{Ar})_n^+$ -Massenspektren bei steigendem Staudruck p_0 dargestellt werden. Dabei war es möglich, Massenspektren bei einem Staudruck bis zu $p_0=18\text{bar}$ aufzunehmen. Die erwarteten Clustermassen sollten somit jenseits der vorher mit CO_2 gemessenen $n=200$ liegen.

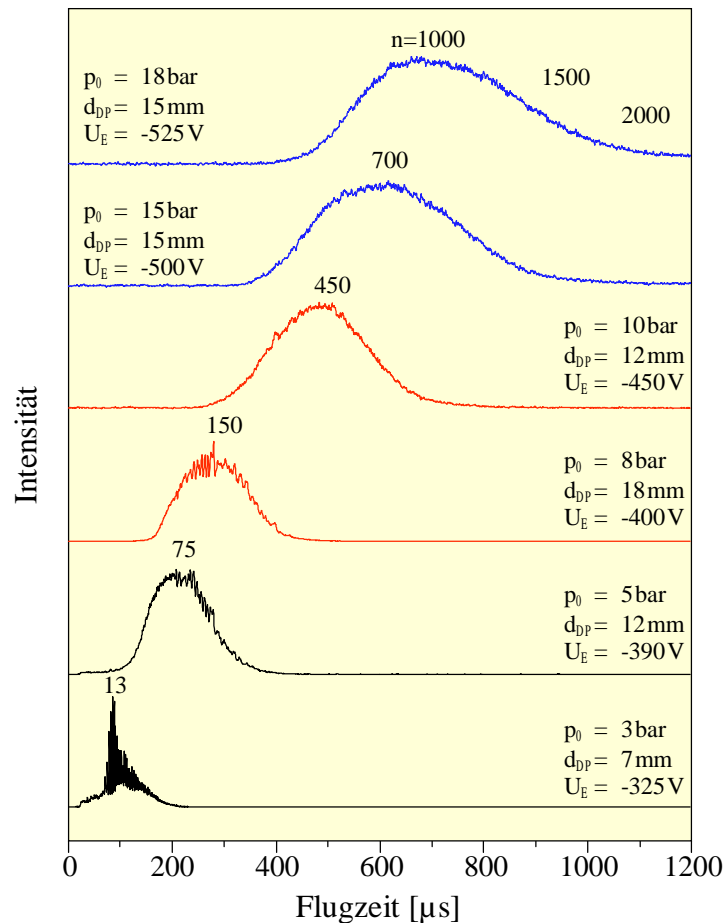


Abb. 5.5: Ar-Clustermassenspektren für steigenden Staudruck p_0 und angepassten Parametern d_{DP} und U_E

In Abb. 5.5 sind die gemessenen Massenspektren wieder von unten nach oben, dem Staudruck nach, geordnet. Die Parameter Entladespannung U_E und Düse-Prekammer-Abstand d_{DP} waren für jedes Spektrum so gewählt, daß eine höchst mögliche Clusterausbeute erreicht wurde. Die Clusterionen wurden dabei vom Konversionsdynodendetektor nachgewiesen.

Wie erwartet, beobachtet man bei steigendem Staudruck in der Düse eine Wanderung der mittleren Clustergröße zu größeren Massen hin. Sind es bei $p_0=3\text{bar}$ noch Cluster der Größe $n=10-40$, so werden bei einem Staudruck von $p_0=18\text{bar}$ Cluster der Größe $n=400-2000$ nachgewiesen. Neben der größeren mittleren Clustergröße beobachtet man auch eine deutliche Verbreiterung der Massenspektren zu höheren Staudruckbereichen hin.

Als Ergebnis dieser Messung kann man festhalten, daß mit dieser Anordnung Clusterionen von der Größe $n = 700-1500$ ohne weiteres erzeugt werden können.

5.2.2 Kühlung der Düse

Bei allen bisher gezeigten Massenspektren wurde die Düse bei Raumtemperatur betrieben. Aus Kapitel 3 weiß man, daß die Größe der bei adiabatischer Expansion erzeugten Cluster von der Düsentemperatur T_0 abhängt. Je kälter die Düse ist, desto größere Cluster werden erzeugt. Dieser Effekt soll bei folgender Messung ausgenutzt und untersucht werden. Dazu läßt man durch das um die Düse gewundene Kupferrohr (vgl. Abb. 4.3) flüssigen Stickstoff pumpen, so daß die Düse nach kurzer Zeit auf 77,35K abgekühlt ist.

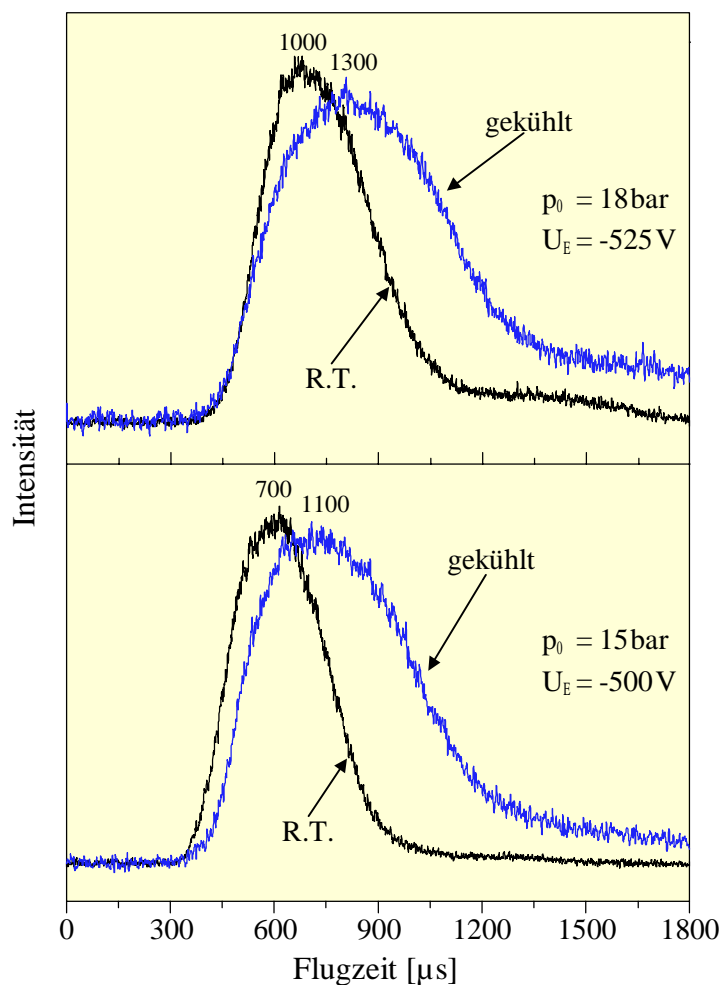


Abb. 5.6: Vergleich von Ar-Clustermassenspektren bei LN_2 -gekühlter Düse (77,35K) und Düse bei Raumtemperatur (R.T.)

In Abb. 5.6 sind vier Spektren dargestellt, von denen zum besseren Vergleich jeweils zwei übereinander gelegt sind. Die beiden übereinander liegenden Spektren wurden mit den gleichen Parametern aufgenommen. Lediglich die Düsentemperatur war unterschiedlich. Bei allen vier Messungen war die Düse $d_{\text{DP}} = 15 \text{ mm}$ vom Preskimmer entfernt. Das obere

Massenspektrum-Paar ist bei einem Staudruck von $p_0 = 18 \text{ bar}$ aufgenommen worden, während die Entladespannung $U_E = -525 \text{ V}$ betrug. Für das untere Paar galten die Werte $p_0 = 15 \text{ bar}$ und $U_E = -500 \text{ V}$.

Für die gekühlte Düse (blau) sieht man bei beiden Drücken eine Verschiebung zu größeren Clustern hin – auch eine leichte Verschiebung des gesamten Massenspektrums ist bemerkbar. Die mittlere Clustermasse ist dabei um ca. $n = 300\text{-}400$ größer. Nach Hagena (vgl. Gl. 3.21) ist in der Tat eine Verschiebung des Massenschwerpunktes zu erwarten, jedoch müßte sie viel stärker ins Gewicht fallen, da $\Gamma^* \propto T_0^{-2,29}$ ist. Und zwar müßte die mittlere Clustermasse für $T_0 = 77,35 \text{ K}$ um eine Größenordnung höher zu erwarten sein. Das dies nicht gemessen wird, liegt vermutlich an der zu hohen Gaslast in Kammer 2 und dem damit verbundenen steigenden Verlust an Transparenz für größer werdende Cluster. Die hier gemessene Massenverteilung entspricht demnach nicht derjenigen, die beim Übergang Kontinuumsströmung/Molekularströmung vorliegt, sondern derjenigen, die man durch Gewichtung mit der Durchlässigkeit des Hintergrundgases für einzelne Clustergrößen erhält.

Der Gewinn an großen Clustern hält sich damit für die $300 \mu\text{m}$ -Düse stark in Grenzen. Für eine kleinere Düsenöffnung, die weniger Gaslast in Kammer 2 und 3 produziert, müßte die Verschiebung der mittleren Clustermasse bedeutend deutlicher ausfallen. Jedoch wurde auf eine Meßreihe mit gekühlter $100 \mu\text{m}$ -Düse verzichtet, weil schon bei Raumtemperatur die gewünschten Clustergrößen ($n = 1000\text{-}10000$) erzeugt werden konnten (siehe nächsten Abschnitt).

5.2.3 Kleiner Durchmesser der Düsenöffnung

Zuletzt soll die Wirkung einer kleineren Düsenöffnung $d = 100 \mu\text{m}$ auf die daraus resultierenden Massenspektren diskutiert werden. Nach Gleichung (3.21) müßte man hier kleinere mittlere Clustermassen bei sonst gleichen Bedingungen als bei der $300 \mu\text{m}$ -Düse detektieren. Bei Raumtemperatur der Düse und Nachweis der Cluster mit dem Daly-Detektor wurden auch hier die Parameter so gewählt, daß eine bestmögliche Clustererzeugung erzielt werden konnte. Abb. 5.7 zeigt die gemessenen Massenspektren dem Staudruck nach geordnet. Es fällt sofort auf, daß verglichen mit der $300 \mu\text{m}$ -Düse (Abb. 5.5) viel größere Cluster nachgewiesen werden. Für $p_0 = 6 \text{ bar}$ bzw. $p_0 = 9 \text{ bar}$ sind es schon mittlere Clustermassen von $n = 2000\text{-}3000$. Ab 12 bar Staudruck war es bei gleichbleibender Einstellung nicht möglich, ein auswertbares Clustermassenspektrum aufzunehmen. Es werden bei diesem Staudruck Cluster der mittleren Größe von $n = 4000$ erzeugt, deren kinetische Energie im Molekularstrahl etwa 250 eV beträgt. Das ist schon $\frac{1}{4}$ der Energie, die sie im Beschleunigungsfeld des Flugzeitmassenspektrometers (TOF) erhalten. Aufgrund dieser hohen Energie fliegen die Cluster, ohne erst vom TOF beschleunigt zu werden, problemlos bis zum Detektor und bilden so einen intensiven Untergrund, der das Massenspektrum unterlegt.

Um dennoch bei diesen Bedingungen die mittlere Clustergröße bestimmen zu können, muß man mit der im Strahlengang fixierten Linse ein Energie- bzw. Massenfenster setzen. Dazu erhöht man die Spannung an der Linse soweit, bis der kontinuierliche Untergrund verschwin-

det. Die Linse wirkt dabei als Energiefilter. Die Untergrundionen werden so ab einer gewissen Minimalspannung defokussiert und unterdrückt. Mit wachsender Clustergröße muß diese Spannung entsprechend der wachsenden kinetischen Energie der Clusterionen aus dem Düsenstrahl immer höher gewählt werden. Gleichzeitig wirkt die Linse als Massenfilter für die beschleunigten Clusterionen, die jetzt eine breite massenabhängige Energieverteilung haben. In einem bestimmten Spannungsbereich erreicht die Massenverteilung maximale Intensität. Dies ist dann eine Clustermassenverteilung um die mittlere Clustergröße herum. Die Breite und Form des so gewonnenen Massenspektrums sind nicht von der tatsächlichen Verteilung bestimmt, sondern durch die Linse geprägt. Aus diesem Grund sind die beiden obersten Spektren für $p_0 = 15\text{bar}$ und $p_0 = 18\text{bar}$ wider Erwarten schmaler als die übrigen. Die Linse liegt je nach Lage der mittleren Clustermasse zwischen 1kV und 2kV.

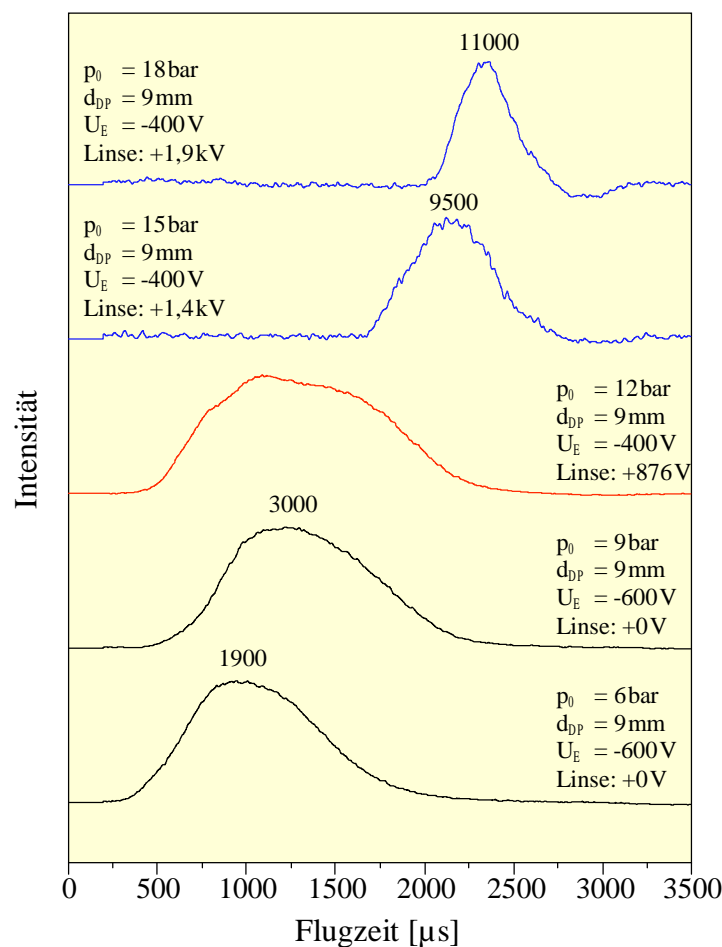


Abb. 5.7: Ar-Clustermassenspektren für eine Düse mit $100\mu\text{m}$ -Öffnung bei steigendem Staudruck p_0 und angepaßten Parametern d_{DP} und U_E

Mit dieser Methode gemessen findet man für $p_0 = 15\text{bar}$ bzw. $p_0 = 18\text{bar}$ mittlere Clustermassen von über $n = 10000$ Ar-Atomen. Das ist eine Größenordnung über dem, was die $300\mu\text{m}$ -Düse bei gleichem Staudruck liefert.

Der Grund dafür liegt vermutlich wieder an der allgemein zu großen Gaslast in Kammer 2 und 3, die durch die $300\mu\text{m}$ -Düse entsteht. Der Hintergrundgasdruck ist dabei so groß, daß es

für Cluster der Größe $n > 2000$ nahezu unmöglich ist, bis zum Detektor vorzudringen. Für die 100 μm -Düse ist die Gaslast bedeutend kleiner, so daß die Streuung großer Cluster am Hintergrundgas so gering ist, daß noch selbst Cluster der Größe $n > 10000$ mühelos detektiert werden können.

5.2.4 Mittlere Clustermasse: Vergleich Theorie / Experiment

Nun soll gezeigt werden, wie weit die experimentell gemessenen mittleren Ar-Clustergrößen für beide verwendeten Düsendurchmesser mit den theoretisch bestimmten übereinstimmen. In Kapitel 3 ist gezeigt, daß die mittlere zu erwartende Clustergröße mit

$$(3.20) \quad \langle n \rangle = c \cdot (\Gamma^*)^\alpha$$

berechnet werden kann. Die von verschiedenen Gruppen experimentell bestimmten Parameter sind in Tab. 5.1 angegeben.

	c	α	Bereich
Hagena	$8,85 \cdot 10^{-2}$	1,22	$3000 \leq \Gamma^* \leq 20000$
Müller	$9,29 \cdot 10^{-5}$	1,87	$800 \leq \Gamma^* \leq 20000$
Schütte A	0,202	1,05	$2000 \leq \Gamma^* \leq 15000$
Schütte B	5,013	0,712	$10000 \leq \Gamma^* \leq 50000$

Tab. 5.1: Werte der unterschiedlichen Arbeitsgruppen für die Parameter c und α [Sch96]

Wie man sieht, weichen die jeweiligen Parameter voneinander ab, was auf die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zurückzuführen ist. Für die nachfolgende Rechnung werden alle Parameterpaare einzeln berücksichtigt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Für Γ^* gilt mit den Gleichungen (3.21) und (3.22):

$$(5.2) \quad \Gamma^* = \beta \cdot \frac{p_0 \cdot d_{\text{eff}}^{0,85}}{T_0^{2,29}} \quad \text{mit} \quad \vartheta = 10,4^\circ$$

Die zur Berechnung von β und notwendigen Werte für Argon lauten:

$$\begin{aligned} m &= 39,948 \text{ u} \\ \rho &= 1,771 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\ \Delta h_0^\circ &= 1,297 \cdot 10^{-20} \text{ J/Atom} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich $\beta = 2,067 \cdot 10^{11}$ als argonspezifische Konstante. Eingesetzt in Γ^* erhält man mit (3.20) und den jeweiligen Parametern c und α Werte, die für den jeweiligen Düsendurchmesser d in Abb. 5.8 graphisch dargestellt sind. Zum Vergleich sind die experimentell bestimmten Daten (vgl. Abb. 5.5 und Abb. 5.7) in den jeweiligen Graphen aufgetragen.

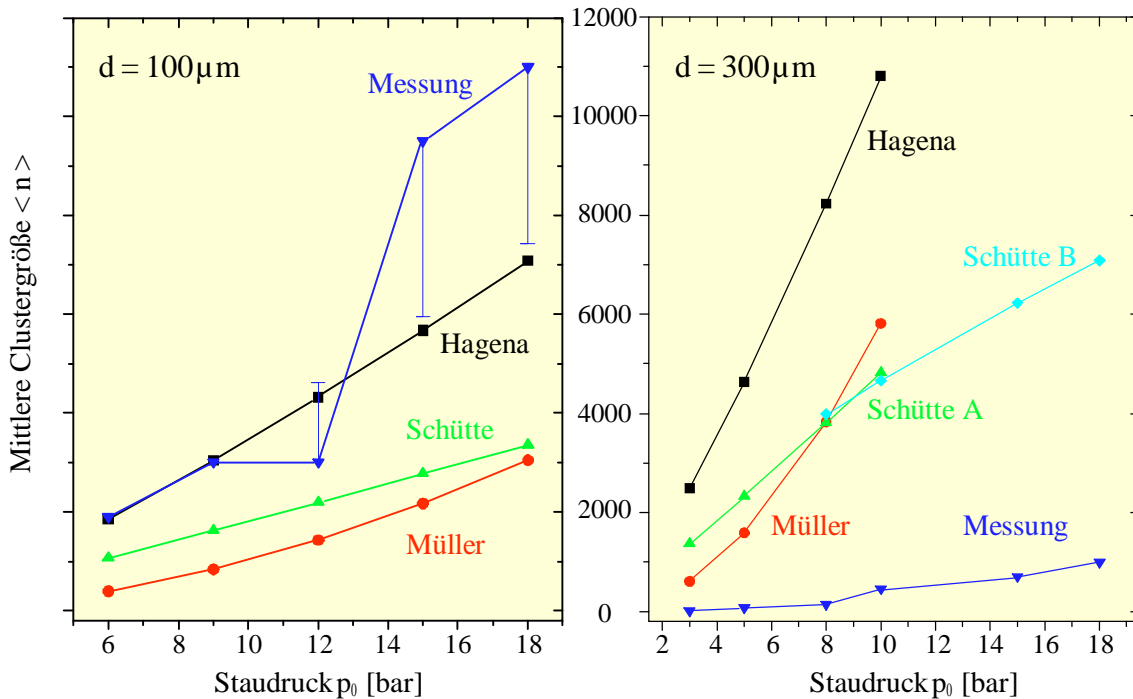


Abb. 5.8: Vergleich der gemessenen mittleren Clustergröße mit den theoretisch zu erwartenden Werten für eine Düse mit $d=100\mu\text{m}$ bzw. $d=300\mu\text{m}$ bei $T_0 = 300\text{K}$.

Es ist zu sehen, daß die ersten beiden gemessenen Werte für die $100\mu\text{m}$ -Düse recht gut unter Verwendung der von Hagena angegebenen Parameter mit den berechneten übereinstimmen. Bei den weiteren Meßwerten sieht man jedoch eine deutliche Abweichung. Der Grund dafür liegt in der oben beschriebenen ungenauen Methode zur Aufnahme der Massenspektren bei Staudrücken $p_0 \geq 12$ bar. Hierbei mußten die drei obersten in Abb. 5.7 abgebildeten Spektren mit Hilfe einer auf Hochspannung liegenden Linse aufgenommen werden. Bei hohen Drücken wird die wirkliche Clustermassenverteilung immer breiter. Die Linse wirkt, wie schon beschrieben, als Massenfilter. Für eine breite Massenverteilung wird man so einen schmalen Massenbereich ausschneiden, dessen Mitte sich nicht mit dem Schwerpunkt der Massenverteilung decken muß. Schließlich erhält man über einen weiten Potentialbereich der Linse Spektren, die alle etwa gleiche Intensität und Breite zeigen und sich nur in der Lage ihres Schwerpunktes unterscheiden. Im Falle des Spektrums für $p_0 = 12$ bar wurde das minimale Linsenpotential der beschriebenen Bandbreite gewählt. Bei den Spektren für $p_0 = 15$ bar und $p_0 = 18$ bar hingegen wurde jeweils der maximal mögliche Potentialwert eingestellt. Dies erklärt die systematischen Verschiebungen der gemessenen Massenschwerpunkte in Bezug auf die theoretisch erwarteten Werte. Für das Spektrum für $p_0 = 12$ bar läßt sich die Abweichung in der Größenordnung von $\Delta n = 1000\text{-}2000$ abschätzen. Man kann dies im zugehörigen Spektrum in Abb. 5.7 gut an der Erhöhung bei $1100 \mu\text{s}$ Flugzeit sehen.

Im Falle der Spektren für $p_0 = 15$ bar und $p_0 = 18$ bar liegt die Abweichung vermutlich bei $\Delta n = 3000\text{-}4000$. Diese Abschätzungen orientieren sich daran, daß man bei der Düsenstrahl-

expansion die mittlere Breite der Massenverteilung in der Größenordnung des Massenschwerpunktes annehmen kann.

Eine schlechte Übereinstimmung mit den theoretisch vorhergesagten Ergebnissen liefert wie erwartet die 300 μm -Düse. Die gemessene mittlere Clustergröße liegt immer um eine Größenordnung darunter. Wie oben schon mehrfach erklärt, ist die Gaslast bei diesem Düsendurchmesser so hoch, daß in den einzelnen Pumpstufen zu viel Hintergrundgas vorkommt, was das Driften der großen Cluster stark beeinträchtigt. Darüber hinaus könnte das Düsendesign ein Problem darstellen. Aus herstellungstechnischen Gründen wurde hier keine exakt konische Düse gewählt (vgl. Kap. 4.1.1); während man für die Berechnungen eine solche annimmt. Im Falle der 100 μm -Öffnung scheint dies keine Rolle zu spielen. Bei der 300 μm -Öffnung hingegen könnte sich das verwendete, vom konischen abweichende Düsenprofil nachteilig auf die Clusterbildung auswirken. Es ist möglich, daß unerwünschte Grenzschichteffekte bei der bedeutend höheren Gasteilchendichte j ($j \propto d^2$) entstehen und den Überschallstrahl beeinträchtigen [Hag92]. Darüber hinaus ist die Düseninnenwand vermutlich sehr rau und stufig, weil das Düsenprofil durch sukzessives Bohren hergestellt wurde. Bei verstärktem Gasfluß bilden sich infolgedessen vermehrt Turbulenzen im Expansionsbereich. Dies alles wirkt sich negativ auf die Clusterbildung bzw. auf das Clusterwachstum aus.

5.2.5 Strommessung

Die Apparatur ist damit soweit charakterisiert und optimiert, daß $(\text{Ar})_n^+$ -Clusterionen von der Masse $n = 1000$ -10000 erzeugt werden können. Nun ist es wichtig, zu wissen, wieviel Cluster dabei erzeugt werden. Dazu muß man den Clusterionenstrom messen und kann daraus über die Beziehung, siehe (4.2), die Clusterionenzahl abschätzen. Zur Strommessung wurde die Apparatur, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, umgebaut.

Erste Strommessungen haben für $(\text{Ar})_n^+$ -Clusterionen einen maximalen Strom von $I_{\text{Ar}} = 90 \text{ nA}$ für $n > 1000$ ergeben. Dabei wurde massenintegriert gemessen und der Strom kleiner Clusterionen ($n < 1000$) mit einem Ablenkmagneten unterdrückt. Die Parameter waren dabei: $p_0 = 9 \text{ bar}$, $d_{\text{DP}} = 25 \text{ mm}$, $U_E = -600 \text{ V}$, $T_0 = 300 \text{ K}$ und $d = 100 \mu\text{m}$.

Das Ziel, einen Clusterionenstrom von $1 \mu\text{A}$ zu erzeugen, ist damit noch nicht erreicht. Das liegt vor allem einerseits an der noch nicht ideal abgestimmten Ionenoptik, so daß eine Menge Cluster auf ihrem Weg zum Faraday-Cup verloren gehen. Zum anderen ist die Ionenausbeute bei der Ionisation noch zu niedrig, so daß zu wenig Clusterionen erzeugt werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Mit der hier vorgestellten Apparatur können Clusterionen der Größe $n = 1000-10000$ hergestellt werden. Dabei werden die Ar- bzw. CO_2 -Cluster mit Hilfe einer Düsenstrahlexpansion erzeugt und durch eine elektrische Gasentladung ionisiert. Die Charakterisierung der Quelle erfolgte mit der Untersuchung der mit einem Flugzeitmassenspektrometer gewonnenen Clustermassenspektren in Abhängigkeit veränderlicher Parameter:

- Konfiguration der Gasentladung zur Ionisation der Cluster
- Entladespannung U_E
- Düse-Prekammer-Abstand d_{DP}
- Staudruck P_0 in der Düse
- Temperatur T_D der Düse
- Durchmesser d der Düsenöffnung

Abschließend wurde nach Umbau der Apparatur der massenintegrierte Clusterionenstrom gemessen. Er betrug für Argon $I_{Ar} = 90\text{nA}$ jeweils für Cluster der Größe $n > 1000$. Vergleicht man diesen Strom mit den Clusterionenströmen der in Kapitel 2.2 vorgestellten Experimenten ($I \approx 200\text{nA}$), ist er Strom noch zu niedrig, um auf Oberflächen effektiv Clusterbeschußphänomene untersuchen zu können. I_{Ar} sollte um eine Größenordnung verbessert werden.

Aus diesem Grund soll als nächstes der Clusterionenstrom auf die geforderte Größe von ca. $1\ \mu\text{A}$ erhöht werden. Dabei muß auf der einen Seite die Ionenoptik verbessert und mit Hilfe von Computersimulationen optimiert werden, während auf der anderen Seite die Ionisation noch effektiver zu gestalten ist.

Zur Verbesserung der Ionisation soll zunächst die Kupferschleife durch fest vor der Düse angebrachte VA-Entladungsringe ersetzt werden. Durch diese Konstruktion erzielt man eine viel stabilere Hohlkathodenentladung, die zu einer effektiveren Ionisation führen wird.

Nach der Optimierung des Clusterionenstroms wird die Detektorkammer (s. Abb. 4.10) durch die bereits vorhandene Probenkammer ausgetauscht. In der Probenkammer wird dann das zu beschießende Target fixiert, auf das die CO_2 - bzw. Argoncluster beschleunigt werden. Dazu muß die Probe auf bis zu -60kV gelegt werden. Anfangs wird man den Clusterionenbeschuß auf Metalloberflächen beschränken, weil man hier die durch die Ionen deponierte elektrische Ladung einfach abführen kann. Bei Dielektrika, wie zum Beispiel Quarzglas, läßt sich das Dielektrikum während der Bestrahlzeit fortlaufend auf. Die zu bearbeitende Oberfläche kann letztendlich so weit aufgeladen werden, daß keine Ionen mehr auf die Oberfläche treffen können.

Die Oberflächen werden mit Hilfe interferometrischer Methoden beim Kooperationspartner, der Firma Carl Zeiss in Oberkochen, untersucht. Daneben besteht auch die Möglichkeit, weitere Untersuchungen an der Universität Konstanz am Lehrstuhl vom Herrn Prof. P. Leiderer mittels STM bzw. AFM durchzuführen.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Entwicklungstrend der Computerchiptechnologie.	3
Abb. 2.1:	Schematische Darstellung der drei verschiedenen Sputtervorgänge..	8
Abb. 2.2:	Computersimulation des Sputterprozesses. Ein auf 20 keV beschleunigtes Ge ⁺ -Ion trifft auf ein amorphes Si-Target.	8
Abb. 2.3:	Berechnete und gemessene Sputterausbeute für den Beschuß von polykristallinem Kupfer mit Kryptonionen.	9
Abb. 2.4:	Verhältnis der Sputterausbeute beim Ioneneinfallswinkel α zur Sputterausbeute bei senkrechtem Einfall, aufgetragen über α selbst.	10
Abb. 2.5:	Vergleich der Sputterausbeute für Monomerionen- und Clusterionenbeschuß.	14
Abb. 2.6:	Dynamik einer Cluster-Oberflächen-Wechselwirkung. Momentaufnahmen eines (Ar) ⁺ ₂₀₁ -Clusteraufpralles auf eine Au(100)-Oberfläche zu Zeitpunkten 83 fs und 1240 fs nach Oberflächenkontakt.....	15
Abb. 2.7:	AFM-Bilder einer Poly-Si-Oberfläche a) vor der Bestrahlung, b) nach der Bestrahlung mit CO ₂ -Monomerionen und c) nach der Bestrahlung mit (CO ₂) ⁺ _n -Clusterionen (n > 50).	17
Abb. 2.8:	Simulation der Winkelverteilung der Intensität gesputterter Au-Atome bei Einschlag eines senkrecht auf das Target treffenden 20keV (Ar) ⁺ ₂₀₁ -Clusters	18
Abb. 3.1:	Expansions- und Dampfdruckkurve des expandierenden Gases.....	22
Abb. 3.2:	Vergleich der Winkelverteilung eines Wasserstoff-Clusterstrahles für verschiedene Düsenformen: Lochdüse, kurze und lange konische Düse.	23
Abb. 4.1:	Schema der Apparatur zur Aufnahme von Flugzeitmassenspektren.	26
Abb. 4.2:	Skizze und Maße der verwendeten Skimmer	28
Abb. 4.3:	Skizze der Clusterquelle mit Querschnitt der Düse.....	29
Abb. 4.4:	Fotografie der Gasentladung.	29
Abb. 4.5:	Skizze zum Funktionsprinzip des einstufigen TOF.....	30

Abb. 4.6: Skizze zum Funktionsprinzip des zweistufigen TOF	32
Abb. 4.7: Schematische Darstellung des SEV	33
Abb. 4.8: Schematischer Aufbau des verwendeten Konversionsdynodendetektors.....	34
Abb. 4.9: Schematische Darstellung eines MCP.	35
Abb. 4.10: Schema der Apparatur zur Messung des Clusterionenstroms.	36
Abb. 5.1: CO ₂ -Clustermassenspektren zu den drei Entladekonfigurationen.....	39
Abb. 5.2 : CO ₂ -Clustermassenspektren für unterschiedliche Entladespannungen.	41
Abb. 5.3 : CO ₂ -Clustermassenspektren für verschiedene Düse-Preskimmer-Abstände.	42
Abb. 5.4: CO ₂ -Clustermassenspektren für unterschiedlichen Staudruck.....	44
Abb. 5.5: Ar-Clustermassenspektren für steigenden Staudruck p_0 und angepaßten Parametern d_{DP} und U_E	45
Abb. 5.6: Vergleich von Ar-Clustermassenspektren bei LN ₂ -gekühlter Düse (77,35K) und Düse bei Raumtemperatur (R.T.)	46
Abb. 5.7: Ar-Clustermassenspektren für eine Düse mit 100 μ m-Öffnung bei steigen- dem Staudruck p_0 und angepaßten Parametern d_{DP} und U_E	48
Abb. 5.8: Vergleich der gemessene mittleren Clustergröße mit den theoretisch zu erwartenden Werten für eine Düse mit $d = 100 \mu$ m bzw. $d = 300 \mu$ m bei $T_0 = 300$ K.	50

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Entwicklungstrends der Wafersteppertechnologie.	4
Tab. 2.1: Abtrage rate für $(\text{CO}_2)_n^+$ -Clusterionen mit $\langle n \rangle = 1000$ und kinetischer Energie von 155 keV für verschiedene Materialien.....	13
Tab. 5.1: Werte der unterschiedlichen Arbeitsgruppen für die Parameter c und α	49

Literaturverzeichnis

- [AAF66] J. B. Anderson, R. P. Andres and J. B. Fenn, *Adv. Chem. Phys.*, **10**, 275 (1966)
- [BCD92] G. Baldacchini, P. K. Chakraborti and F. D'Amato, *Appl. Phys. B*, **55**, 92 (1992)
- [BeSi81] P. Sigmund, In: *Sputtering by Particle Bombardment I*, R. Behrisch ed., *Topics Appl. Phys.*, Vol. 52, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1981)
- [CaOb79] W. Obert, In: *11 Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, R. Campargue ed., 1181 (1979)
- [CzWe75] G. K. Wehner, In: *Methods of Surface Analysis*, A. W. Czanderna ed., *Methods and Phenomena 1*, Elsevier Science Publishers B. V. (1975)
- [Dal60] N. R. Daly, *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 264 (1960)
- [Eck91] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, *Springer Ser. Mater. Sci.*, Vol. 10, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1991)
- [ESR82] O. Echt, K. Sattler and E. Recknagel, *American Phys. Soc.*, Vol. 49, N^o. 25, 1857 (1982)
- [FrBe86] R. Beuhler, L. Friedman, *Chem. Rev.*, **86**, 521 (1986)
- [FrMa86] M. W. Matthew, R. J. Beuhler, M. Ledbetter, L. Friedman, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3152 (1986)
- [Hab94] H. Haberland, In: *Clusters of Atoms and Molecules*, H. Haberland ed., *Springer Ser. Chem. Phys.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1994)
- [Hag92] O. F. Hagena, *Rev. Sci. Instrum.* **63(4)**, 2374 (1992)
- [Ham] Hamamatsu Datenblatt
- [HeKl89] W. Henkes, R. Klingelhöfer, *Vacuum*, Vol. 39, N^o 6, 541 (1989)
- [HeKr95] W. Henkes, B. Krevet, *J. Vac. Sci. Technol., A* **13(4)**, 2133 (1995)
- [InYa95] Z. Insepov, I. Yamada, *Nucl. Instr. and Meth., B* **99**, 248 (1995)
- [LL59] L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, (1959)
- [Oec73] H. Oechsner, *Z. Phys.*, **261**, 37 (1973)

- [Sch92] Stefan Schütte, *Frequenzverdreifung an Edelgasmolekularstrahlen*, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1992)
- [Sch96] Stefan Schütte, *Mehrphotonen- und Elektronenstoßprozesse in Clustern*, Dissertation, Universität Göttingen (1996)
- [ScMi88] D. R. Miller, In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, G. Scoles et al. eds., Oxford University Press, (1988)
- [ScMu88] Murphy, In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol 1, G. Scoles et al. eds., Oxford University Press, (1988)
- [Sig69] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, 383 (1969)
- [ThHo79] F. Thum and W. O. Hofer, *Surf. Sci.*, **90**, 331 (1979)
- [TöMä93] K. Tögelhofer, F. Aumayr, H. Kurz, H. P. Winter, P. Scheier and T. D. Märk, *J. Chem. Phys.*, **99**, 8254 (1993)
- [Wei95] H. Weidele, *Verzögerte Elektronenemission negativ geladener Wolframcluster*, Laborbericht 6/1995, Lehrstuhl Prof. Dr. E. Recknagel, Konstanz (1995)
- [Wei97] M. Weiser, Firma Carl Zeiss, Oberkochen, private communication (1997)
- [WiMc55] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955)
- [YaKi97] H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada, *Nucl. Instr. and Meth.*, B **121**, 489 (1997)
- [Yam95] I. Yamada, *Nucl. Instr. and Meth.*, B **99**, 240 (1995)
- [YaMa97] J. Matsuo, N. Toyoda, M. Akizuki, I. Yamada, *Nucl. Instr. and Meth.*, B **121**, 459 (1997)
- [YaYa95] T. Yamaguchi, J. Matsuo, M. Akizuki, C. E. Ascheron, G. H. Takaoka, I. Yamada, *Nucl. Instr. and Meth.*, B **99**, 237 (1995)

Danksagung

Diese Arbeit entstand an der Fakultät für Physik der Universität Konstanz in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Gerd Ganteför. Ihm möchte ich für die Überlassung des Themas und die intensive Betreuung während der gesamten Anfertigung danken.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Priv.-Doz. Dr. habil. Dietmar Kreisle für die Bereitstellung zahlreicher Bauteile und für wichtige Hinweise und Ratschläge.

Für die gute Kommunikation und die enge Zusammenarbeit sei auch Herrn Dr. Martin Weiser stellvertretend für die Carl Zeiss AG in Oberkochen gedankt, durch dessen Beteiligung und Überzeugung dieses Projekt erst ins Leben gerufen wurde.

Für die Überlassung unserer leistungsstärksten Vorpumpe, die dieses Vorhaben in dieser Form erst ermöglichte, möchte ich der Firma AEG-Elektrofotografie in Warstein und besonders Herrn Dr. Marc Biermann danken.

Bei dem Aufbau und den vielen kleineren und größeren Modifikationen an der Apparatur konnte ich mich stets auf die Unterstützung durch die Mitarbeiter der Werkstätten unserer Universität verlassen. Für die gute Zusammenarbeit möchte ich mich stellvertretend bei Werner Schulter (Feinmechanik) und Wilhelm Stauß (Apparatebau) bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an alle Freunde und Mitarbeiter unserer Arbeitsgruppe. Die gute Atmosphäre und der effektive Informationsaustausch haben dazu beigetragen, daß die vorliegende Arbeit innerhalb des vorgegebenen Zeitrahmens fertiggestellt werden konnte. Insbesondere seien hier Dipl. Phys. Eva Oettinger und Dipl. Phys. Jürgen Müller dankend erwähnt, die durch Ihre Betreuung und Hilfe einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit geliefert haben.

Auch möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir dieses Studium erst ermöglicht und mich in der gesamten Zeit unterstützt haben.

Schließlich gilt auch meiner Frau Matilda mein herzlichster Dank für ihren Beistand und ihre Unterstützung.