

Streuung von Fulleren-Ionen an Graphitoberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Physiker Jörg Rainer Pfister
aus Kenzingen

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Dezember 1999
Referent: Prof. Dr. M.M. Kappes
Korreferent: Prof. Dr. E. Dormann

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Personen danken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *Prof. Dr. M.M. Kappes* für die anspruchsvolle Themenstellung, die intensive Betreuung während der Arbeit sowie für sein Vertrauen.
- Meinem Freund und derzeitigen Arbeitskollegen *Matthias Hillenkamp* für das sehr angenehme und produktive Arbeitsklima an der *Streuapparatur*, für viele, hilfreiche Diskussionen und das kritische Korrekturlesen der Arbeit.
- Dem ehemaligen Team an der Apparatur: *Dr. habil. R.D. Beck, Dr. Patrick Weis, Carmen Warth* und *Olaf Hansen*.
- Allen weiteren Kollegen am Lehrstuhl II: *Anja Behrendt, Götz Bräuchle, Hans-Jürgen Eisler, Jochen Friedrich, Martin Gegenheimer, Philip Gerhardt, Oliver Hampe, Susanne Haupt, Stefan Heil, Julian Kaller, Rudi Michel, Steffen Nasterlack, Sabine Richard-Schneider, Detlef Schooß, Robert Schulz, Carsten Stoermer, Ralf Wellmann* und *Eva Werner* – insbesondere *Thomas Bergen, Stefan Gilb* und *Frank Hennrich* für die Freundschaft.
- Den Angestellten des Instituts: *Herrn E. Kretzschmar, Herrn G. Zerrath, Frau M. Peting* und *Herrn K. Dickgießer*. Sowie allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und deren Leiter *Herrn W. Baltz* für ihre Hilfe bei technischen Fragen.
- Ganz besonderen Dank gilt meiner Frau *Katja* sowie meiner Mutter für ihre Nachsicht und Zuneigung während meiner Promotion.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Apparativer Aufbau	5
2.1	Vakuumsystem	5
2.2	Ionenerzeugung	6
2.3	Erstes Flugzeitmassenspektrometer (TOF1)	9
2.3.1	Beschleuniger	11
2.3.2	Die Abbremsoptik	11
2.3.3	Manipulator und Kontrolldetektoren	13
2.3.4	Spezifikationen des TOF1 und deren Bestimmung	16
2.3.4.1	Massenauflösung	16
2.3.4.2	Bestimmung der kinetischen Energie	17
2.3.4.3	Bestimmung der Kollisionszeitpunkte	19
2.3.4.4	Breite der Einfallswinkelverteilung und Einstellgenauigkeit der Primärstrahlachse	19
2.3.4.5	Zusammenstellung der Spezifikationen	19
2.4	Zweites Flugzeitmassenspektrometer (TOF2)	21
2.4.1	Aufbau	21
2.4.2	Technische Daten und Spezifikationen	23
2.4.3	Die Streugeometrie	24
2.5	Zeitgebung des Experiments	24
2.6	Steuerung der Apparatur	25
2.7	Datenaufnahme	25
3	Die Streuoberfläche	27
3.1	Hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG)	27
3.2	Präparation und Charakterisierung	29
3.2.1	Präparation	29
3.2.2	LEED und Augerelektronenspektroskopie	30
3.2.3	Rastertunnelmikroskopie (RTM)	32

4	Streuung von He^+, Xe^+ und C_{60}^+ an HOPG	35
4.1	Helium	36
4.1.1	Ladungszustand	36
4.1.2	Winkelverteilung	37
4.1.3	Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Streuwinkel . . .	39
4.2	Xenon	43
4.2.1	Ladungszustand und Sputtern	43
4.2.2	Winkel- und Energieverteilung	45
4.2.3	Diskussion	47
4.2.4	Simulationen	50
4.3	Fulleren C_{60}^+	54
4.3.1	Ladungszustand und Fragmentation	55
4.3.2	Winkelverteilungen und kinetische Energie	58
4.3.3	Diskussion	61
4.4	Schlußbetrachtungen	65
5	Ladungstransferprozesse bei der Kollision von C_{60}^+ mit HOPG	67
5.1	Experimentelle Daten bei $\theta_{in} = 80^\circ$	67
5.1.1	Einfallswinkel und Schwingungsanregung	68
5.1.2	Auftretende Ladungszustände	70
5.1.3	Kinematische Aspekte: Ankunftszeit- und Winkelverteilungen . . .	72
5.1.4	Ladungstransfer in Abhängigkeit der Kollisionsenergie	75
5.2	Diskussion	76
5.2.1	Ladungstransferprozesse (LTP)	77
5.2.1.1	Modelle aus der Atomionen-Streuung	78
5.2.1.2	Berechnung der Besetzungsverteilung bei resonanten Prozessen	82
5.2.1.3	Ergebnisse	86
5.2.1.4	Fazit	90
5.2.2	Verzögerte Prozesse	91
5.2.2.1	Verzögerte Prozesse und Schwingungsanregung	91
5.2.2.2	Relaxationsmöglichkeiten	93
5.2.2.3	Die Raten der verzögerten Prozesse und der Lichtemission . . .	93
5.2.2.4	Rückrechnen der Intensitäten der Ladungszustände	97

5.2.2.5	Fazit	99
5.2.3	Interpretation der Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen	100
6	Ladungstransfer bei C_{84}^+, C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} im Vergleich zu C_{60}^+	103
6.1	Ladungstransfer bei der C_{84}^+-Streuung	103
6.1.1	Experimentelle Befunde	103
6.1.2	Diskussion	104
6.2	Ladungstransfer bei der C_{60}^{2+}- und der C_{60}^{3+}-Streuung	107
6.2.1	Experimentelles	107
6.2.1.1	Erzeugung und Primärstrahlbedingungen von C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} . .	107
6.2.1.2	Experimente	108
6.2.2	Diskussion	111
6.2.2.1	Auger-Prozesse	111
6.2.2.2	Verzögerte Prozesse und Bildladung	113
6.2.2.3	Innere Anregung vor dem Stoß	115
6.2.2.4	Fazit	115
7	Zusammenfassung	117
A	Meßmethoden und ihre Fehler	121
A.1	Bestimmung des Ladungszustandes	121
A.2	Bestimmung relativer Intensitäten und ihrer Fehler	122
A.2.1	Sekundärelektronenemission	122
A.2.2	Signalverarbeitung	123
A.2.3	Nachweiseffizienzkurven	123
A.3	Massenbestimmung	127
A.4	Winkelverteilungen	128
A.4.1	Methode	128
A.4.2	Fehleranalyse	128
A.4.2.1	Fehler bei der Präparation des Primärstrahls	128
A.4.2.2	Fehler bei der Justage der Oberfläche und Bestimmung des Einfallswinkels	129

A.4.2.3 Fehler bei der Justage des TOF2 und Bestimmung des Streuwinkel	130
A.4.2.4 Diskussion verschiedener Einflüsse auf die beobachtbaren Winkelverteilungen	132
A.4.2.4.1 Spiegelähnliche Oberflächen	134
A.4.2.4.2 Korrigierte Oberfläche	136
A.4.2.4.3 Asymmetrische Intensitätsverteilungen	137
A.4.2.4.4 Fazit	137
A.4.2.4.5 Einfluß des Akzeptanzwinkels	139
A.5 Ankunftszeitverteilungen/Geschwindigkeitsverteilungen	139
A.5.1 Ankunftszeitverteilungen und Fehleranalyse	139
A.5.1.1 Nachweis ohne Nachbeschleunigung	139
A.5.1.2 Nachweis mit Nachbeschleunigung	140
A.5.2 Geschwindigkeitsverteilungen und Fehleranalyse	142
A.5.2.1 Nachweis ohne Nachbeschleunigung	142
A.5.2.2 Nachweis mit Nachbeschleunigung	143

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortführung der Experimente, die mit dem Aufbau einer Oberflächenstreuapparatur von *Beck et al* am Lehrstuhl begonnen wurden [8, 41, 38]. Ziel dieser Experimente ist es, ein besseres Verständnis der Prozesse zu erlangen, die bei der Wechselwirkung von Molekülonen mit sauberen Oberflächen im hyperthermischen Energiebereich auftreten. Über die Streuung von Molekülonen ist im Vergleich zur Streuung atomarer Ionen an Oberflächen nur wenig experimentell bekannt. Entsprechend sind theoretische Modelle zur Beschreibung der molekularer Streuprozesse noch wenig detailliert.

Ein Verständnis dieser Prozesse ist in mehreren Gebieten von Interesse, so z.B. in der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), der Ionenbeschuß-induzierten Desorption von Molekülen und der Molekularstrahlepitaxie von Bedeutung. Insbesondere wird die Oberflächenstreuung von Molekülonen in der analytischen Massenspektrometrie angewandt, um z.B. große Moleküle (Biomoleküle) anzuregen (*surface induced dissociation*, SID). Die angeregten Moleküle fragmentieren und lassen dadurch Rückschlüsse auf ihre ursprünglichen Strukturen und Bindungsverhältnisse zu. Da diese Methode aber nur für ionische Streuprodukte empfindlich ist und meist bei fester Streugeometrie und geringer Winkelauflösung angewendet wird, gehen für die qualitative und quantitative Interpretation der Streuprozesse und deren Folgeerscheinungen wichtige Informationen verloren.

Um auch diese Informationen zumindest teilweise zu erhalten, wurde von *Beck et al* eine neuartige Oberflächenstreuapparatur aufgebaut, mit der prinzipiell winkel-, massen- und geschwindigkeitsaufgelöste Messungen an den Streuprodukten möglich wurden. Erste Untersuchungen wurden mit Fulleren-Ionen an Graphit und Silizium-Oberflächen bei einer Streugeometrie von $\theta_{in} = \theta_{out} = 45^\circ$ durchgeführt. Als Modellprojekte für große Molekülonen wurden aus verschiedenen Gründen die Fullerene gewählt: Sie sind leicht verfügbar und zu handhaben. Insbesondere C_{60} ist theoretisch und experimentell sehr gut charakterisiert. Die Fullerene haben eine hohlkugelartige Struktur und bilden eine homologe Reihe, deren Eigenschaften sich nur inkrementell mit der Größe verändern. Bei diesen Experimenten war im wesentlichen die Phänomenologie der auftretenden Prozesse in Abhängigkeit von den Eigenschaften der verwendeten Oberflächen sowie der Kollisionsenergie und Größe der Fullerene von Interesse. Es konnten allerdings auch erste quantitative Aussagen über die Verteilung der kinetischen

Energie des Projektils vor dem Stoß auf die innere Anregung und kinetische Energie des Projektils nach dem Stoß und die Oberfläche getroffen werden. Außerdem war es möglich, die Dissoziationsenergien von $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$ und $C_{70}^+ \rightarrow C_{68}^+ + C_2$ zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Experimente auf ein detaillierteres Studium der Kinematik und des Ladungstransfers bei der Streuung ausgedehnt. Da die bisherigen Untersuchungen nur unter Hochvakuum-Bedingungen möglich waren und dabei stets störende Einflüsse von Kohlenwasserstoffadsorbaten auftraten, war es zunächst notwendig im Bereich der Oberfläche für Ultrahochvakuum-Bedingungen auch während des Experimentierens zu sorgen, um definierte Oberflächeneigenschaften zu garantieren. Außerdem wurde eine neue Ionisationsmethode implementiert, damit über längere Zeit stabile Primärstrahlverhältnisse gewährleistet waren und so erstmals auch aufwendigere Messungen, wie die massenaufgelöste Bestimmung von Ankunftszeit- und Winkelverteilungen möglich wurden. Außerdem wurde mit dieser zusätzlichen Ionisationsmethode eine größere Anzahl verschiedener, auch mehrfach geladener Ionen verfügbar. Die wesentlichen Bestandteile der Oberflächenstreuapparatur, sowie deren Modifikationen und Ergänzungen werden im Kapitel 2 beschrieben.

Die Streuoberfläche hat neben den verwendeten Projektilen und ihren Eigenschaften einen großen Einfluß auf das Ergebnis eines Streuexperiments. Obwohl es nicht primäres Ziel dieser Arbeit war, die verwendete Graphit-Oberfläche detailliert zu untersuchen, so ist es doch notwendig deren Eigenschaften zu kennen und zu kontrollieren, um eine Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu gewährleisten. Die hierzu durchgeführten Charakterisierungen sind in Kapitel 3 beschrieben.

Bei den Untersuchungen zur Kinematik der Streuung von C_{60}^+ an Graphit (Kapitel 4) wurden sehr schmale Winkelverteilungen beobachtet, deren Maxima sich mit der Kollisionsenergie zu flacheren Streuwinkeln hin verschoben. Da zu Beginn dieser Experimente keine geeigneten Erklärungsmodelle vorhanden waren, wurde zum besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse auf einen Vergleich mit der Streuung von Edelgas-Ionen (He^+ und Xe^+) zurückgegriffen. Dabei konnten Analogien im Streuverhalten speziell zwischen Xenon und C_{60} aufgedeckt werden. Eine vollständige Interpretation des Streuprozesses von C_{60} und Xenon gelang schließlich mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen.

In den Kapiteln 5 und 6 werden Experimente zum Ladungstransfer der Fulleren-

Ionen C_{60}^+ , C_{60}^{2+} , C_{60}^{3+} und C_{84}^+ beim Oberflächenstoß mit Graphit vorgestellt. Bei diesen Experimenten wurde eine Übertragung von bis zu drei Elektronen auf die Fullerene beobachtet. Eine Interpretation dieser Beobachtungen wird auf qualitativem Niveau durch Anwendung eines semi-klassischen Ladungstransfermodells für atomare Ionen auf die Fulleren-Ionenstreuung unter Berücksichtigung der für große Moleküle typischen unimolekularen Zerfallsprozesse gegeben.

2 Apparativer Aufbau

In der zur Untersuchung von Molekül- und Clusterionenstreuung an Oberflächen aufgebauten Ionenstrahlapparatur sind zwei Flugzeitmassenspektrometer (TOF1+2) über eine Streuoberfläche, an der einfallende Ionen gestreut werden, miteinander gekoppelt. Die Apparatur kann im Prinzip in drei Bereiche unterteilt werden. Im ersten Bereich werden die Ionen erzeugt, im zweiten wird der Ionenstrahl präpariert (Kollimierung, Massenselektion, Energieselektion) und im dritten Bereich findet die Streuung an der Oberfläche und die Analyse mit dem zweiten Flugzeitmassenspektrometer (TOF2) statt. Die bestehende Apparatur [1, 2] wurde an einigen Stellen modifiziert und ergänzt, die wesentlichen Bestandteile und Änderungen, sowie deren Funktionsweise werden in den nächsten Abschnitten beschrieben.

2.1 Vakuumsystem

Die Apparatur ist dreifach differentiell gepumpt, um die Oberfläche unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen zu halten (s. Abb. 2.1). Dies ist eine unerlässliche Voraussetzung, um über eine längere Zeit (mehrere 1000 Sekunden) an einer definierten, nicht oder nur sehr wenig adsorbatbedeckten Oberfläche experimentieren zu können:

1. Die erste Pumpstufe, die den ersten und den zweiten Bereich der Apparatur umfaßt, wird mit einer Turbomolekularpumpe (EXT501, Fa. Edwards, Pumpleistung 500 l/s mit Vorpumpe RV12, Fa. Edwards $12\text{ m}^3/\text{h}$) auf einen Basisdruck von etwa $4 \times 10^{-8}\text{ mbar}$ gepumpt. Er steigt je nach verwendetem Molekül bei Erzeugung des Primärstrahls auf maximal $1 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ (bei Helium auch auf $1 \times 10^{-6}\text{ mbar}$) an.
2. Die zweite Pumpstufe besteht aus einem T-Stück, das von einer fettgeschmierten Turbomolekularpumpe (V-60, Fa. Varian, 60 l/s) gepumpt wird. Sie ist zusammen mit der dritten Pumpstufe von der ersten durch ein elektropneumatisches Schieberventil abtrennbar.
3. Die dritte Pumpstufe ist über eine Blende von 4 mm Durchmesser mit der zweiten verbunden und umfaßt die Streukammer. Sie wird von einer magnetgelagerten, ölfreien Turbomolekularpumpe (STP-400, Fa. Seiko Sei-

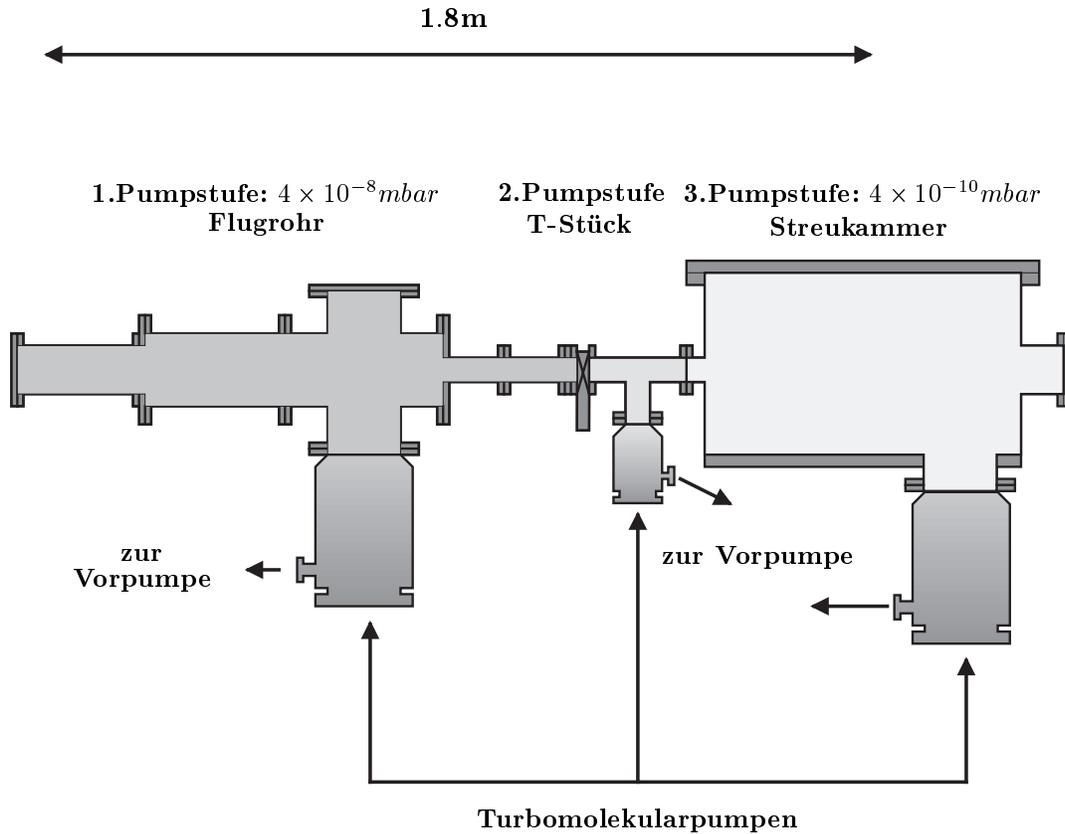


Abb. 2.1: Querschnitt der Apparatur. Die einzelnen Vakuurstufen sind durch unterschiedliche Graustufen dargestellt. (dunkel: hoher Druck, hell: niedriger Druck)

ki, 400 l/s mit Vorpumpe Trivac D25B, Fa. Leybold, $25 \text{ m}^3/\text{h}$) gepumpt. Zusätzlich befindet sich zwischen Vorpumpe und Turbomolekularpumpe eine Katalysatorfalle (URB025, Fa. Balzers), um das Eindringen von Öl aus dem Vorvakuumssystem in die Streukammer zu vermeiden. Der Basisdruck in der Streukammer beträgt nach mehrtägigem Ausheizen typischerweise $4 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ und steigt beim Experimentieren um maximal $2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ auf $6 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ an.

2.2 Ionenerzeugung

Die Ionen werden im vorderen Teil des Flugrohres, in der Nähe der Beschleunigungsstrecke (s. Abb. 2.5) erzeugt. Es stehen zwei unterschiedliche Ionisationsmethoden zur Verfügung:

1. Vakuumultraviolettes (VUV) Licht eines F_2 -Excimer-Lasers (Lambda Physik, LPF205, $80mJ/Puls$) kann in die Beschleunigungsstrecke eingekoppelt werden. Das Licht besitzt eine Wellenlänge von $157nm$, was einer Photonenenergie von $7.90eV$ entspricht und ist normalerweise mit $50Hz$ gepulst. Es eignet sich besonders gut zur Ein-Photonenionisation von Fullerenen, deren Ionisationsenergien um $7.0eV$ liegen (z.B. $1.IE(C_{60}) = 7.62eV$).
2. Als zusätzliche Ionisationsmethode wurde eine Elektronenstoßionisationsquelle entwickelt und eingebaut, in der die Neutralteilchen mit einem Elektronenstrahl variabler Energie gekreuzt werden und so zur Ionisation der Teilchen führen.

Die Realisierung der zweiten Ionisationsmethode ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

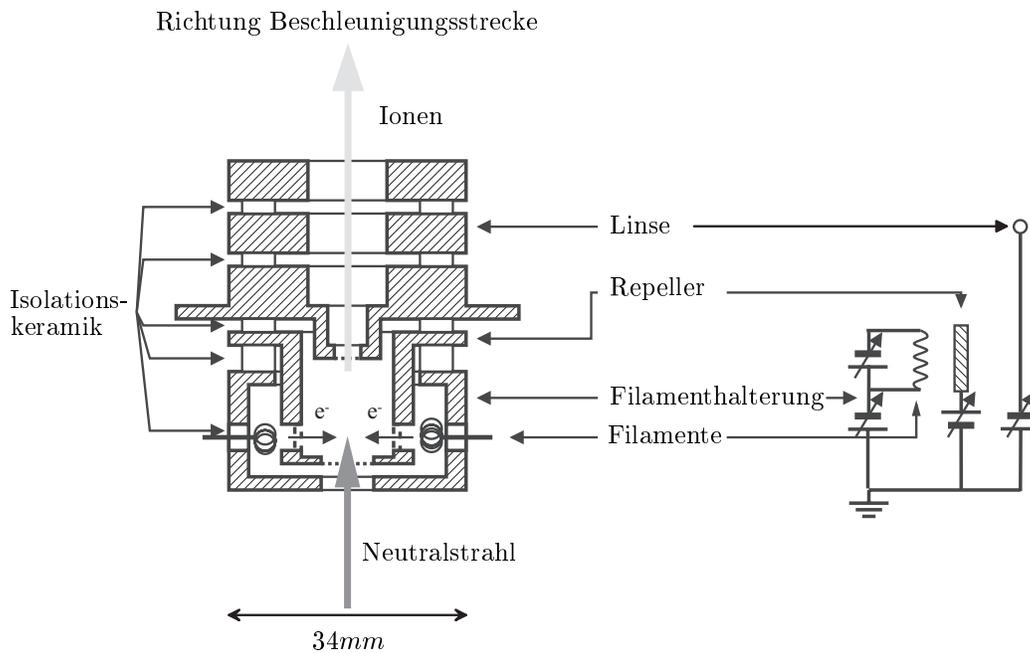


Abb. 2.2: Querschnitt der Elektronenstoß-Ionisationsquelle und Schaltbild

Elektronen werden von einem widerstandsgeheizten Filament abgedampft. Filament und Filamenthalterung liegen dabei gemeinsam auf einem variablen

negativen, die Gegenelektrode (Repeller) auf variablem positivem Potential. Die Elektronen werden also in Richtung Repeller beschleunigt und treten durch eine schlitzförmige Öffnung in den Innenraum des Repellers. Ihre kinetische Energie ist bestimmt durch die Potentialdifferenz zwischen Repeller und Filament und variiert typischerweise zwischen $20 - 200\text{eV}$. Im Repeller treffen die Elektronen auf die neutralen Atome und Moleküle und führen mit einer, vom jeweiligen Wirkungsquerschnitt abhängigen, Wahrscheinlichkeit zur Ionisation. Die Ionen werden durch das positive Repellerpotential aus dem Reaktionsraum herausgedrückt und in die Linse extrahiert. Ihre kinetische Energie liegt im Bereich des Repellerpotentials ($10 - 40\text{eV}$). Die Linse sorgt für eine Führung und Fokussierung des Ionenstrahls in Richtung Beschleunigungsstrecke. Bei dieser Methode, die für eine große Zahl unterschiedlicher Atome und Moleküle angewendet werden kann, entsteht ein kontinuierlicher Ionenstrahl.

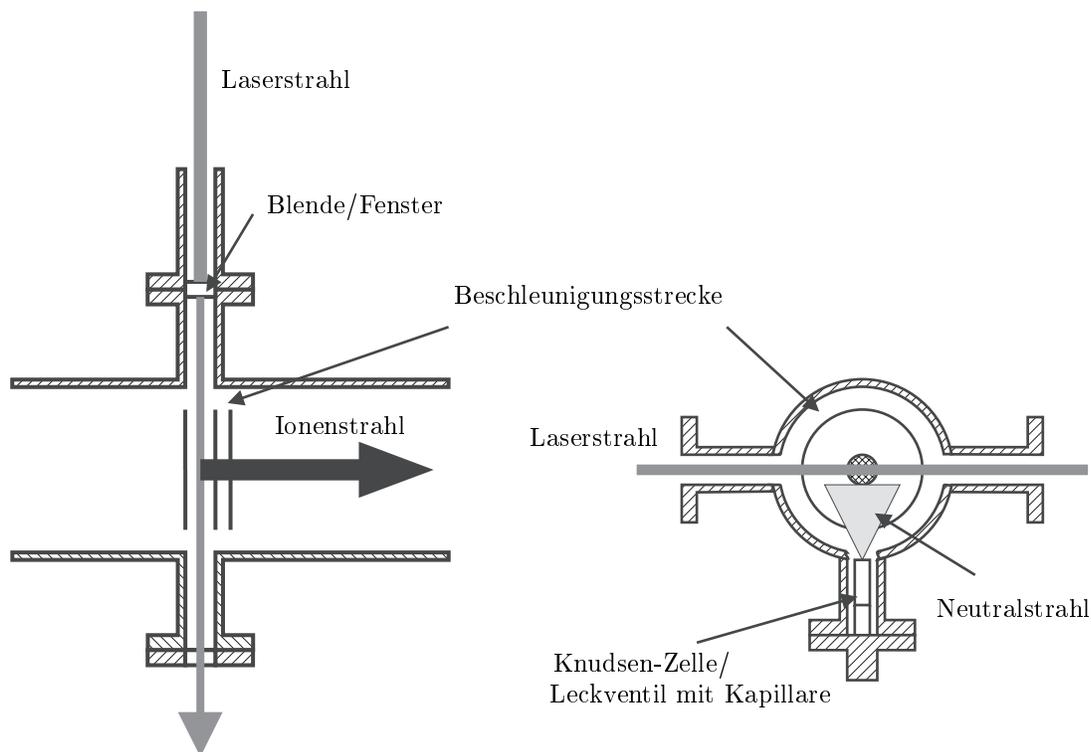


Abb. 2.3: Schematische Draufsicht und Querschnitt des Aufbaus für die Photoionisation

Der Neutralstrahl wird bei gasförmigen Stoffen über ein Leckventil und eine Glaskapillare an den Ionisationsort geführt. Bei Feststoffen wird ein effusiver Strahl durch Verdampfen in einer Knudsenzelle erzeugt, der ebenfalls auf den Ionisationsort gerichtet ist. Der Ionisationsort liegt bei Photoionisation zwischen den Platten der Beschleunigungsstrecke (s. Abb. 2.3) und bei Elektronenstoßionisation im Repeller-Innenraum der Elektronenstoßionisationsquelle. Der dort erzeugte Ionenstrahl wird zur Beschleunigungsstrecke geführt (s. Abb. 2.4). Die Neutralstrahlen sind senkrecht zur Beschleunigungsrichtung der Ionen ausgerichtet, um zu vermeiden, daß nicht ionisierte Teilchen die Oberfläche in der Streukammer direkt erreichen können.

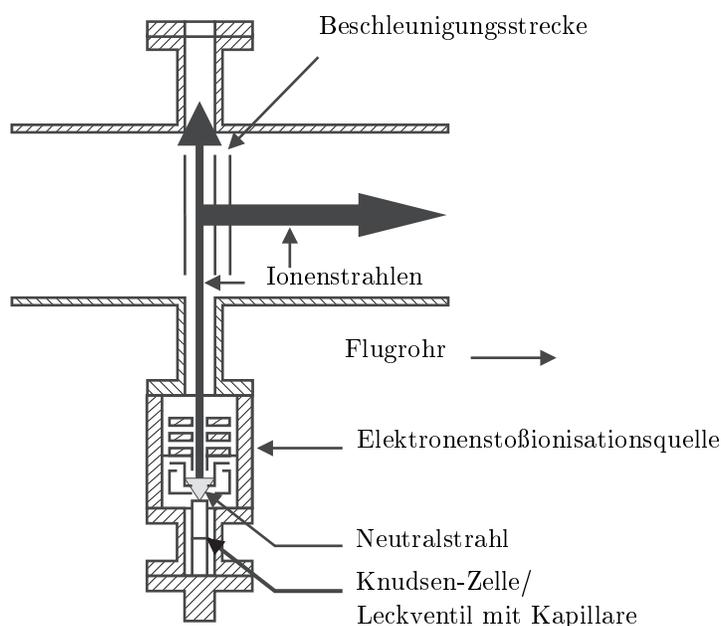


Abb. 2.4: Draufsicht des Aufbaus für die Elektronenstoß-Ionisation

2.3 Erstes Flugzeitmassenspektrometer (TOF1)

Aufgabe des TOF1 und seiner Ionenoptik ist, in Kombination mit der jeweiligen Ionenerzeugungsmethode, einen intensiven, massenselektierten Ionenstrahl mit variabler, möglichst monoenergetischer kinetischer Energie zu präparieren. Weitere Anforderungen an den Ionenstrahl sind eine möglichst hohe Parallelität der Ionen-Trajektorien nach dem Abbremsen und, da Flugzeitmassenspektrometer gepulst betrieben werden, zeitlich scharf definierte Ionenpakete. Dadurch ist der Einfallswinkel (vgl. Abs. 2.12) schärfer definiert bzw. wird der Fehler bei der

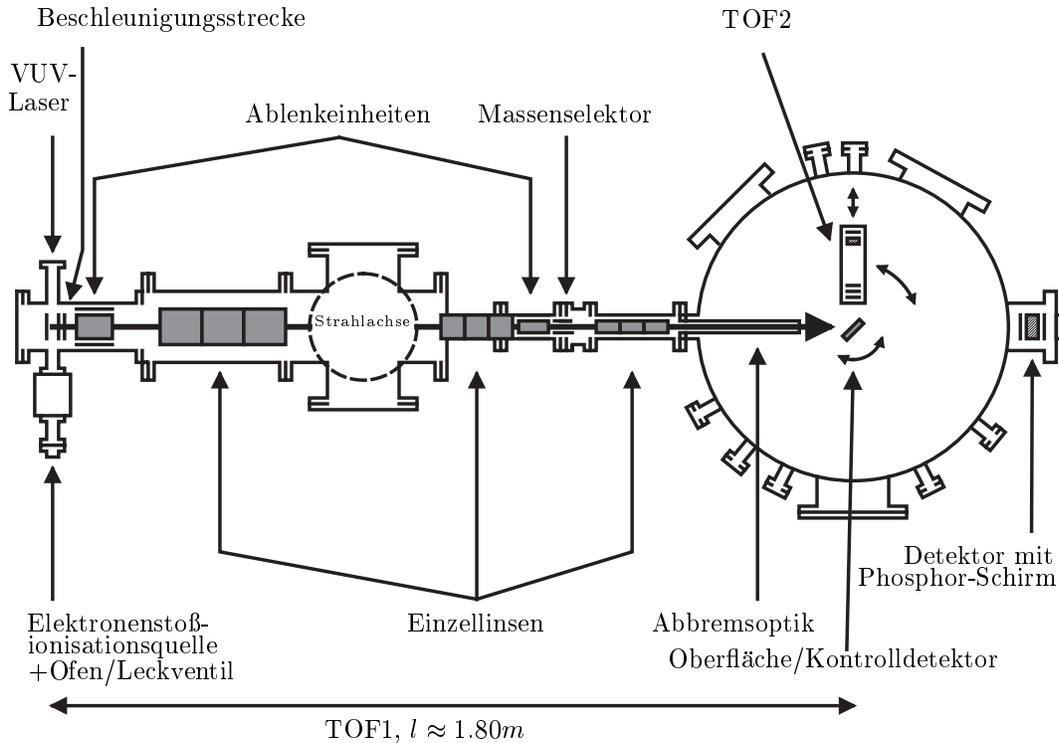


Abb. 2.5: Draufsicht der Apparatur. Die ionenoptischen Elemente sind besonders hervorgehoben und gekennzeichnet.

Bestimmung von Ankunftszeitverteilungen am TOF2 minimiert. Die Verwirklichung dieser Anforderungen und insbesondere die Funktionsweise von Flugzeitmassenspektrometer nach dem Prinzip von Wiley und McLaren [3] sind im wesentlichen in [1, 2, 67] beschrieben.

In Abbildung 2.5 ist die gesamte Ionenoptik des TOF1 dargestellt. Die erzeugten Ionen werden in der Beschleunigungsstrecke des TOF1 durch ein elektrostatisches Potential beschleunigt, dadurch haben sie bei gleicher kinetischer Energie aber unterschiedlichen Massen verschiedene Flugzeiten bis zum Kontrolldetektor und können getrennt nachgewiesen werden. Der gepulste Ionenstrahl wird durch die eingebauten Linsen und Ablenkeinheiten geführt und kann mit einem gepulst betriebenen Ablenkkondensator, der sich etwa 1.2m vom Beschleuniger entfernt befindet, massenselektiert werden. Die Abbremsoptik dient schließlich zur Einstellung der kinetischen Energie oder Kollisionsenergie (E_{in}).

Der Beschleuniger, die Abbremsoptik und der Manipulator mit Kontrolldetektor wurden modifiziert und werden im folgenden detaillierter beschrieben. Im Abschnitt 2.3.4 werden dann die technischen Daten des TOF1 zusammengefaßt.

2.3.1 Beschleuniger

Die Wahl der speziellen Geometrie der Beschleunigungsstufen besteht in einem Kompromiß zwischen hoher Ionenintensität und geringer kinetischer Energieverteilung der beschleunigten Ionen: Die Ausdehnung der Ionenwolke in der ersten Stufe des Beschleunigers bestimmt die Breite der Energieverteilung, deren Volumen korreliert bei konstanter Ionendichte mit der Intensität des Ionenstrahls. Außerdem sollten Feldinhomogenitäten in den Beschleunigerstufen möglichst gering gehalten werden. Der verwendete Beschleuniger besteht aus drei Edelstahlplatten mit einem Durchmesser von 84mm und einer Dicke von 0.5mm . Der Extraktor und die geerdete Platte besitzen zentral eine kreisförmige Öffnung von 20mm Durchmesser, die zur Minimierung von Felddurchgriffen mit Nickelnetzen (Buckbee Mears, 88% Transmission) abgeschlossen sind. Die Platten wurden durch Laserschneiden (Wagner Lasertechnik) gefertigt, um Verbiegungen zu vermeiden. Die Repellerstufe hat eine Länge von 8.89mm , die Extraktorstufe eine Länge von 6.35mm . Zusammen mit dem Abstand zwischen Beschleuniger und Detektor ist das Verhältnis der Spannungen am Beschleuniger festgelegt. Optimale Bedingungen in Bezug auf eine minimale Breite des Ionenpakets (*space focus*) am Detektor und auf hohe Transmission des TOF1 werden durch die Einstellung von $\alpha = U_{ext}/U_{rep} = 1891\text{V}/2000\text{V} = 0.9455$ erreicht. Die Spannungen an den Platten werden synchron jeweils über zwei Hochspannungsschalter (Behlke HTS31) gepulst angelegt. Die elektrische Schaltung ist die von Behlke empfohlene Standardschaltung [4]. Die Anstiegsflanken, welche ebenfalls einen Einfluß auf die Massenauflösung des Spektrometers haben, liegen im Bereich von 20ns .

2.3.2 Die Abbremsoptik

Das massenselektierte Ionenpaket kann kurz vor dem Detektor des TOF1 durch die Abbremsoptik auf eine variable kinetische Energie zwischen 100eV und 2000eV abgebremst oder durch Änderung der Polarität der Potentiale auf bis zu 7000eV nachbeschleunigt werden. Wichtige Anforderungen an die Abbremsoptik sind eine hohe Transmission und eine hohe Parallelität der Ionen-Trajektorien zur Strahlachse über einen weiten Energiebereich. In der jetzigen Version, die eine Modifikation einer Abbremsoptik für kontinuierliche Ionenstrahlen [5] ist, wird dies durch eine Kombination von zwei Linsen (vgl. Abb. 2.6) verwirklicht. Mit der

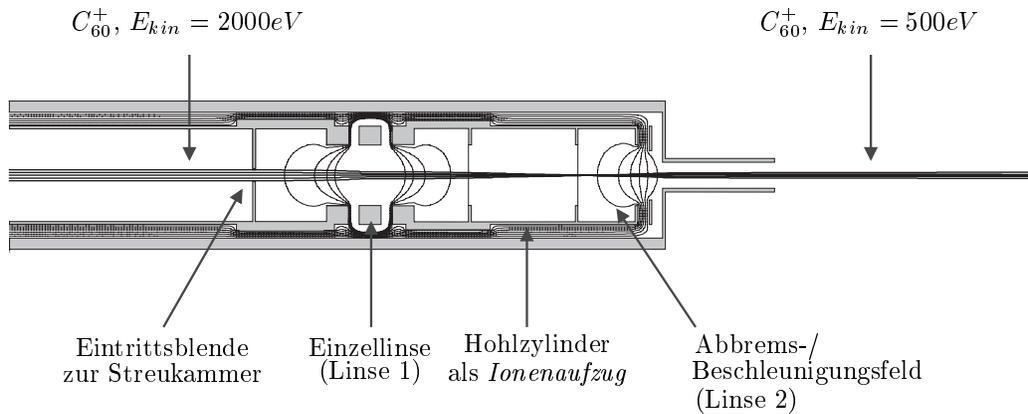


Abb. 2.6: Abbremsoptik mit Potentiallinien und Ionentrajektorien simuliert mit dem Software-Paket SIMION6.0 [6] (siehe Text).

Einzellinse (Linse 1) wird der einfallenden Ionenstrahl derart manipuliert, daß der fokussierende oder defokussierende Effekt des inhomogenen Abbremsfeldes (Linse 2) kompensiert wird. Es resultiert ein abgebremster Ionenstrahl mit nahezu parallelen Trajektorien, die Abweichungen sind geringer als 5° . Das Abbrems-/Beschleunigungsfeld wird im gepulsten Betrieb dadurch aufgebaut, daß an den Hohlzylinder, der sich zwischen den Linsen befindet und dessen Stirnseiten jeweils mit einem Nickelnetz abgeschlossen sind, ein Potential gelegt wird (negativ beim Abbremsen, positiv beim Beschleunigen von Kationen), sobald das Ionenpaket nach Durchlaufen der Linse 1 in den feldfreien Innenraum des Hohlzylinders eintritt. Dadurch wirkt der Hohlzylinder wie ein *Ionenaufzug*. Auf die Ionen wirkt das Abbrems- oder Beschleunigungsfeld erst beim Austritt aus dem Zylinder. Um die Funktionsweise in Abbildung 2.6 zu demonstrieren, wurden in der Simulation entsprechende statische Potentiale verwendet. Das etwa 40mm lange, dünne Rohr am Ende der Abbremsoptik dient der Reduktion von Restfeldern außerhalb der Optik, die die Trajektorien der Ionen beeinflussen könnten. Die Restfelder haben nach den Simulationen mit dem Programmpaket SIMION6.0

[6] am Ausgang der Abbremsoptik noch Feldstärken von einigen $10^{-3}V/m$, ihr Einfluß auf Ionen mit kinetischen Energie $E_{in} \geq 100eV$ ist vernachlässigbar. Ein Vorteil dieser Abbremsoptik besteht darin, daß auch divergent oder konvergent einfallende Ionenstrahlen so abgebremst werden können, daß sie beim Austritt aus der Ionenoptik nur noch eine geringe Strahlaufweitung besitzen und nur wenig Intensität verloren haben. Dies ist durch geeignete Wahl des Potentials an Linse 1 möglich.

2.3.3 Manipulator und Kontrolldetektoren

Der Manipulator ist in der Mitte des Streukammerdeckels (vgl. Abb. 2.5) angeflanscht und besteht aus einer Kombination von Linearverschiebeeinheit und Drehdurchführung. Die Drehachse verläuft durch die Kammermitte und steht senkrecht zum Kammerdeckel und zur Strahlachse. Am Manipulator ist vakuumseitig die Streuoberfläche und der Kontrolldetektor (darunter) montiert (siehe Abb. 2.7). Durch Vertikalverschiebung ist es möglich den Kontrolldetektor oder die Streuoberfläche auf die Strahlachse zu bringen oder komplett aus dem Strahl zu bewegen. Mit der Drehdurchführung kann der Polarwinkel bei Streuexperimenten mit einer Präzision von besser als 0.1° eingestellt werden. Die Streuoberfläche ist isoliert auf einem Molybdänhalter befestigt und kann außerhalb der Streukammer geerdet werden. Direkt hinter der Streuoberfläche befindet sich eine Wolframglühwendel, die mit einer Spannungsquellen-Kombination auf $2.5kV$ gelegt und resistiv geheizt werden kann. Sie dient als Elektronenstoßheizung der Streuoberfläche. Graphit läßt sich damit auf über $1400^\circ C$ hochheizen.

Der Kontrolldetektor, der am Manipulator befestigt ist, besteht im wesentlichen aus einem Paar *micro channel plates* (MCP, Chevron-Anordnung) als Sekundärelektronenvervielfacher (s.u.) und einer Elektrode (Anode) (siehe Abb. 2.8). Er wird dazu benutzt die Einstellung des *space focus* zu kontrollieren und die zeitliche Abstimmung der gepulsten ionenoptischen Komponenten Massenselektor und Abbremsoptik vorzunehmen. Desweiteren dient er zur Bestimmung des Kollisionszeitpunktes: Die Drehachse des Manipulators führt entlang der Streuoberfläche und der Vorderseite des MCP-Paares (vgl. Abb. 2.7), so daß die gemessene Ankunftszeit der Ionen am Detektor mit der Kollisionszeit an der Oberfläche bei Streuexperimenten übereinstimmt. Mit dem Kontrolldetektor kann auch die kinetische Energie der Ionen bestimmt werden: Über die den MCP

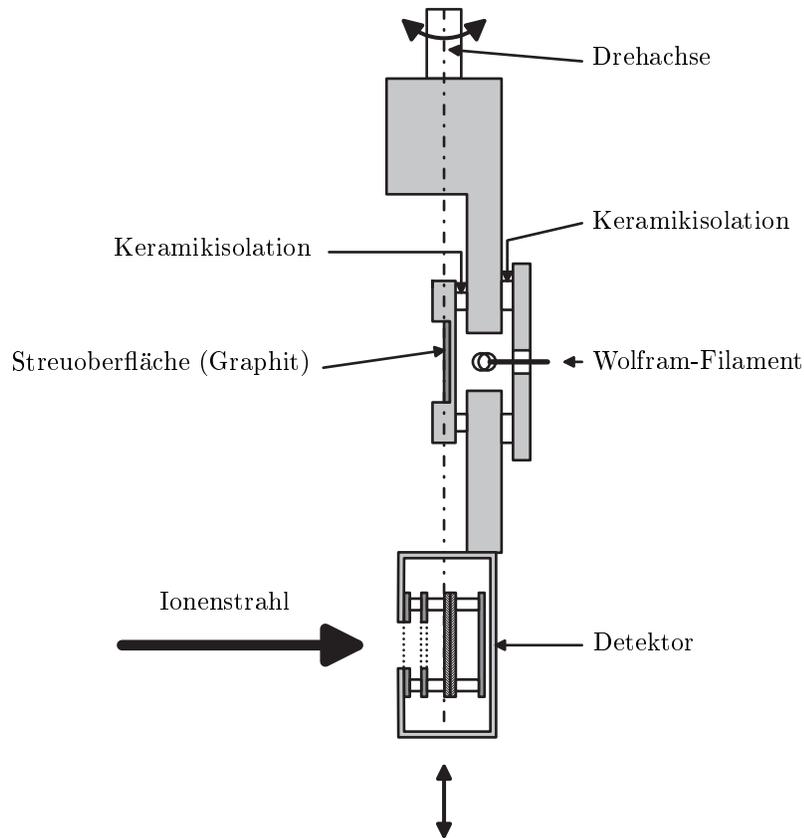


Abb. 2.7: Aufriß des vakuumseitigen Aufbaus des Manipulators. Die Streuoberfläche ist im oberen Teil isoliert befestigt und wird von hinten durch Elektronenstoß geheizt. Der Detektor ist am unteren Ende montiert.

vorgelagerten, isolierten und mit Netzen versehenen Lochplatten (siehe Abb. 2.8) ist es möglich, ein variables Verzögerungsfeld anzulegen. Ionen mit zu geringer Energie werden dadurch blockiert und nicht mehr an den MCP nachgewiesen. Mißt man also die relative Intensität der Ionen am Detektor in Abhängigkeit vom angelegten Verzögerungsfeld (*retarding field analysis*, RFA), erhält man Informationen über die Verteilung der kinetischen Energie der Ionen (s. Abs. 2.3.4.2). Als weitere Kontrolleinheit wurde ein Detektor (Proxitronic) auf der Strahlachse im UHV (vgl. Abb. 2.5) etwa 35cm nach der Streukammermitte eingebaut. Er besteht aus drei MCP (Z-stack) und besitzt als Anode einen Phosphor-Schirm. Elektronen, die aus der letzten MCP austreten, werden mit etwa 2.5kV auf den Schirm beschleunigt und führen zu kleinen Lichtblitzen. Diese wiederum können über eine CCD-Kamera auf einem Bildschirm visualisiert werden. Er dient zur

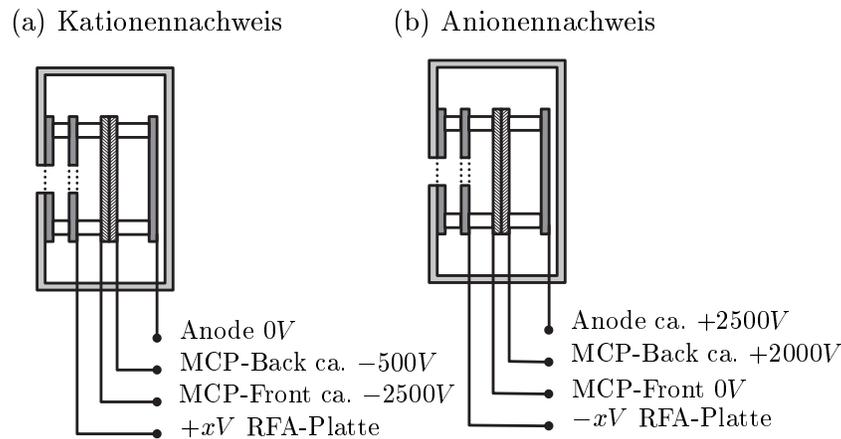


Abb. 2.8: Skizze des Detektor-Aufbaus. (a) Kationen werden vor der Detektion durch das negative Potential an der MCP-Vorderseite nachbeschleunigt. Ihr Nachweis ist dadurch verbessert. Der Elektronenstrom aus den MCP wird über die Anode abgegriffen. Für eine RFA wird eine positive variable Spannung an die RFA-Platte angelegt. (b) Beim Anionennachweis sind die Potentiale an den Elektroden um $+2.5kV$ verschoben. Das Anodensignal wird über einen Kondensator ausgekoppelt.

Kontrolle der Primärstrahljustage und wird bei der Optimierung der Potentiale an den Einzellinsen, den Ablenkeinheiten und der Abbremsoptik verwendet. Da zwischen Abbremsoptik und diesem Detektor keine weiteren ionenoptischen Elemente vorhanden sind, kann aus dem gemessenen Ionenstrahldurchmesser auf dem Schirm auf die Breite der Einfallswinkelverteilung des Ionenstrahls an der Oberfläche geschlossen werden. Die Lichtintensität am Phosphor-Schirm ist proportional zur Ionenintensität des Strahls, dadurch ist eine gleichzeitige Optimierung der Ionenoptik auf Intensität und Geometrie möglich.

Der Grund für die Verwendung von MCP als Detektoren ist, daß der erzeugte, gepulste Ionenstrom zu gering ist, um direkt gemessen werden zu können. Die MCP arbeiten als Sekundärelektronenvervielfacher. Sie bestehen aus $700\mu m$ dickem Bleiglas (Durchmesser $25.4mm$) und haben einen Widerstand von etwa $10^9\Omega$ zwischen Vorder- und Rückseite. 60% ihrer Fläche ist von mehreren

Millionen Kanälen mit einem Durchmesser von $10\mu\text{m}$ durchzogen, die mit 7° zur Oberflächennormalen geneigt sind. Teilchen mit genügend hoher Geschwindigkeit können an den Oberflächen dieser Kanäle Sekundärelektronen auslösen, welche bei ausreichend hoher Nachbeschleunigung ihrerseits jeweils mehrere Elektronen an den Oberflächen herausschlagen. Dies führt zu einer Kaskade an deren Ende ein Elektronenstrom resultiert, der direkt oder nach weiterer Verstärkung gemessen werden kann. Die Nachbeschleunigung der Elektronen im Kanal wird durch anlegen eines Potentials über die MCP erreicht, welches auch die Verstärkung der MCP bestimmt. Durch die Kombination von zwei oder drei dieser MCP kann die Verstärkung weiter erhöht werden. Nach einer Kaskade hat der entsprechende Mikrokanal eine Totzeit, die sich aus dem Widerstand und der Kapazität des Kanals errechnet. Typischerweise liegt diese Zeit im Bereich von einigen Millisekunden. Weitere Ionen, die innerhalb dieser Zeit im Kanal einschlagen, werden nicht oder nur mit geringer Verstärkung nachgewiesen. Dies hat zur Folge, daß ein Ionenstrahl mit dem Signal des MCP-Detektors alleine nicht zugleich auf maximale Intensität und gute Fokussierung optimiert werden kann. Z.B. kann ein kleiner Fokus mit einer vermeintlich geringen Intensität korrelieren.

2.3.4 Spezifikationen des TOF1 und deren Bestimmung

2.3.4.1 Massenauflösung

Die Massenauflösung eines Flugzeitmassenspektrometers ist ein Maß für die Unterscheidbarkeit von Ionen verschiedener Massen in einem Flugzeitmassenspektrum. Sie ist definiert als:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.1)$$

m Masse, Δm Massendifferenz, t Flugzeit, Δt Halbwertsbreite der Ankunftszeitverteilung der Ionen einer Masse.

Ein typisches Flugzeitmassenspektrum für photoionisiertes C_{60} (Hoechst, gold grade) ist in Abbildung 2.9 dargestellt. C_{60}^+ hat eine Ankunftszeit von etwa $80\mu\text{s}$. In sehr geringer Intensität beobachtet man zusätzlich das als Verunreinigung vorhandene C_{70}^+ bei etwa $86\mu\text{s}$ und die Signale von ionisiertem Pumpenöl im Bereich zwischen $20\mu\text{s}$ und $60\mu\text{s}$. Vergrößert man das Spektrum im Bereich von C_{60}^+ , so werden die Isotope sichtbar. Daraus läßt sich nun die Massenauflösung berechnen. Sie ist in diesem Fall besser als 1000. Mit zunehmendem Abbremsen des Primärstrahls werden die *space focus*-Bedingungen durch das Abbremsfeld be-

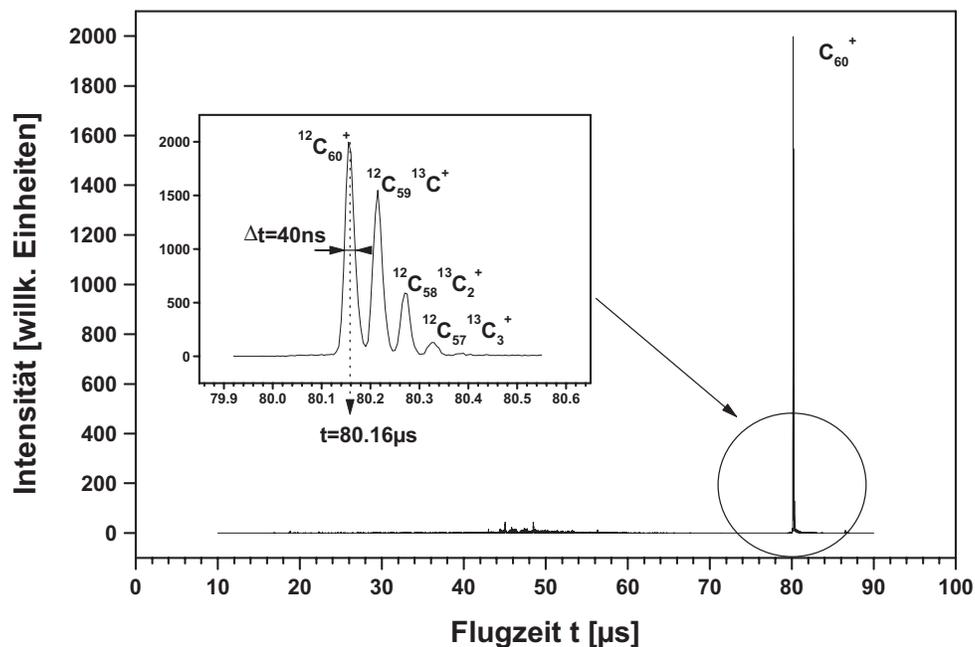


Abb. 2.9: Flugzeitmassenspektrum von C_{60} (Hoechst, gold grade). Einstellungen: Laser $70\text{mJ}/\text{Puls}$ entsprechend einem Photonenfluß von $\Phi \approx 10^{17} \text{h}\nu/\text{mm}^2\text{s}$ am Ionisationsort, Ofentemperatur 480°C

einträchtigt und die Auflösung nimmt ab (die Ionenpakete dehnen sich räumlich aus). Dies ist für die durchgeführten Streuexperimente nicht weiter erheblich, da bis zum Abbremsen in der Abbremsoptik schon ein spezielles Ionenpaket massenselektiert wurde. Außerdem sind isotopenaufgelöste Streuexperimente in dieser Arbeit nicht von Interesse.

2.3.4.2 Bestimmung der kinetischen Energie

Die Energie des Primärstrahls wird durch eine RFA (vgl. Abs. 2.3.3) bestimmt. Dabei wird die Intensität der nicht blockierten Ionen gemessen, also all derjenigen Ionen, deren kinetische Energie größer ist als das Potential an der RFA-Platte. Bei einem monoenergetischen Ionenstrahl würde man eine Stufenfunktion der Intensität in Abhängigkeit des RFA-Spannung erwarten, bei einer gaußförmigen

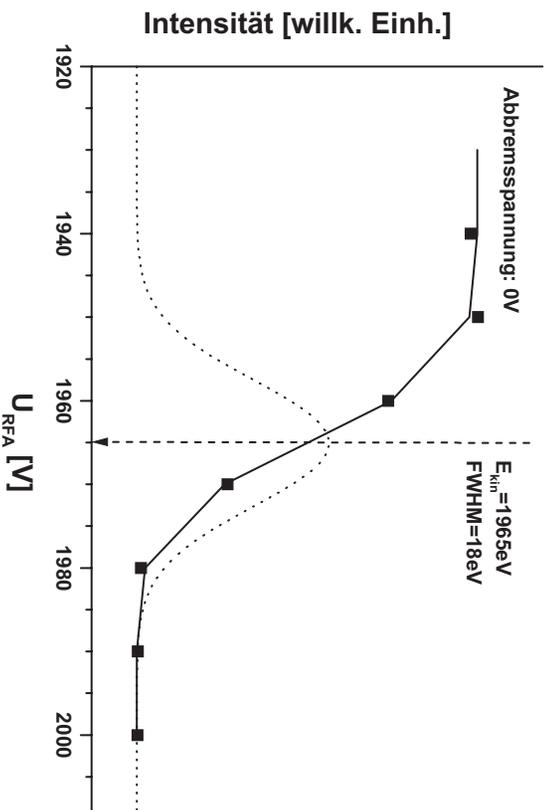


Abb. 2.10: RFA eines durch Photoionisation entstandenen C_{60}^+ -Primärstrahls bei einer Abbremsspannung von 0V. Durchgezogene Linie: angepaßte Funktion; gestrichelte Linie: Energieverteilung

Energieverteilung erhält man die Fehlerfunktion:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \quad (2.2)$$

Eine typische RFA-Messung ist in Abbildung 2.10 für C_{60}^+ gezeigt. Durch Anpassen der Funktion:

$$f(U_{RFA}) = P_1 * (1 - erf(P_2(U_{RFA} - P_3))) \quad (2.3)$$

mit P_1 , P_2 , P_3 als Fitparameter erhält man so nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate den Mittelwert E_{kin} (aus P_3) und die Breite $FWHM$ (aus P_2) der gaußförmigen Energieverteilung, die sich durch Ableiten der angepaßten Funktion ergibt.

RFA-Messungen werden vor jedem Streuexperiment für verschiedene Abbremsspannungen durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß die Abbremsoptik linear arbeitet, d.h. die bestimmte kinetische Energie der Ionen ist direkt proportional zur Abbremsspannung. Desweiteren bleibt bei gleichen Einstellungen der Potentiale am Beschleuniger, der Ablenkeinheiten und der Einzellinsen die bestimmte kinetische Energie der Ionen über mehrere Tage bis auf etwa 5eV konstant.

2.3.4.3 Bestimmung der Kollisionszeitpunkte

Die Bestimmung der Kollisionszeitpunkte ist Voraussetzung für Streuexperimente bei denen die Geschwindigkeit der gestreuten Teilchen errechnet werden soll: Aus dem Kollisionszeitpunkt, der Ankunftszeit am Detektor des TOF2 (vgl. Abb. 2.5) und der Flugstrecke zwischen Oberfläche und Nachweis folgt die Geschwindigkeit. Die Potentiale am Kontrolldetektor sind unabhängig vom Ladungszustand der Teilchen entsprechend dem Anionennachweis (siehe Abb. 2.8 (b)) angelegt, da in diesem Fall die Trajektorien der Ionen nach dem Abbremsen in der Abbremsoptik nicht mehr beeinflußt werden (kein Nachbeschleunigen zum Detektor hin) und damit die Situation wie bei Streuexperimenten vorliegt.

2.3.4.4 Breite der Einfallswinkelverteilung und Einstellgenauigkeit der Primärstrahlachse

Die Bestimmung der Breite der Einfallswinkelverteilung und der Einstellgenauigkeit der Primärstrahlachse sind von besonderer Bedeutung für winkelaufgelöste Streumessungen. Die Breite der Einfallswinkelverteilung gibt eine untere Grenze für die maximal erreichbare Winkelauflösung der gestreuten Teilchen vor. Die Einstellgenauigkeit der Primärstrahlachse definiert den Fehler des Einfallswinkel. Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, wird sie mit dem positionsempfindlichen Detektor bestimmt, der am hinteren Ende der Streukammer in Verlängerung der Strahlachse zentral sitzt. Der Primärstrahl wird so optimiert, daß er einen hellen Fleck (hohe Intensität) mit möglichst kleinem Durchmesser im Zentrum des Phosphorschirms erzeugt. Bei den beschriebenen Experimenten ist der Leuchtfleck maximal um 5mm aus dem Zentrum verschoben und besitzt einen Durchmesser von maximal 15mm . Mit dem Abstand des Detektors zur Abbremsoptik von $\approx 40\text{cm}$ ergibt sich so ein Maximalfehler des Einfallswinkels von weniger als $\pm 1^\circ$ und eine Breite der Einfallswinkelverteilung von weniger als 5° .

2.3.4.5 Zusammenstellung der Spezifikationen

In Tabelle 2.1 sind die Spezifikationen des TOF1 für C_{60}^+ aufgelistet. Die beiden Ionisationsmethoden Photoionisation und Elektronenstoßionisation sind dabei unterschieden.

Die Photoionisation mittels F_2 -Laser ist für Fullerene sehr effizient, jedoch ist die Wiederholrate auf 50Hz begrenzt. Durch Verwendung einer 1mm

breiten Schlitzblende, die parallel zu den Beschleunigerplatten des Repellers ausgerichtet ist, wird das Laserlicht auf einen sehr engen Bereich kollimiert und nur ein schmaler Streifen zwischen den Beschleunigerplatten wird ionisiert. Dadurch ist der Startort für die Ionen im Beschleuniger schärfer definiert und infolgedessen sind die Verteilung der kinetischen Energie der Ionen sowie deren Ankunftszeitverteilung am Detektor schmaler (vgl. Abs. 2.3.1). Leider wird auch die Ionenstrahlintensität reduziert. Die photoionisierten Teilchen haben eine im wesentlichen zur Abzugsrichtung senkrechte, thermisch effusive Geschwindigkeit, die im Vergleich zur Endgeschwindigkeit nach der Beschleunigung vernachlässigt werden kann.

	Photoionisation	Elektronenstoßionisation
Massenauflösung bei $U_{abb} = 0V$	≥ 1000	≥ 200
Halbwertsbreite der Ankunftszeitverteilung bei $U_{abb} = 1600V$	$\leq 200ns$	$\simeq 400ns$
Kinetische Energie bei $U_{abb} = 0V$ (nom. 2000V)	$1969eV \pm 8eV$	$2010eV \pm 15eV$
Einfallswinkelverteilung des Primärstrahls	$< 5^\circ$	$< 5^\circ$
Einstellgenauigkeit der Primärstrahlachse	$< 1^\circ$	$< 1^\circ$

Tab. 2.1: Zusammenstellung der wichtigsten technischen Daten des TOF1 für C_{60}^+

Die Elektronenstoßionisation ist für Fullerene weniger effizient. Dies kann aber in Abhängigkeit der Flugzeit der gestreuten Teilchen und der Wiederbefülldauer der Ionenquelle des TOF1 durch eine höhere Wiederholrate von bis zu $10kHz$ kompensiert werden. Mit dem derzeitigen Aufbau der Elektronenstoßionisationsquelle können die entstandenen Ionen nicht entsprechend gut im Beschleuniger kollimiert werden. Deshalb wird keine so schmale Verteilung der Startpositionen im Beschleuniger erreicht. Demzufolge ist die Ankunftszeitverteilung am Detek-

tor und die kinetische Energieverteilung breiter. Außerdem werden die erzeugten Ionen vermutlich nicht parallel zwischen den Beschleunigerplatten hindurchgeführt. Der Ionenstrahl bildet einen Winkel zu deren Ebene. Dadurch addiert sich ein Teil der kinetischen Energie der Ionen zu derjenigen Energie, die sie durch Beschleunigung in Richtung Strahlachse erhalten. Dies führt zu einer höheren kinetischen Energie. Die in der Elektronenstoßionisationsquelle entstandenen Ionen besitzen eine zur Strahlachse senkrechte Komponente von etwa $40eV$ (vgl. Abs. 2.2 und Abb. 2.4), die durch die erste Ablenkeinheit kompensiert werden muß. Die Parameter an den ionenoptischen Elementen müssen je nach Ionisationsmethode, Projektil und Abbremsspannung jeweils neu optimiert werden. Die Einstellungen für den *space focus* sind davon nicht betroffen.

2.4 Zweites Flugzeitmassenspektrometer (TOF2)

2.4.1 Aufbau

Das TOF2 dient zur Analyse der Streuprozesse an der Oberfläche und deren Folgeerscheinungen. Es wird ebenfalls gepulst betrieben und kann in der Streuebene um die Oberfläche als Zentrum rotiert werden. Die Streuebene ist eine Ebene, die Parallel zum Kammerdeckel bzw. -boden liegt und die sämtliche Flanschmittelpunkte der Streukammer und optimalerweise den Primärstrahl und die Oberflächennormale beinhaltet. Der Aufbau beruht analog zum TOF1 auf dem Wiley-McLaren Prinzip und besteht aus zwei Beschleunigerstufen. Weitere ionenoptische Elemente werden nicht verwendet. Das TOF2 ist in einem $200mm$ langen Edelstahlrohr (Durchmesser $\simeq 50mm$) gekapselt, das an der Vorderseite eine kreisförmige Öffnung mit $8mm$ Durchmesser hat (siehe Abb. 2.11). Die Kapselung wurde aus zwei Gründen gewählt:

- Unterdrückung des Untergrunds: Am Detektor nachgewiesene Ionen oder Teilchen können nur durch die kleine Öffnung in das TOF2 gelangt sein. Teilchen mit exotischen Trajektorien, die u.U. nicht an der Oberfläche gestreut wurden, werden diskriminiert.
- Die Kapselung dient zur Abschirmung bzw. Unterdrückung von elektromagnetischer Störstrahlung: Das gesamte Experiment wird gepulst betrieben und die verwendeten Hochspannungspulse besitzen sehr steile Anstiegsflanken im Bereich von Nanosekunden. Diese führen zu hochfrequenter elektro-

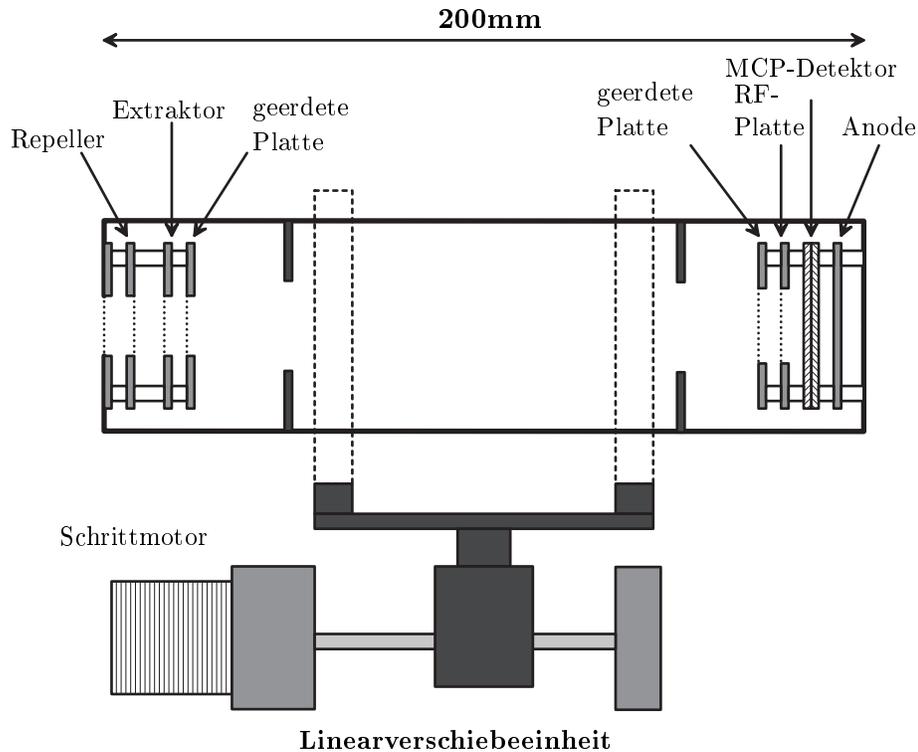


Abb. 2.11: Schnitt durch den Aufbau des TOF2. Teilchen treten durch die Öffnung an der Vorderseite in den Beschleunigungsbereich ein und werden nach einer feldfreien Driftstrecke von $\simeq 160\text{mm}$ am MCP-Detektor nachgewiesen.

magnetischer Stör- oder Streustrahlung, die sich auch auf die Signalleitungen und damit auf die Datenaufnahme auswirken können. So findet man typischerweise im Flugzeitspektrum des Primärstrahls die Hochspannungsschaltpulse des Beschleunigers, des Massenselektors und der Abbremsoptik wieder. Dies ist nicht weiter störend so lange das Detektorsignal nicht davon beeinflusst wird. Weitere Störungen rühren von Schrittmotorsteuerungen und im Labor betriebenen Excimer-Lasern her.

Das TOF2 ist auf einer Linearverschiebeeinheit montiert und kann in Bezug zur Oberfläche um bis zu 55mm mit einer Genauigkeit von $\leq 5\mu\text{m}$ verschoben werden. Der minimale Abstand zwischen Oberfläche und TOF2 ist etwa 42mm . Dieser Wert ist wichtig für die Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen (siehe Abs. A.5.2) der gestreuten Ionen und der Akzeptanz (siehe nächsten Abschnitt) des TOF2. Der Aufbau des Detektors ist analog zum Kontrolldetektor

am Manipulator (vgl. Abb. 2.8).

Die Längen der Beschleunigerstufen sind 6.35mm für den Repeller und 2.54mm für den Extraktor. Dem Repeller ist ein geerdetes Netz vorgelagert. Damit wird erreicht, daß das Potential, das beim Beschleunigen an der Repellerplatte anliegt und diejenigen Ionen beschleunigt die das Repellernetz passiert haben, zur Öffnung hin sehr schnell abfällt und somit nachfolgende Ionen blockiert. Dies bewirkt ebenfalls eine Unterdrückung des Untergrunds und damit eine bessere Massenauflösung sowie eine Reduktion des Einflusses von Störstrahlung.

2.4.2 Technische Daten und Spezifikationen

Die feldfreie Driftstrecke von $\simeq 160\text{mm}$ im TOF2 ist wesentlich kürzer als im TOF1. Die maximale Massenauflösung $m/\Delta m$ ist mit ≤ 120 daher schlechter. Außerdem variiert sie je nach durchgeführtem Streuexperiment als Folge der Anfangsgeschwindigkeiten (und deren Verteilung) der zu beschleunigenden, gestreuten Ionen.

Für die Bestimmung von Winkelverteilungen der gestreuten neutralen und ionischen Teilchen ist der Akzeptanzwinkel des TOF2 von wesentlicher Bedeutung. Der Akzeptanzwinkel ist der Raumwinkel, aus dem gestreute Teilchen noch durch das TOF2 nachgewiesen werden. Neben der Einfallswinkelverteilung (siehe Abs. 2.3.4) des Primärstrahls gibt der Akzeptanzwinkel eine untere Grenze für die maximal erreichbare Winkelauflösung vor. Für eine Abschätzung des Akzeptanzwinkels ist zu unterscheiden zwischen nachbeschleunigten Ionen und nicht nachbeschleunigten Teilchen:

- Für nachbeschleunigte Ionen ist eine obere Grenze für den Akzeptanzwinkel durch den Öffnungswinkel des Beschleunigers zur Oberfläche hin gegeben. Bei minimalem Abstand zwischen Oberfläche und TOF2 beträgt dieser $\approx 11^\circ$ bei maximalem Abstand $\leq 5^\circ$.
- Eine obere Grenze des Akzeptanzwinkels für nicht nachbeschleunigte Teilchen ist durch den Öffnungswinkel des MCP-Detektors zur Oberfläche hin gegeben. Er variiert je nach Position des TOF2 von $\leq 5^\circ$ bis $\leq 3.8^\circ$.

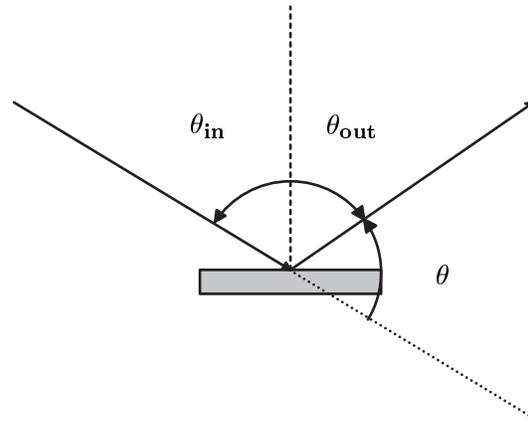


Abb. 2.12: Definition der in dieser Arbeit verwendeten Winkelbezeichnungen

2.4.3 Die Streugeometrie

Die verwendeten Winkelbezeichnungen in dieser Arbeit entsprechen den in der Literatur üblichen Konventionen. Sie sind (vgl. Abb. 2.12): θ_{in} Einfallswinkel des Primärstrahls, θ_{out} Ausfallswinkel des gestreuten Strahls in Bezug zur Flächennormalen und θ der Streuwinkel. Er gibt die Abweichung des gestreuten Strahls von der ursprünglichen Richtung des Primärstrahls an und errechnet sich aus $\theta = 180^\circ - (\theta_{in} + \theta_{out})$. Der Streuwinkel θ wird durch Rotation des TOF2 verändert und kann von $\approx -30^\circ$ bis $\approx 140^\circ$ mit einer Genauigkeit von 0.4° eingestellt werden. Der Einfallswinkel wird durch Drehen der Oberfläche mit Hilfe des Manipulators eingestellt (siehe Abs. 2.3.3).

2.5 Zeitgebung des Experiments

Das gesamte Experiment wird durch einen Pulsgenerator (DG535, Stanford Research Systems, USA) kontrolliert. Er gibt die Trigger für die Hochspannungsschalter des ersten Beschleunigers und den F_2 -Laser, sowie über einen weiteren Pulsgenerator (Model 9650, EG&G) die Trigger für die Hochspannungsschalter des Massenselektors, des Ionenaufzugs der Abbremsoptik, gegebenenfalls für die Oberfläche und für die Wiederbeschleunigung im TOF2. In Abbildung 2.13 ist die zeitliche Abfolge der einzelnen Schritte des Experiments dargestellt.

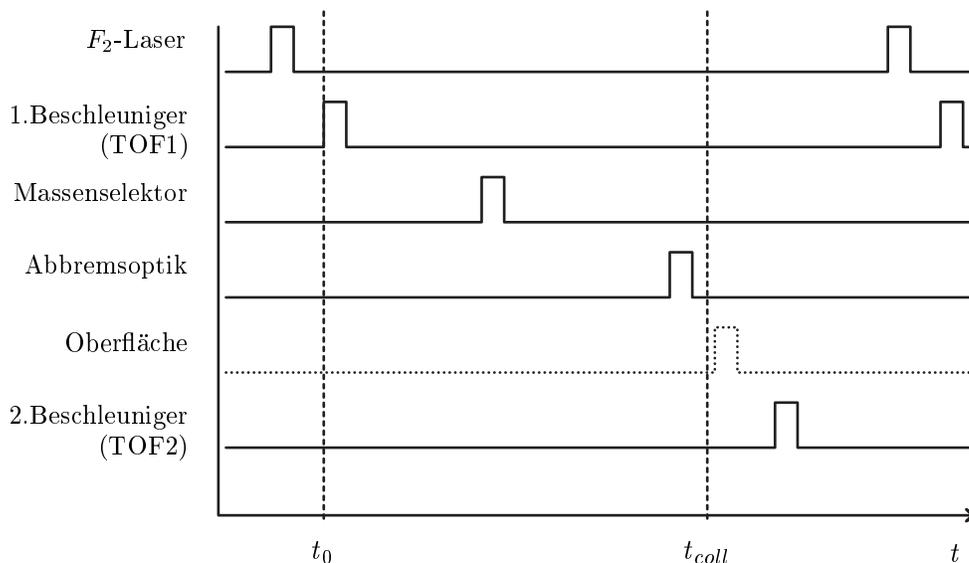


Abb. 2.13: Schematischer Ablauf der Zeitgebung. Die Trigger für die einzelnen Komponenten werden in Bezug auf t_0 , den Startzeitpunkt der Ionen im Beschleuniger, optimiert. Bei bestimmten Experimenten wird nach der Kollision auch eine Spannung an die Oberfläche gelegt, um Ionen abzulenken.

2.6 Steuerung der Apparatur

Über einen 486 Personal Computer (PC) und IEEE Schnittstellen können die Pulsgeneratoren und eine Hochspannungsquelle angesteuert werden. Desweiteren sind über RS232 Schnittstellen am PC Schrittmotoren für die Rotation und die Verschiebung des TOF2 ansteuerbar. Dadurch können bestimmte Messungen automatisiert werden. So ist z.B. die RFA-Messung mit Hilfe der ansteuerbaren Hochspannungsquelle automatisiert. Oder es können bei einer Meßreihe zwei Parameter, z.B. Streuwinkel und Wiederbeschleunigungszeitpunkt des TOF2 gleichzeitig automatisch variiert werden.

2.7 Datenaufnahme

Der Ladungspuls, der über die Anode des eingesetzten Detektors abfließt (vgl. Abs. 2.3.3 und Abb. 2.8), wird über einen schnellen Spannungsverstärker (VT120A, EG&G) um etwa einen Faktor 200 nachverstärkt und anschließend auf einen Vielkanalzähler (Modell Turbo MCS, EG&G) gegeben. Dieser hat an seinem Eingang einen Diskriminator, dessen Schwelle eingestellt werden kann. Die

Datenaufnahme mit dem Vielkanalzähler wird durch einen bestimmten Trigger des Experiments, z.B. durch den Trigger des ersten oder zweiten Beschleunigers gestartet. Der Vielkanalzähler durchläuft dann die eingestellte Zahl Kanäle (maximal 16384) und zählt die Anzahl der Ereignisse in einem Kanal um ein hoch, falls ein Spannungspuls zum entsprechenden Zeitpunkt die Diskriminator-schwelle überschritten hat. Die Daten werden über eine Schnittstelle dem PC zugeführt. Die kleinste zeitliche Auflösung, die mit dem Vielkanalzähler erreicht werden kann, ist $5ns$.

Der Einsatz eines Vielkanalzählers ist dann sinnvoll, wenn eine geringe Ionen- oder Teilchenintensität vorliegt. Steigt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten zweier Ereignisse innerhalb $5ns$ an, so wird die Messung der Intensität mit dem Vielkanalzähler zunehmend verfälscht. Diese Situation tritt bei den durchgeführten Streuexperimenten nicht auf. Die Primärstrahlintensität kann jedoch in diesen Bereich gelangen. Die Optimierung des Primärstrahls auf maximale Intensität und die RFA-Messungen werden davon beeinflusst. Es ist daher darauf zu achten, daß diese entweder bei geringer Intensität oder mit einem Transientenrekorder (z.B. Digitales Oszilloskop) vorgenommen werden.

3 Die Streuoberfläche

Die Streuoberfläche hat neben den verwendeten Projektilen und ihren Eigenschaften einen großen Einfluß auf das Ergebnis eines Streuexperiments. Auch wenn es in dieser Arbeit nicht primäres Ziel ist, die Oberfläche detailliert zu untersuchen, so ist es doch notwendig deren Eigenschaften zu kennen und zu kontrollieren, um eine Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu gewährleisten.

3.1 Hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG)

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Streuexperimenten wurde ausschließlich HOPG von der Firma Union Carbide verwendet. HOPG ist ein polykristallines

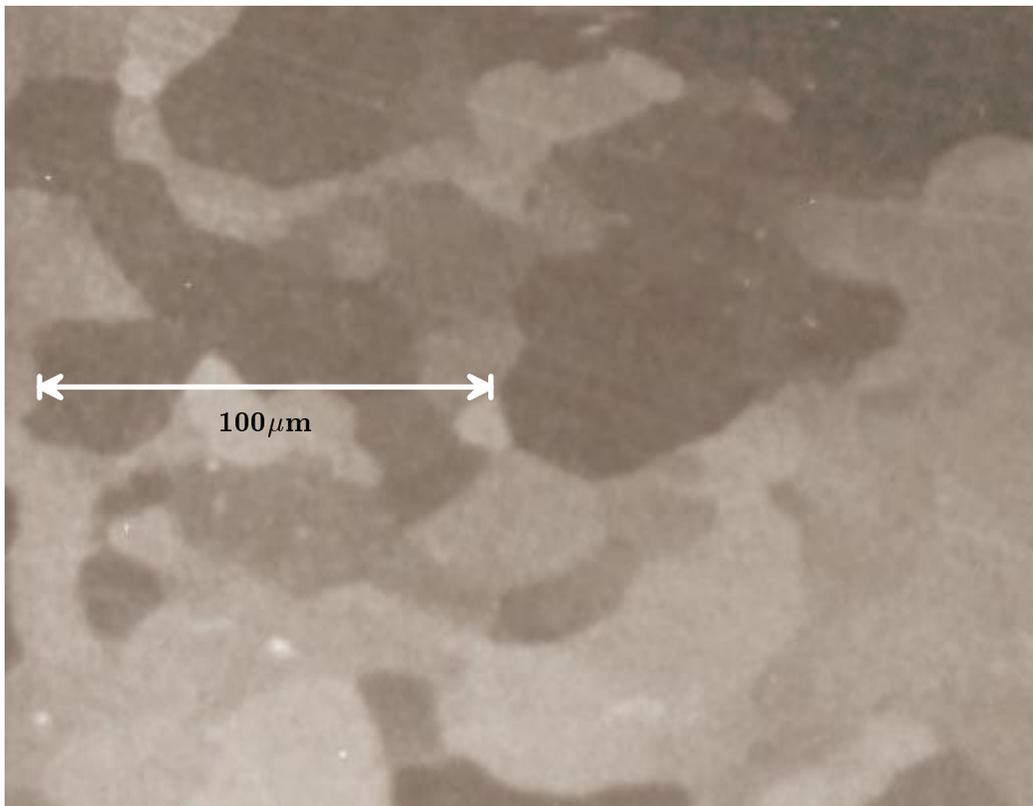


Abb. 3.1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme von HOPG. Laboratorium für Elektronenmikroskopie Karlsruhe, Elektronenenergie $5kV$, Einfallswinkel 30°

Material und wird nach einem Verfahren von Moore [7] hergestellt. Die einzelnen Kristallite haben an der Oberfläche eine Ausdehnung von einigen μm bis eini-

gen zehn μm , wie aus einer Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (s. Abb. 3.1) ersichtlich ist. Innerhalb dieser Kristallite liegt die typische hexagonale Kristallstruktur des Graphit vor, bestehend aus übereinandergestapelten Graphenschichten, die ihrerseits aus aneinanderliegenden Sechsringen aufgebaut sind (s. Abb. 3.2). In einer Graphenschicht sind die Kohlenstoffatome über drei sp^2 -Orbitale

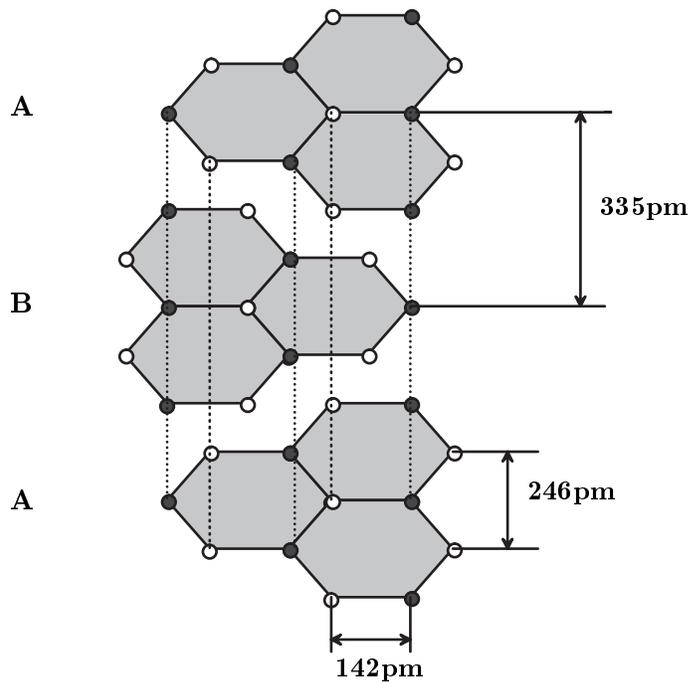


Abb. 3.2: Hexagonale Kristallstruktur des Graphits. Die Stapelfolge der Graphenschichten ist ABAB. Die B-Schicht ist gegen die A-Schicht um eine Bindungslänge (142pm) verschoben.

an ihre drei nächsten Nachbarn in einem Abstand von 142pm gebunden. Das vierte p-Elektron ist in einem π -System, das parallel zur Schicht ausgedehnt ist, vollständig delokalisiert. Die Schichten sind über schwache van der Waals-Kräfte aneinander gebunden, ihr Abstand beträgt 335pm . Aufgrund der sehr unterschiedlichen Bindungseigenschaften parallel und senkrecht zu den Schichten sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Graphit stark anisotrop. Die c-Richtung des Kristallgitters steht senkrecht zu den Schichten und ist zwischen den einzelnen Kristalliten um einige zehntel Grad verkippt. Ebenso sind die Kristallite in der Ebene senkrecht zur c-Richtung gegeneinander verdreht.

Damit erklärt sich das in Abbildung 3.1 beobachtete Fleckenmuster.

Graphit ist ein Halbmetall mit einem Überlapp zwischen Valenz- und Leitungsband von $\leq 0.04eV$ [7]. Das Valenzband bestehend aus π - und σ -Unterband ist breit und dehnt sich etwa von $4.5 - 35eV$ [52] aus. Die Valenzband-Oberkante, die bei Graphit etwa der Fermi-Kante entspricht, liegt bei $4.7eV$ [52]. Die im UHV gemessene Austrittsarbeit von HOPG, der an Luft gespalten wurde, beträgt $\phi \approx 4.6eV$, bei Präparation (Spalten) im UHV liegt sie bei $\phi = 5.0eV$ [55]. Es gibt allerdings Unterschiede in der Qualität des HOPG. Der Einfachheit halber wird im folgenden von einer Austrittsarbeit von $4.7eV$ ausgegangen. Oberhalb des Fermi-Niveaus dehnt sich das unbesetzte Leitungsband bestehend aus π^* und σ^* aus [53, 54].

3.2 Präparation und Charakterisierung

3.2.1 Präparation

Die Präparation von HOPG gestaltet sich sehr einfach. Der Kristall wird entlang der Graphenschichten gespalten, indem mit einem Klebeband die obersten Schichten abgezogen werden. Dadurch entstehen atomar glatte Terrassen mit Ausdehnungen von einigen Mikrometern, die durch eine Monolage hohe Stufenkanten getrennt sind [12]. Die so an Luft präparierte HOPG-Probe wird in einen Molybdän-Probenhalter (vgl. Abb. 2.7) eingebaut und dann am Manipulator in der mit Stickstoff belüfteten Streukammer befestigt. Die Streukammer wird anschließend wieder verschlossen, evakuiert und durch Ausheizen in einen UHV-Druckbereich von $4 \times 10^{-10} mbar$ gebracht. Die HOPG-Oberfläche ist zwar chemisch inert, dennoch ist durch diese sehr umständliche Vorgehensweise (ein UHV-Transfersystem befindet sich derzeit im Aufbau) eine Adsorbatbedeckung der Oberfläche nicht zu vermeiden. Deshalb wird der HOPG vor den Streuexperimenten durch eine Elektronenstoßheizung, die sich am Manipulator befindet (vgl. Abs. 2.3.3 und Abb. 2.7) kurzfristig (einige Sekunden) auf über $1200^\circ C$ hochgeheizt. Dieses Verfahren der Oberflächennachbehandlung hat sich in der Vergangenheit des Experimentes [1, 8, 9] als adäquat herausgestellt. Dabei zeigte sich, daß die Geschwindigkeitsverteilungen gestreuter Fulleren-Ionen ein sehr empfindlicher Indikator für adsorbatbedeckte Oberflächen sind. Fulleren-Ionen, die an Adsorbat gestreut werden, sind im Mittel deutlich langsamer als solche, die an sauberem Graphit gestreut werden.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß früher die Apparatur statt mit einer Turbomolekularpumpe am Flugrohr (vgl. Abb. 2.1) mit zwei Öldiffusionspumpen betrieben wurde und der Druck in der Streukammer im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-8} mbar lag [1]. Dadurch wurden nachbehandelte Oberflächen innerhalb einiger 100s vermutlich mit Kohlenwasserstoffen des Pumpöls wieder bedeckt. Nach Ersetzen der Öldiffusionspumpen und Verbesserung des Vakuumsystems sind bei den entsprechenden Streuexperimenten mit Oberflächen, die über einen Tag hinweg nicht mehr hitzebehandelt wurden, keine Beeinträchtigungen durch Adsorbate mehr festgestellt worden. Dies deutet darauf hin, daß keine oder nur sehr geringe Adsorbatbedeckung über einen ganzen Tag hinweg erfolgt.

3.2.2 LEED und Augerelektronenspektroskopie

Mit Hilfe der zwei Standarduntersuchungsmethoden von Oberflächen LEED (*low energy electron diffraction*) und Augerelektronen-Spektroskopie, die in einem Aufbau (ErLEED von VSI) realisiert sind, wurde die Oberflächenstruktur bzw. die chemische Zusammensetzung der Oberflächenregion des Graphit analysiert. Niederenergetische Elektronen ($E = 0.1 - 10 \text{ keV}$) proben die Oberflächenregion, da ihre Eindringtiefe im Bereich von ≈ 10 Monolagen [10] liegt. LEED eignet sich besonders zur Bestimmung der Oberflächenstruktur von einkristallinen Oberflächen, scheitert jedoch bei polykristallinem Material, dessen Kristallite kleiner als der Elektronenstrahldurchmesser sind. Bei HOPG überlagern sich die LEED-Reflexe der einzelnen gegeneinander verdrehten Kristallite und es entsteht ein diffuses Beugungsbild, anhand dessen die Oberflächenstruktur nicht analysiert werden kann.

Bei der chemischen Analyse der Oberflächenregion mittels Augerelektronen-Spektroskopie wird der Auger-Prozeß in Atomen ausgenutzt: Auf die Oberflächen einfallende Elektronen schlagen Elektronen aus kernnahen Orbitalen (z.B. K-Schale) der Oberflächenatome heraus. Die entstandene Lücke wird intern durch ein Elektron aus einem Orbital mit höherer Quantenzahl (z.B. L) geschlossen und die überschüssige Energie wird durch Emission eines weiteren Elektrons (L-Orbital) in kinetische Energie umgewandelt. Da drei Hüllenelektronen für einen Auger-Prozeß notwendig sind, können Wasserstoff und Helium nicht nachgewiesen werden. Die Energie der emittierten Auger-Elektronen ist charakteristisch für jedes chemische Element und ergibt sich aus den Energiedifferenzen kernnaher

Orbitale. Sie ist daher unabhängig von der kinetischen Energie des einfallenden Elektronenstrahls. Die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen ist schwieriger und hängt u.a. vom Ionisationsquerschnitt ab [10].

Zur Identifikation der chemischen Zusammensetzung und deren Änderung bei Nachbehandlung der HOPG-Oberfläche wurden verschiedene Augerelektronenspektren aufgezeichnet. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Neben dem für Kohlenstoff charakteristischen Signal bei 273eV , was einem KLL-

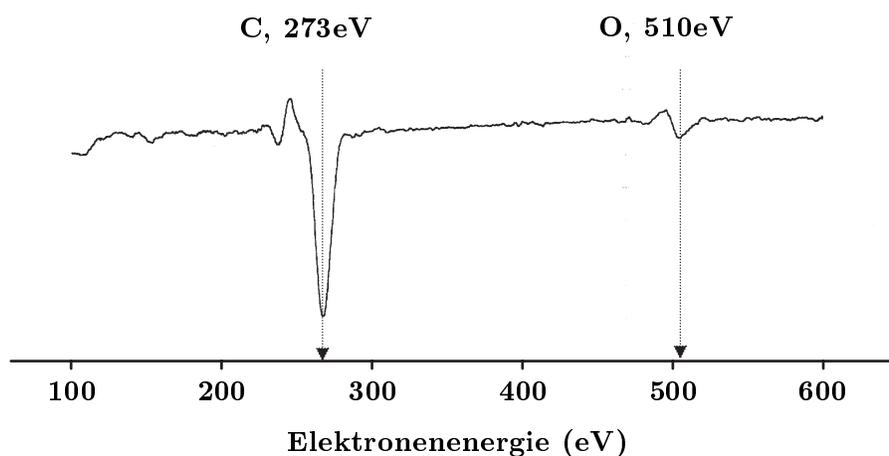


Abb. 3.3: Augerelektronenspektrum von HOPG: Die Oberfläche wurde nachbehandelt (850°C). (Druck: $2 \times 10^{-9}\text{mbar}$, Elektronenstrahlenergie: 2500eV , Stromstärke: $53.5\mu\text{A}$)

Übergang entspricht [11], wurde ein Signal bei 510eV beobachtet, welches einem KLL-Übergang von Sauerstoff [11] zugeordnet werden kann. Außer diesen beiden starken Übergängen sind im Bereich zwischen 100eV und 2000eV Elektronenenergie keine weiteren Signale erkennbar. Durch Tempern des HOPG im UHV bei bis zu 1400°C konnte der Sauerstoff nicht entfernt werden. Offensichtlich gibt es stärker gebundenen Sauerstoff in der Oberflächenregion. Da beim Herstellungsprozeß von HOPG eigentlich kein Sauerstoff verwendet wird (Ausgangsstoffe sind Methan, Ethylen oder Acetylen), muß dieser Sauerstoff entweder als Verunreinigung im Herstellungsprozeß oder nachträglich bei der Lagerung des HOPG an Atmosphäre eingebracht worden sein. Eine sehr grobe Abschätzung des relativen Sauerstoffanteils ohne Berücksichtigung des unterschiedlichen Ionisationswirkungsquerschnitts von Sauerstoff und Kohlenstoff kann anhand der

Signalhöhen, gemessen von Spitze zu Spitze, vorgenommen werden. In der Oberflächenregion ergibt sie einen Anteil von $\approx 10\%$ Sauerstoff und $\approx 90\%$ Kohlenstoff.

3.2.3 Rastertunnelmikroskopie (RTM)

Die verwendeten Graphit-Oberflächen wurden mit einem RTM (Firma ECS, Cambridge, England) an Luft untersucht und die Unterschiede zwischen frisch präparierten und getemperten HOPG-Proben studiert. Durch die RTM erhält man Informationen über die lokale Struktur von Oberflächen, insbesondere ist es möglich, die Anzahl und die Tiefe natürlicher oder durch Ionenbeschuß entstandener Defekte an der Oberfläche zu bestimmen. Die Anzahl der natürlichen Defekte einer frisch präparierten HOPG-Oberfläche ist etwa $1/\mu\text{m}^2$ (vgl. Abb. 3.4(a)). Die RTM ist direkt an der Oberfläche wesentlich empfindlicher als die Augerelektronen-Spektroskopie, da bei der RTM chemisch gebundener Sauerstoff als Defekt in der Graphitstruktur zu beobachten wäre. Deshalb kann ausgeschlossen werden, daß die Sauerstoffkonzentration an den Oberflächen der Terrassen, an welchen hauptsächlich gestreut wird, tatsächlich 10% beträgt. Sie muß deutlich kleiner ($\ll 1\%$) sein. Es ist daher nur eine geringe Beeinflussung der elektronischen und mechanischen Eigenschaften der Oberfläche zu erwarten. Die Defekte können unter Sauerstoff-Atmosphäre und bei Temperaturen um 630°C zu größeren Löchern in der Oberfläche geätzt werden, wodurch eine Tiefenbestimmung möglich ist [12]. Die Tiefe der Löcher ist durch die Tiefe der Defekte bestimmt, da die erste unbeschädigte Graphenschicht nicht durch den Sauerstoff angegriffen wird.

Durch Tempern der Graphit-Probe bei bis zu 1400°C im UHV (Streukammer) und auch im Hochvakuum (Präparationskammer) steigt die Dichte der Defekte auf etwa $150/\mu\text{m}^2$ (vgl. Abb. 3.4(b)) an. Diese Defekte sind im Durchschnitt eine Monolage tief und ihre Dichte nimmt durch erneutes Heizen nicht zu. Die Ursache dieser Temperatur-induzierten Defekte ist noch unklar [13]. Bei einer grob geschätzten Ausdehnung der Defekte von 50\AA im Durchmesser machen sie ungefähr 0.25% der Oberfläche aus. Deshalb ist auch von diesen Defekten kein signifikanter Einfluß auf die Streuexperimente zu erwarten. Legt man die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen und Winkelverteilungen bei der Streuung von C_{60}^+ unter $\theta_{in} = 75^\circ$ (vgl. Kap. 4) zugrunde, so konnte über mehrere Tage

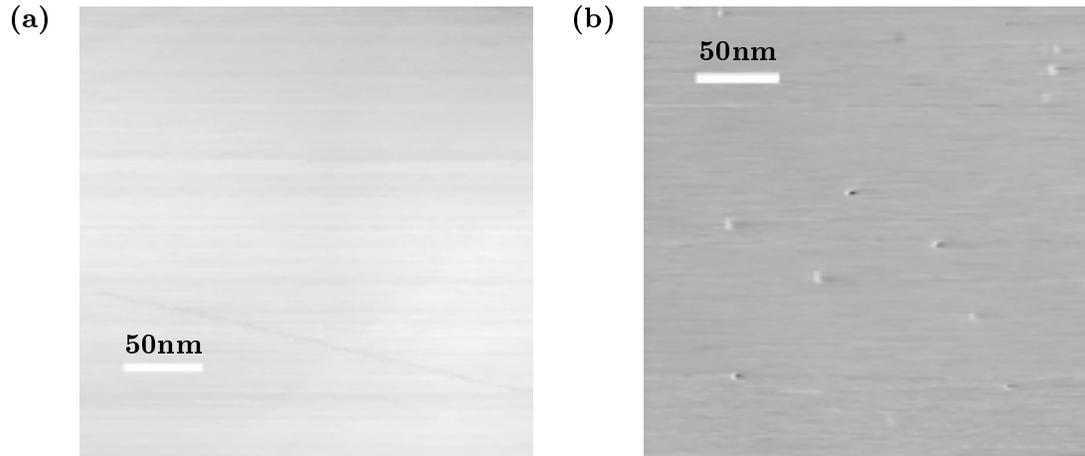


Abb. 3.4: Luft-RTM-Aufnahmen von HOPG, RTM-Parameter: 3000\AA^2 , $U_T = 50\text{mV}$, $I_T = 1.00\text{nA}$ (a) Frisch abgezogener un behandelter Graphit, (b) Hitzebehandlung (einige Sekunden auf 1400°C unter Hochvakuum). Es entstehen Hügel mit einer Höhe von $0.5 - 0.7\text{nm}$.

hinweg kein Einfluß der Defekte, die durch Tempern oder möglicherweise durch Ionenbeschuß entstanden sind, beobachtet werden.

4 Streuung von He^+ , Xe^+ und C_{60}^+ an HOPG

In diesem Kapitel werden Experimente vorgestellt, die bei hyperthermischen Kollisionsenergien und streifenden (großen) Einfallswinkeln durchgeführt wurden, bei denen also die Trajektorien der einfallenden Ionen sehr dicht an der Oberfläche entlang verlaufen. Ziel dieser Experimente war es, die Kinematik der Streuprozesse großer polyatomarer Molekülonen an Graphit zu verstehen. Wie sich gezeigt hat, eignen sich flache bzw. streifende Einfallswinkel sehr gut für diese Untersuchungen, da die zurückgestreute Intensität hoch ist und unter diesen Bedingungen auftretende schnelle Neutralteilchen effizient nachgewiesen werden können. Es ist also möglich sämtliche auftretenden Ladungszustände zu untersuchen.

Die Experimente wurden zunächst für das polyatomare und in guter Näherung kugelsymmetrische Ion C_{60}^+ durchgeführt. Für die gemessenen Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen gab es zu Beginn der Arbeit noch keine geeigneten Erklärungsmodelle, deshalb war es naheliegend sie mit denjenigen von kleinen, ebenfalls kugelsymmetrischen atomaren Projektilen (He^+ und Xe^+) zu vergleichen. Diese Systeme sind zum Teil sehr intensiv untersucht worden und es gibt bereits ausgearbeitete Theorien zur qualitativen und quantitativen Beschreibung der jeweiligen kinematischen und elektronischen Oberflächen-Streuphänomene. Nebenbei war auch mit den atomaren Projektilen eine Überprüfung der Apparatur auf korrekte Funktionsweise möglich. Im Verlaufe der experimentellen Arbeiten wurde eine Zusammenarbeit mit einer Theoriegruppe um *Roger Webb* (*University of Surrey in Guildford, GB*) reaktiviert, in deren Rahmen Molekulardynamik-Simulationen für einen Teil (Xe^+ und C_{60}^+) der untersuchten Systeme durchgeführt wurden. Durch diese Unterstützung ist es gelungen das komplexe Streusystem C_{60} -Graphit weitestgehend qualitativ und quantitativ zu interpretieren.

Im folgenden werden die experimentellen Resultate für He^+ , Xe^+ und C_{60}^+ nacheinander vorgestellt und diskutiert. Die o.g. Projektile wurden bis auf wenige Ausnahmen bei einem Einfallswinkel θ_{in} von 75° zur Oberflächennormalen an Graphit (HOPG) gestreut.

4.1 Helium

Die He^+ -Streuung ist eine Standardmethode in der Ionenstreu-spektroskopie (ISS) und wird zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften [16, 17, 18, 19], der Bedeckung [20], der chemischen Zusammensetzung und der Struktur von Oberflächen [21] und Festkörperschichten verwendet. Die Dynamik und Kinematik der Streuung kann im betrachteten Kollisionsenergiebereich von $200 - 2000 eV$ mit der klassischen Streutheorie beschrieben werden [22], die schon seit längerem erfolgreich für diese Art von Atom-Oberflächen-Streuproblemen angewendet wird [23, 24, 25, 26]. Neben der Kollisionsenergie ist ein abstoßendes, zentral-symmetrisches und konservatives Wechselwirkungspotential Voraussetzung für die Modellierung der Streuung als einzelne elastische Binärstöße (*binary elastic collision model*, BCM) zwischen Projektilatom und Festkörperatom. Als Potential verwendet man z.B. Coulomb-Potentiale (Rutherford-Streuung) und abgeschirmte Coulomb-Potentiale. Aus der Theorie lassen sich Beziehungen zwischen verschiedenen physikalischen Größen ableiten, mit denen die experimentellen Daten verglichen werden können. Dies wird in den Abschnitten 4.1.2 bis 4.1.3 an Beispielen gezeigt.

4.1.1 Ladungszustand

Helium wurde bei Kollisionsenergie von $200 - 2000 eV$ an HOPG gestreut. Die Streuprodukte wurden ohne Nachbeschleunigung detektiert und waren zum überwiegenden Teil neutral. Durch Differenzmessungen (vgl. Abs. A.1) bei repräsentativen Streuwinkeln konnte für den Anteil der Ionen ($Ionen / (Neutrale + Ionen)$) eine obere Grenze angegeben werden, die mit 5% durch den statistischen Fehler beim Teilchennachweis bestimmt ist. Nachbeschleunigen ist zwar eine empfindlichere Methode für den Nachweis von Ionen, eine Anwendung war jedoch nicht möglich, da die Flugzeit des He^+ bis zum MCP-Detektor sehr kurz ist ($< 500 ns$) und der Hochspannungspuls für die Beschleunigung, der als Störsignal im Flugzeitspektrum des TOF2 erscheint, mit dem Signal des nachbeschleunigten ionischen Helium überlappt.

Die hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit für das System $He^+ / HOPG$ wird aufgrund der hohen Ionisationsenergie von Helium $\approx 24.6 eV$ [27] und des Eindringens in den Festkörper (s.u. und [19]) auch erwartet.

4.1.2 Winkelverteilung

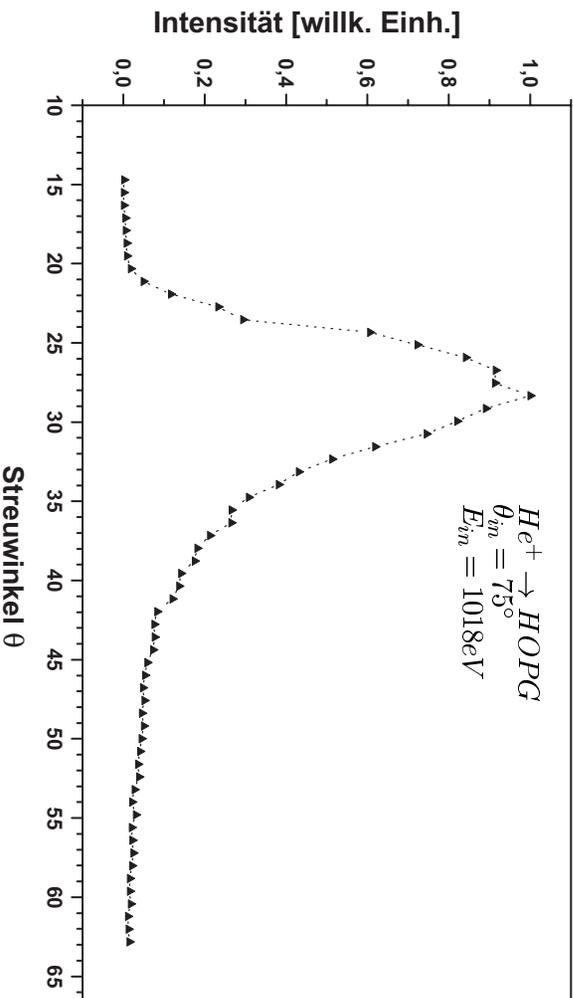


Abb. 4.1: Winkelverteilung von He^+ bei $\theta_{in} = 75^\circ$ und $E_{in} = 1018eV$ (Halbwertsbreite $\approx 11^\circ$).

In Abbildung 4.1 ist eine typische Winkelverteilung für Helium bei einer Kollisionenergie von $1018eV$ dargestellt. Jeder Datenpunkt der Verteilung entspricht dem Integral über die Ankunftszeitverteilung des Heliums bei einem Streuwinkel. Die Anzahl der Datenaufnahmezyklen war jeweils 20.000. Die Winkelverteilungen wurden nicht um die unterschiedliche Nachweiseffizienz der MCPs bei verschiedenen kinetischen Energien korrigiert, was aber für die folgende Argumentation nicht relevant ist. Das Berücksichtigen der Korrektur würde zu einer weiteren Verbreiterung der $\approx 11^\circ$ breiten Verteilung ($E_{in} = 1018eV$) führen, da die unter hohem Streuwinkel gestreuten Teilchen eine geringere kinetische Energie besitzen (s. Gl. 4.1 und Abs. A.2).

Qualitativ kann dieses Verhalten mit der klassischen Streutheorie verstanden werden, wenn man z.B. ein abstoßendes Coulomb-Potential ($V(r) = z_T z_P e^2 / (4\pi \epsilon_0 r)$) für die Wechselwirkung annimmt. In Abbildung 4.2 sind für ein ruhendes Kohlenstoffatom und ein bewegtes Heliumatom für $E_{in} = 1018eV$ (entsprechend $763.5eV$ im Schwerpunktssystem) auf der linken Seite die Trajektorien des Projektils im Schwerpunktssystem für einen parallel einfallenden Ionenstrahl abge-

bildet. Man erkennt einen Bereich hinter dem Kohlenstoffatom, der nicht von

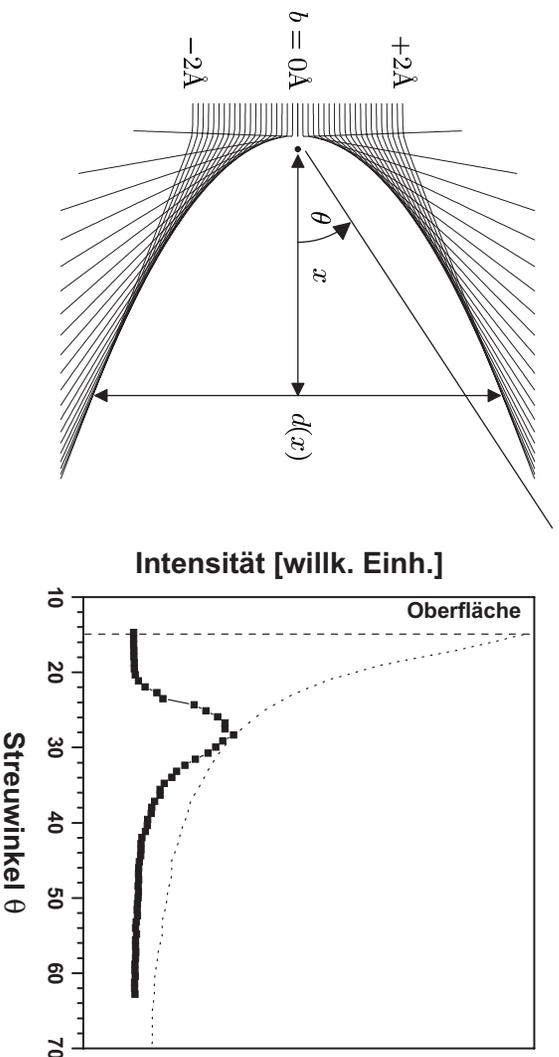


Abb. 4.2: Linke Seite: Trajektorien von Helium bei parallel einfallendem Strahl. Rechte Seite: Vergleich zwischen berechneter und gemessener (■) Streuintensität, weitere Erklärungen siehe Text.

Trajektorien erreicht wird. Er ist abgeschattet und wird *shadow cone* genannt [22]. Die Trajektorien werden am Rand dieses *shadow cone* gebündelt. Damit erklärt sich auch die berechnete Intensitätsverteilung (rechte Seite, gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Streuwinkels. Sie nimmt zu kleinen Streuwinkeln hin zunächst stark zu. Im Vergleich dazu ist auch die gemessene Winkelverteilung aufgetragen. Diese unterscheidet sich sowohl bei kleinen als auch bei großen Streuwinkeln von der Rechnung. Die geringer gemessene Intensität bei großen Winkeln läßt sich, wie oben erwähnt, durch die schlechtere Nachweiseffizienz des Detektors für langsamere Teilchen erklären. Die Abweichung bei kleinen Streuwinkeln ist das Resultat von Mehrfach-Stößen. Vergleicht man die Winkelverteilungen bei verschiedenen Kollisionsenergien (s. Abb. 4.3), so erkennt man, daß der Streuwinkel bei dem die Streuintensität auf Null zurückgeht (Grenzwinkel, s. Pfeile in Abb. 4.3) mit zunehmender Energie abnimmt. Er ist stets größer als 15° . Für Streuwinkel kleiner als 15° verlaufen die Trajektorien der gestreuten Ionen im Festkörper. Dieser Grenzwinkel und seine Abnahme mit zunehmender

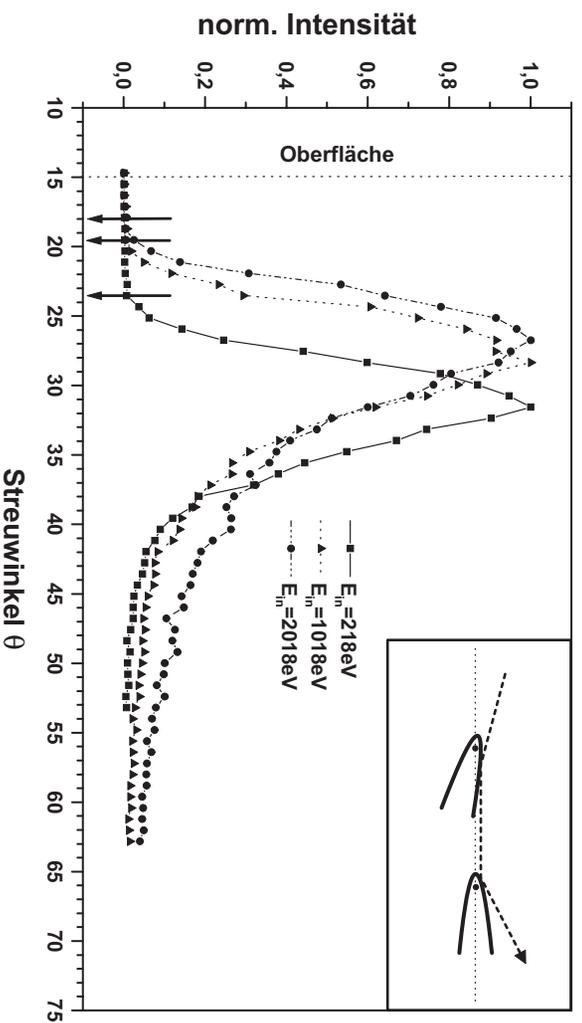


Abb. 4.3: Winkelverteilungen von Helium bei $\theta_{in} = 75^\circ$ und verschiedenen Kollisionsenergien. Sowohl das Maximum der Verteilungen als auch der Grenzwinkel bei dem die Intensität auf Null abfällt, nimmt mit zunehmender Energie ab.

Kollisionsenergie lassen sich ebenfalls mit dem *shadow cone*-Konzept erklären: Ionen, deren Trajektorien nach dem ersten Stoß parallel zur Oberfläche verlaufen würden, werden durch den *shadow cone* eines weiteren Oberflächenatoms umgelenkt (siehe Einschub in Abb. 4.3). Der Durchmesser des *shadow cone* an einer gegebenen Stelle x hinter dem Festkörperatom (s. Abb. 4.2) hängt von der Kollisionsenergie ab. Für kleine Streuwinkel und hohe Energien ist $d(x) \propto \sqrt{x/E_{in}}$ und demnach umso kleiner je höher die Energie ist, weshalb der Grenzwinkel abnimmt.

4.1.3 Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Streuwinkel

Eine weitere experimentell zugängliche Größe ist die kinetische Energie der Helium-Atome in Abhängigkeit ihres Streuwinkels. Die Geschwindigkeit oder kinetische Energie der gestreuten Atome erhält man durch eine Jacobi-Transforma-

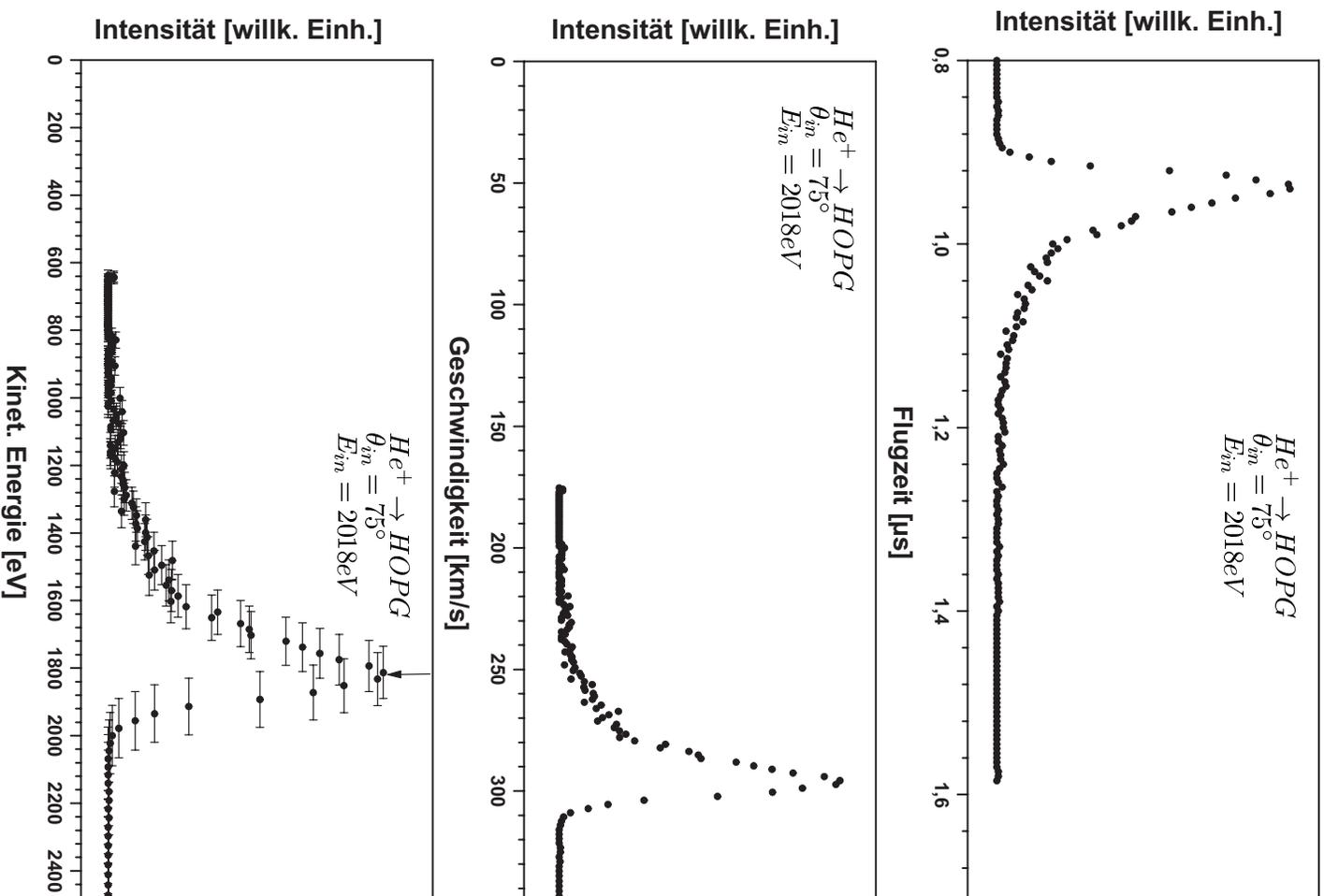


Abb. 4.4: Umrechnung von Flugzeitverteilung in Geschwindigkeits- und Energieverteilung. Der Pfeil deutet das Maximum der Verteilung der gestreuten He an.

mation der Ankunftszeit- oder Flugzeitverteilung in eine Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung (vgl. Abs. A.5.2). Es ist zu berücksichtigen, daß der Nachweis ohne Nachbeschleunigen flußempfindlich ist. Der Transformationsvorgang ist exemplarisch an einer Flugzeitverteilung von Helium bei $E_{in} = 2018eV$ und $\theta = 26.7^\circ$ in Abbildung 4.4 durchgeführt. Repräsentativ sind in der Energieverteilung bei einigen Punkten die Fehlerbalken in der Energie eingetragen. Die Fehler in der Intensität sind gering und deshalb nicht eingetragen. Allerdings gibt es systematische Fehler, da die geschwindigkeitsabhängige Nachweiseffizienz des Detektors nicht berücksichtigt wurde. Trägt man die kinetische Energie E_{out} des Maximums der Verteilung (s. Pfeil in Abb. 4.4) gegen den Streuwinkel auf, so kann man diese mit der, aus der Theorie von Binärstößen unter Annahme von Energie- und Impulserhaltung abgeleiteten Beziehung [22],

$$E_{out} = E_{in} \left(\frac{\cos(\theta) \pm \sqrt{A^2 - \sin^2(\theta)}}{1 + A} \right)^2 \quad (4.1)$$

vergleichen. $A = m_T/m_P$ ist das Verhältnis zwischen Masse des gestoßenen Atoms m_T und Projektilmasse m_P . Falls das Projektil schwerer als das gestoßene Atom ist, müssen beide Vorzeichen berücksichtigt werden und es gibt einen maximalen Streuwinkel $\theta_{lim} = \arcsin(A)$, der durch einen Binärstoß (Einfachstreuung) erreicht werden kann. Größere Streuwinkel sind bei Einfachstreuung verboten.

In Abbildung 4.5 sind für eine Kollisionsenergie von $E_{in} = 2018eV$ sowohl die berechneten als auch die experimentell ermittelten Werte der kinetischen Energie der gestreuten Heliumatome in Abhängigkeit vom Streuwinkel exemplarisch aufgetragen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (vgl. Fehlerbalken in Abb. 4.5) findet man eine gute Übereinstimmung der Meßdaten mit den Vorhersagen der Theorie, eine Unterscheidung zwischen Gold-, Silizium- und Graphit-Oberflächen ist prinzipiell möglich.

Weitere Abweichungen von den theoretischen Vorhersagen können auftreten:

- Wenn die Projektile zwei oder mehr Binärstöße mit Festkörperatomen durchführen, bevor sie zurückgestreut werden, erleiden sie insgesamt einen anderen Energieverlust als durch Gleichung 4.1 gegeben. Der Anteil von zwei sukzessiven Binärstößen mit einer Ablenkung ϕ bzw. ϕ' , die zum gleichen Streuwinkel $\phi + \phi'$ führen wie ein einzelner Binärstoß, kann aus der

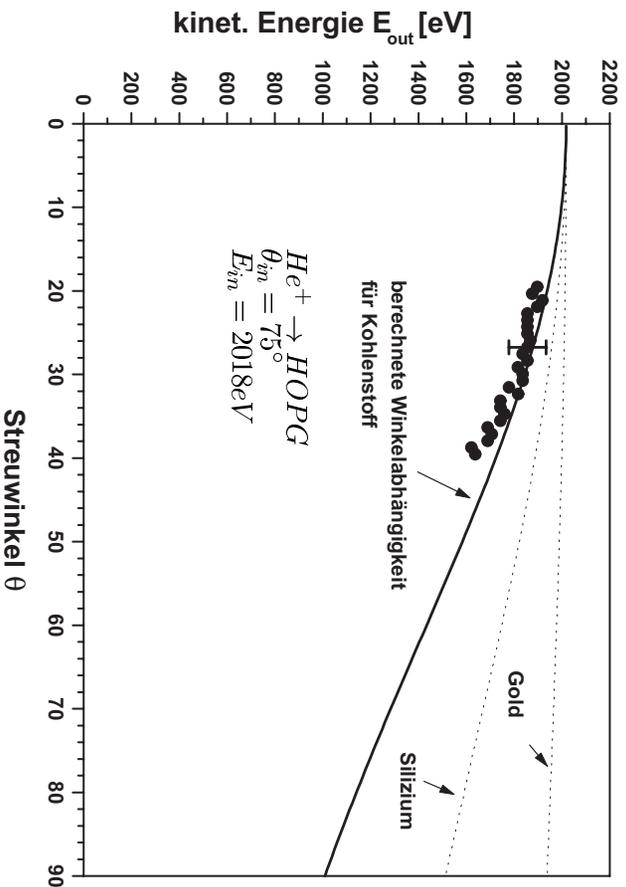


Abb. 4.5: Kinetische Energie der gestreuten Heliumatome in Abhängigkeit des Streuwinkels. Die experimentellen Daten sind mit berechneten verglichen.

Streutheorie abgeschätzt werden [28]:

$$Y_R = \frac{\sigma_D(\phi) \sin(\phi) \sigma_D(\phi') \sin(\phi')}{d^2 \sigma_D(\phi + \phi') \sin(\phi + \phi')} \quad (4.2)$$

σ_D ist der differentielle Streuquerschnitt und d ist der interatomare Abstand im Festkörper. Nimmt man ein Coulomb-Potential für das Helium-Kohlenstoff-System an, so erhält man als Maximalwert bei einem Streuwinkel von 90° im Laborsystem weniger als 6% Zweifachstreuung. Der Einfluß von Mehrfachstreuung ist daher gering.

- In den durchgeführten Experimenten konnte nicht zwischen Atomen, die direkt an der Oberfläche, und Atomen, die im Festkörper gestreut wurden, unterschieden werden. Da aber Atome, die tiefer in den Festkörper eindringen zunehmend auch inelastische Verluste durch Stöße mit Festkörperelektronen (elektronische Anregung) erleiden, führt dies zu zusätzlichen Abweichungen, die nicht vom Modell elastischer Binärstöße erfaßt sind

[29, 30, 31]. Diese werden in der ISS dadurch vermieden, daß nur die zurückgestreuten Helium-Ionen energieanalysiert werden. Die nachgewiesenen Ionen können nur an der Oberflächenschicht des Festkörpers gestreut worden sein, da die Neutralisationswahrscheinlichkeit des Heliums mit der Eindringtiefe in den Festkörper stark zunimmt.

In den durchgeführten Experimenten sind im wesentlichen diese inelastischen Verluste Ursache für die breite Energieverteilung (vgl. Abb. 4.4) der detektierten Helium-Atome.

Eine weitere Möglichkeit die Gültigkeit des BCM anhand der Gleichung 4.1 für die Helium-Streuung zu untersuchen, besteht in der Analyse der kinetischen Energie der gestreuten Teilchen bei festgehaltenem Streuwinkel. Da nach obiger Formel diese Energie nicht von der jeweiligen Einfalls- und Ausfallswinkelkombination sondern nur vom Streuwinkel abhängt, ist das Verhältnis zwischen kinetischer Energie der gestreuten Teilchen und der Kollisionsenergie konstant. Fixiert man also experimentell den Streuwinkel durch die Position des TOF2 und dreht die Oberfläche (damit ändern sich gleichzeitig Einfalls- und Ausfallswinkel), so sollte sich die gemessene Ankunftszeit und damit die kinetische Energie der gestreuten Teilchen nicht ändern. Tatsächlich liegen die Unterschiede in der Ankunftszeit bei Veränderung des Einfallswinkels von 60° bis 80° unter 0.3%. Demzufolge wird zurückgestreutes Helium in der überwiegenden Zahl der Fälle unbeeinflusst von der jeweiligen Umgebung an einem einzelnen Festkörperatom gestreut.

4.2 Xenon

Als zweites atomares Vergleichssystem wurde die Xenon-Ionenstreuung untersucht. Xenon besitzt eine Masse von $\approx 131amu$, seine Geschwindigkeit ist bei gleicher Kollisionsenergie nahezu um einen Faktor 6 kleiner als die von Helium ($m_{He} = 4amu$). Die kinetische Energie der Relativbewegung im Kohlenstoff-Xenon-Schwerpunktssystem ist ebenfalls geringer.

4.2.1 Ladungszustand und Sputtern

Xenon wurde im Kollisionsenergiebereich von $200 - 2000eV$ gestreut. Ein typisches Flugzeitspektrum aller Streuprodukte ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Die Streuereignisse bei langen Flugzeiten können Xenon-Atomen und diejenige bei

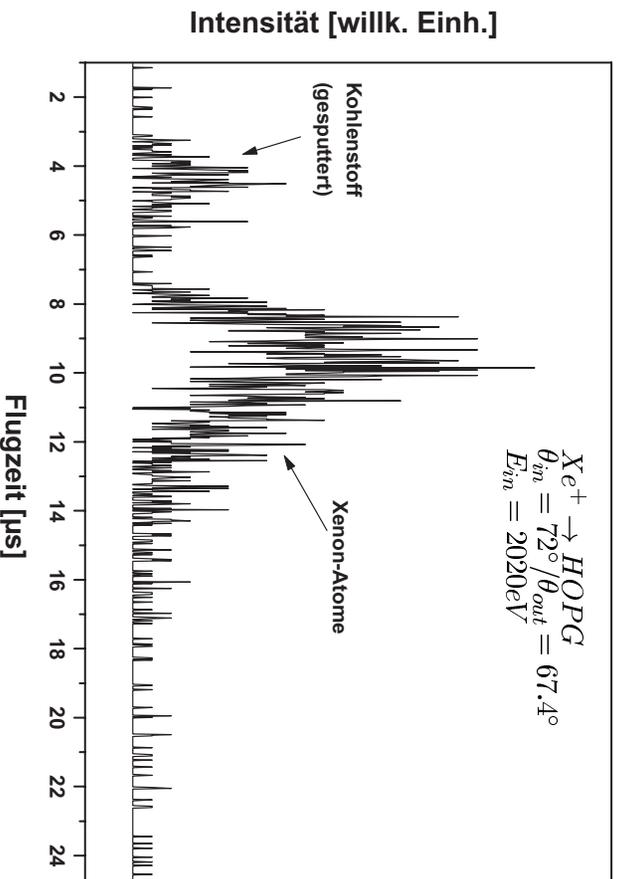


Abb. 4.6: Flugzeitverteilung eines Xenon-Streuexperimentes. Die Streuintensität ist bei der gewählten Streugeometrie im Vergleich zur spekularen Geometrie ($\theta_{in} = \theta_{out} = 72^\circ$) deutlich geringer.

kurzen Flugzeiten gesputtertem Kohlenstoff zugewiesen werden. Im Gegensatz zu Helium (vgl. Abs. 4.1.1) ist das Nachbeschleunigen von Ionen aufgrund der höheren Massen und der damit verbundenen geringeren Geschwindigkeiten von Xenon und Kohlenstoff möglich. Es konnten aber weder Xe^+ - noch Xe^- -Ionen nachgewiesen werden. Dies bedeutet, daß über 99% der gestreuten Xenon-Atome an der Oberfläche neutralisieren. Dagegen konnte neben neutralem auch anionischer Kohlenstoff (C^- , C_2^-) detektiert werden. Die gesputterten Teilchen besitzen nicht nur eine andere Ankunftszeitverteilung (höhere Geschwindigkeit) sondern auch eine deutlich unterschiedliche Winkelverteilung (s. Abb. 4.7), so daß sehr gut zwischen dem gesputterten Kohlenstoff und den, im folgenden interessierenden, gestreuten Xenon-Atomen unterschieden werden kann.

4.2.2 Winkel- und Energieverteilung

Eine typische Winkelverteilung von gestreutem Xenon ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Verteilung ist im Vergleich zur Helium-Streuung mit einer Halbwertsbreite von etwa 5° schmal und sehr symmetrisch. Eine Entfaltung der Winkelverteilung von der Akzeptanz des TOF2 (vgl. Anhang A.4.2.4) würde eine etwas schmalere Verteilung liefern, die dann vergleichbar mit der Einfallswinkelverteilung

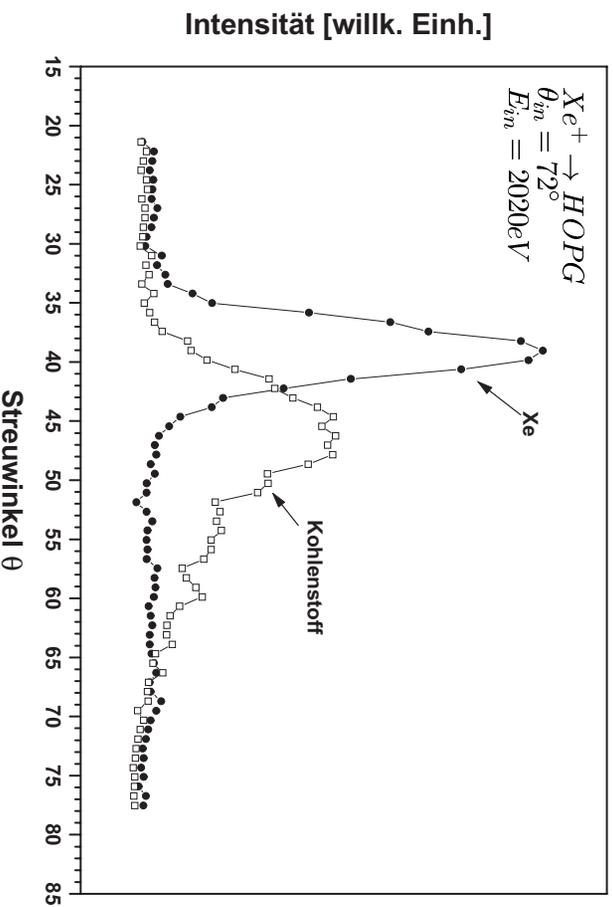


Abb. 4.7: Winkelverteilungen des gestreuten Xenons und des gesputterten Kohlenstoffs (Neutrale und Ionen).

lung des Primärstrahls ist. Demzufolge tritt keine wesentliche Verbreiterung der Verteilung durch den Oberflächenstoß des Xenons auf. In der Winkelverteilung ist ebenfalls die geschwindigkeitsabhängige Nachweiseffizienz der MCP für die gestreuten Xenon-Atome nicht berücksichtigt (vgl. Anhang A.2). Die Auswirkungen einer Korrektur um die Nachweiseffizienz werden im folgenden zunächst an den Energieverteilungen und dann an den Winkelverteilungen demonstriert. In Abbildung 4.8 ist die unkorrigierte normierte Energieverteilung (o) der gestreuten Xenon-Atome bei einem Einfallswinkel von 75° und einer kinetischen Energie von 2034eV aufgetragen. Der eingestellte Ausfallswinkel liegt im Ma-

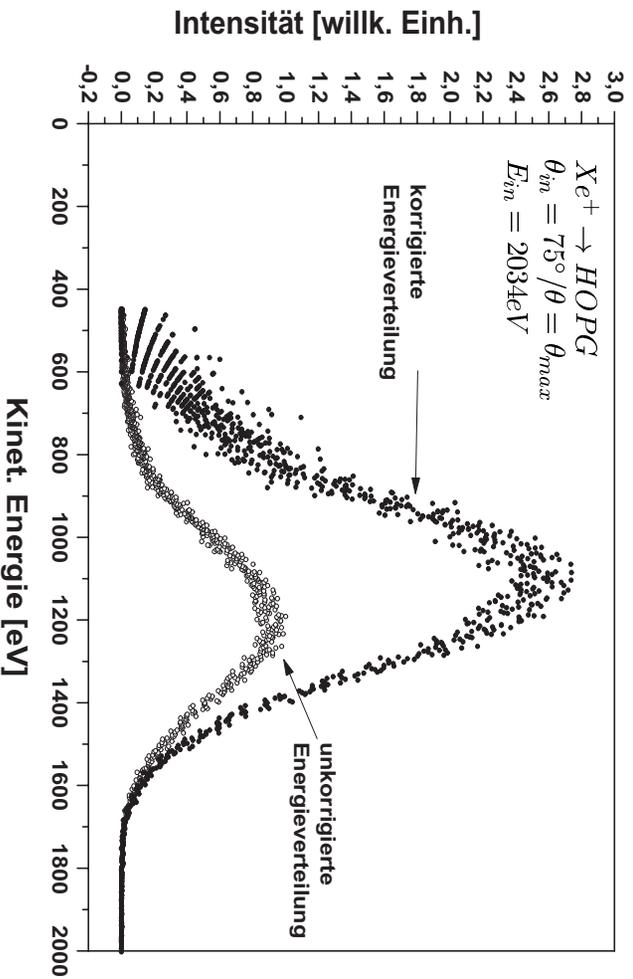


Abb. 4.8: Unkorrigierte normierte (\circ) und korrigierte (\bullet) Energieverteilung des gestreuten Xenons.

ximum der unkorrigierten Winkelverteilung (vgl. Abb. 4.9). Die Energieverteilung ist breit (Halbwertsbreite: $\approx 400\text{eV}$) und leicht asymmetrisch mit einem Ausläufer zu niedrigen Energien. Das Maximum der Verteilung liegt bei etwa 1200eV . Nach Korrektur der Verteilung durch Division mit der Nachweiseffizienzkurve (\bullet) verschiebt sich das Maximum um etwa 120eV zu niedrigeren Energien und die Asymmetrie nimmt zu, da die Intensität bei kleinen kinetischen Energien im Vergleich zu der bei hohen Energien stärker zunimmt. Die Halbwertsbreite der Energieverteilung des Primärstrahls ist etwa 80eV , das Maximum liegt bei 2034eV . D.h. der wahrscheinlichste Energieverlust des gestreuten Xenons unter diesen Bedingungen ist 47% , wobei es große stoßparameterabhängige Unterschiede gibt.

Diese Korrektur wurde bei jedem Streuwinkel für die Flugzeitverteilung bzw. Energieverteilung durchgeführt und anschließend die korrigierten Verteilungen integriert. Dadurch erhält man die korrigierte Winkelverteilung. Diese ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Man erkennt eine deutliche Verschiebung des Maximums der Winkelverteilung um $\approx 1.5^\circ$ in Richtung höherer Streuwinkel. Insgesamt hat also die Korrektur bezüglich der unterschiedlichen Nachweiseffizienz einen signi-

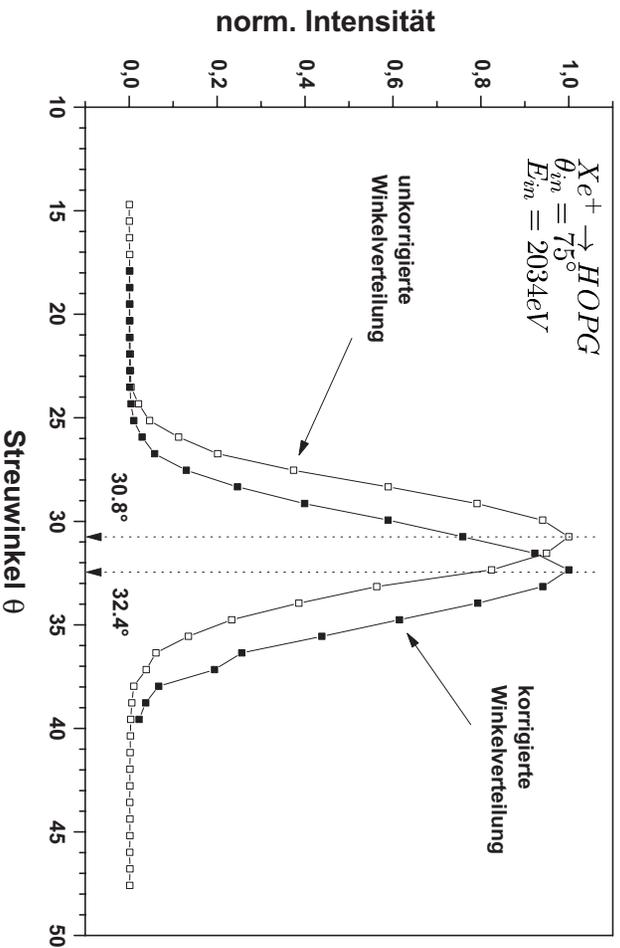


Abb. 4.9: Unkorrigierte (○) und korrigierte (●) Winkelverteilung des gestreuten Xenons normiert auf den jeweiligen Maximalwert.

fiktanten Einfluß auf die Energie- und die Winkelverteilungen des gestreuten Xenons. Betrachtet man die nunmehr korrigierten Winkelverteilungen in Abhängigkeit der Kollisionsenergie, so beobachtet man keine wesentliche Änderung der Breite mit der Energie. Die Verteilungen sind symmetrisch um das Maximum, welches bei etwa 32° liegt (s. Abb. 4.10).

Schließlich wurden noch die Winkelverteilungen bei $E_{in} \approx 2000 eV$ und unterschiedlichen Einfallswinkeln untersucht. Bei Änderung von θ_{in} zwischen 70° und 80° bleiben die Winkelverteilungen schmal und deren Maxima liegen ungefähr in der spekularen Richtung. Die Intensitäten nehmen aber stark mit abnehmendem Einfallswinkel ab. Für $\theta_{in} < 70^\circ$ wird kein gestreutes Xenon mehr beobachtet.

4.2.3 Diskussion

Wie kann dieses Verhalten von Xenon verstanden werden? Das für die Helium-Streuung in diesem Energiebereich adäquate BCM (vgl. Abs. 4.1) scheidet für Xenon, da die Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Um die Streuung atomarer

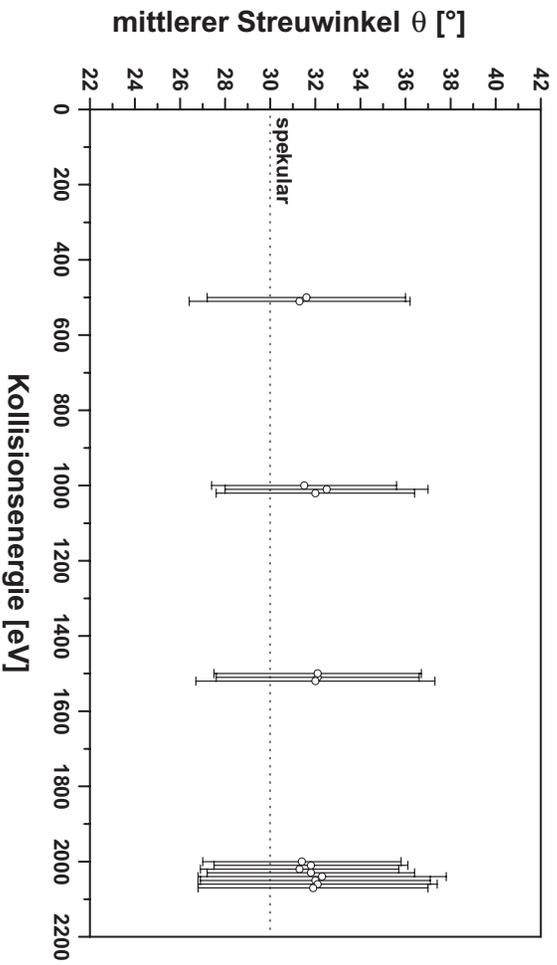


Abb. 4.10: Mittlerer Streuwinkel des gestreuten Xenons bei Kollisionsenergie von $\approx 500eV$, $\approx 1000eV$, $\approx 1500eV$ und $\approx 2000eV$. Die Meßpunkte für eine Kollisionsenergie sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nebeneinander eingetragen. Die Fehlerbalken geben $\pm\sigma$ einer angepaßten Gauß-Kurve an.

Ionen als einzelne Binärstöße zu behandeln, muß die Wechselwirkung der beiden Stoßpartner räumlich auf einen sehr kleinen Bereich konzentriert sein, so daß die (gleichzeitige) Wechselwirkung mit weiteren Teilchen (Gitteratomen) vernachlässigt werden kann. Dies trifft für das System Xenon-Kohlenstoff nicht zu, da bei einer Kollisionsenergie von $2000eV$ (entsprechend $168eV$ im Schwerpunktsystem) und unter Berücksichtigung eines abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkungspotential (ZBL) [37] der minimale Abstand zwischen den kollidierenden Teilchen (1.20\AA) vergleichbar ist mit der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge im Graphit von 1.42\AA (vgl. Abb. 3.2). Das bedeutet, daß bei der Xenon-Streuung die einfallenden Ionen an einem kollektiven Oberflächenpotential und nicht an einzelnen Atomen gestreut werden. Dies ist z.B. auch für *low energy ion scattering* (LEIS) von Xenon an Silizium bekannt [33].

In Abbildung 4.11 sind die Äquipotentiallinien für das kollektive Oberflächenpo-

tential skizziert. Bei einem großen Abstand r von der Oberfläche ist das Poten-

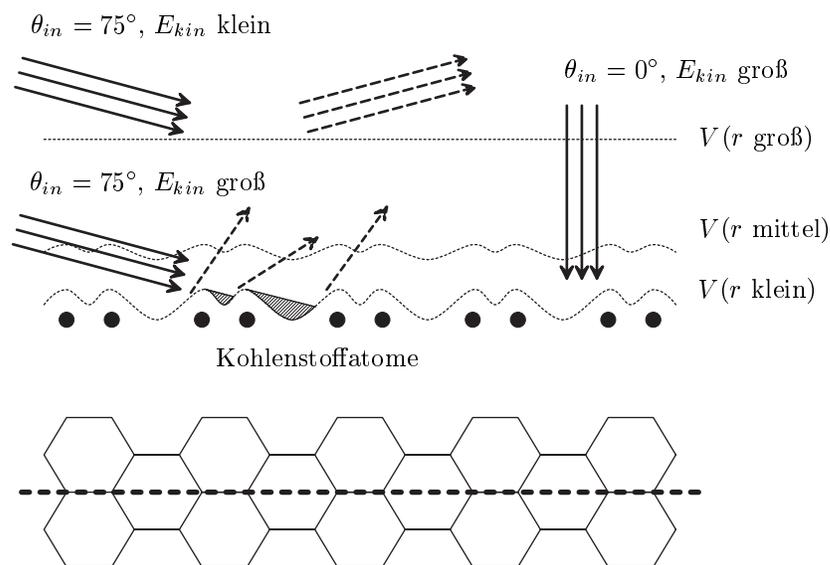


Abb. 4.11: Schematische Darstellung der Xenon-Ionenstreuung an Graphit (siehe Text).

tial klein und wenig korrigiert. Es wirkt deshalb wie ein Spiegel für einfallende Ionen entsprechend geringer kinetischer Energie. Mit abnehmendem Abstand r zur Oberfläche nimmt das Potential zu und wird korrigierter. Xenon-Ionen mit höherer kinetischer Energie dringen zunehmend in diesen korrigierten Bereich des Wechselwirkungspotentials ein und werden deswegen nicht mehr specular reflektiert. Bei flachen Einfallswinkeln tritt eine Abschattung eines Teils der Oberfläche auf (schattierter Bereich) und der effektive Abstand der Kohlenstoffatome innerhalb eines Sechsecks wird geringer (*foreshortening*) [22]. Z.B. folgt für $\theta_{in} = 75^\circ$ 0.735\AA statt 2.84\AA für den größten Abstand im Sechseck. Dies führt dazu, daß die effektive Korrigation der Oberfläche reduziert ist, sehr flache Streuwinkel unterdrückt werden und damit der mittlere Streuwinkel größer als bei spekularer Streuung ist. Mit steiler werdendem Einfallswinkel und konstanter kinetischer Energie können die Ionen tiefer in das Oberflächenpotential eindringen und bevorzugt in der Mitte der Sechsecke die erste Graphen-Schicht durchdringen, da dort das Wechselwirkungspotential am geringsten ist. Dadurch nimmt die zurückgestreute Teilchenintensität ab. Dies entspricht genau den experimentellen

Beobachtungen. Da die Verschiebung des Maximums und die Verbreiterung der Winkelverteilungen mit zunehmender Kollisionsenergie sehr gering ist, können sie mit der gegebenen Winkelauflösung des Experiments im betrachteten Kollisionsenergiebereich von $200 - 2000 eV$ nicht beobachtet werden.

4.2.4 Simulationen

Um die vorangegangenen Überlegungen theoretisch zu untermauern, wurden von *R. Webb* Molekulardynamik-Simulationen der Xenon-Streuung an Graphit durchgeführt. Bei diesen Simulationen werden die Bewegungsgleichungen jedes Atomkerns gleichzeitig numerisch gelöst und die Positionen, Geschwindigkeiten und potentiellen Energien der Atomkerne nach verschiedenen Zeitintervallen berechnet [34, 35]. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Wechselwirkung wird in diesem Computer-Programm durch ein Vielkörperpotential von Brenner [36] modelliert. Es berücksichtigt die Wechselwirkung der Kohlenstoffatome mit ihrer Umgebung und liefert sowohl stabile Graphit- und Diamant-Gitter mit den entsprechenden mechanischen Eigenschaften als auch eine gute Beschreibung der Kohlenstoff-Multimer-Eigenschaften. Die Xenon-Kohlenstoff-Wechselwirkung wird durch ein Zweikörper-Potential (ZBL) [37] von Ziegler und Biersack beschrieben. Dieses empirisch ermittelte, universelle Potential ist rein abstoßend und kann daher z.B. die Bindung und die Dissoziationsenergie des zweiatomigen XeC nicht wiedergeben. Es ist jedoch bekannt, daß dieses Potential bei Kollisionsenergien, bei denen die Wechselwirkung durch die Abstoßung dominiert wird, eine sehr gute Beschreibung liefert. Dies ist im experimentell betrachteten Energiebereich der Fall. Die Simulationen berücksichtigen nur den mechanistischen Aspekt der Streuung, elektronische Freiheitsgrade werden vernachlässigt.

Der in den Simulationen verwendete Festkörper ist ein Graphit-Einkristall, der aus vier Graphen-Schichten mit einer Länge von 300 \AA und einer Breite von 40 \AA besteht. Da die Anzahl der Atome auf etwa 20000 limitiert ist, wurde die Geometrie des Festkörpers rechteckig gewählt, um in der Simulation zu berücksichtigen, daß bei flachen Einfallswinkeln das Xenon sehr lange mit der Oberfläche wechselwirkt. Der Festkörper hat also seine größte Ausdehnung immer in Richtung der Trajektorie. Die anfängliche Temperatur des Mikrokristalls ist $0 K$. Es werden Neumannsche Randbedingungen verwendet und die Simulationen abgebrochen, bevor die durch den Stoß im Mikrokristall deponierte Energie an den Rändern

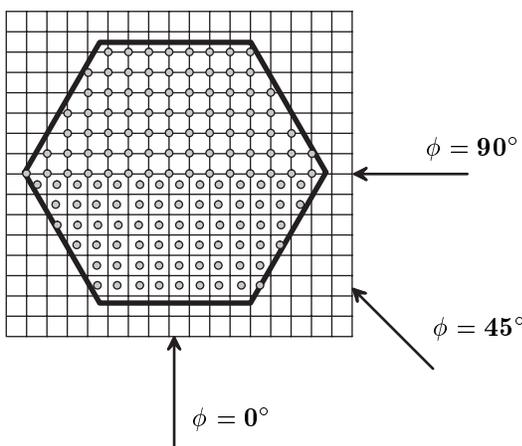


Abb. 4.12: Auftrefforte der Trajektorien im Hexagon (siehe Text).

reflektiert wird. Die Größe des Kristalls und die Geschwindigkeit der Prozesse im Kristall limitieren also die Simulationsdauer. Sie liegt im Bereich von $1ps$ und reicht aus, um die wesentlichen Phänomene, im speziellen das Verhalten des gestreuten Xenons, zu studieren.

Die Simulationen für Xenon wurden für einen Einfallswinkel von 75° und zwei Kollisionsenergien ($1keV$ und $2keV$) durchgeführt. Da diese Molekulardynamik-Simulationen derzeit einen sehr großen Rechenaufwand bedeuten (≈ 12 Stunden/Trajektorie), wurde nicht mit einer großen, repräsentativen Statistik von Trajektorien der Xenon-Ionen mit willkürlichen Auftrefforten auf der Einheitsfläche der Graphen-Schicht gearbeitet, sondern es wurde ein gleichmäßiges Gitter über ein Sechseck der obersten Graphenschicht (repräsentative Symmetrie-Fläche [34]) gelegt (s. Abb. 4.12) und an ausgewählten Auftrefforten (graue Punkte in Abb. 4.12) repräsentativ jeweils die Trajektorien berechnet. Insgesamt wurden Trajektorien zu 147 Auftrefforten und jeweils drei verschiedenen Azimuten ($\phi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, s. Abb. 4.12) verfolgt. Zwischen diesen drei Azimuten gab es keine wesentlichen Unterschiede, außer daß beim Azimut von $\phi = 90^\circ$ die Wahrscheinlichkeit für das Eindringen der Xenon-Ionen höher und deshalb die zurückgestreute Intensität niedriger war. Dies läßt sich mit der unterschiedlichen Geometrie bei diesem Winkel verstehen: Der Azimut von 90° ist entlang des größten Abstands zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Hexagon.

Die Winkelverteilung der gestreuten Xenon-Atome, die auf Grundlage von 441

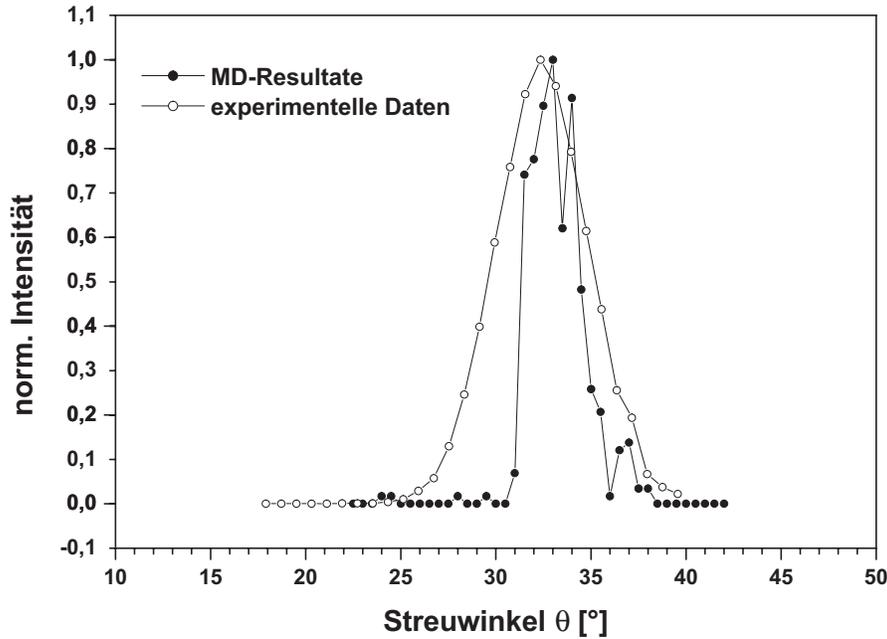


Abb. 4.13: Simulierte und experimentelle Daten für $E_{kin} = 2keV$ und $\theta_{in} = 75^\circ$.

Trajektorien bei $2keV$ und $\theta_{in} = 75^\circ$ erhalten wurde (etwa 94% davon wurden reflektiert), ist in Abbildung 4.13 aufgetragen. Beim Vergleich mit den ebenfalls abgebildeten experimentellen Daten findet man eine sehr gute Übereinstimmung bezüglich des Maximums ($32.5 - 33.5^\circ$). Wenn man bei den experimentellen Daten berücksichtigt, daß sie mit der Akzeptanz des TOF2 gefaltet sind, so stimmen auch die Breiten der Verteilungen ($3 - 4^\circ$) gut überein. Aufgrund der geringeren Statistik bei der Simulation ist die ermittelte Verteilung weniger glatt als die experimentelle. Bei $1keV$ Kollisionsenergie wurden nur 147 Trajektorien bei einem Azimut von 0° berechnet. Die ermittelte Winkelverteilung hat eine Halbwertsbreite von 1° und ein Maximum bei 30.5° . Der Wert des Maximums liegt im Bereich des experimentell ermittelten, während die Breite wesentlich geringer ist. Es wird damit deutlich, daß sich die Oberfläche bei niedrigen Kollisionsenergien wie ein Spiegel verhält. Die breitere experimentelle Winkelverteilung ($4 - 5^\circ$) ist im wesentlichen Folge der Einfallswinkelverteilung (vgl. Abs. A.4.2.4) und, wie oben erwähnt, des Akzeptanzwinkels des Nachweises. Demzufolge sind

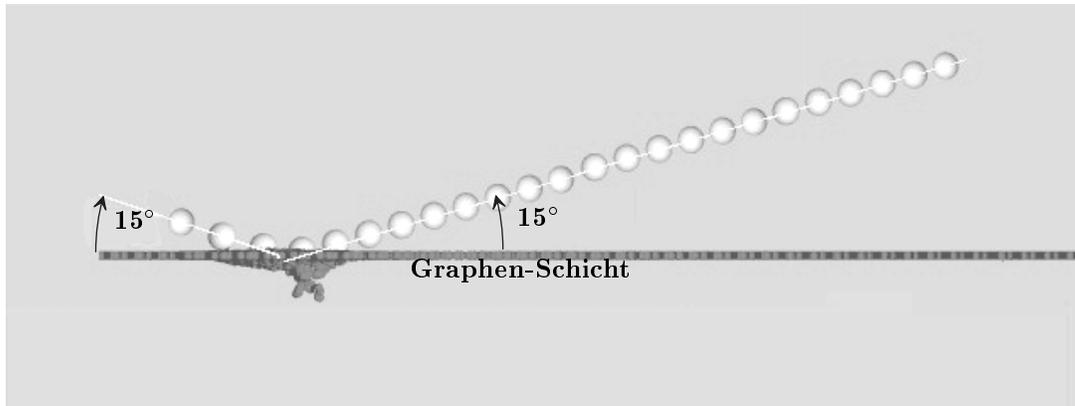


Abb. 4.14: Eine typische MD-Trajektorie des Xenons bei $E_{kin} = 1keV$ und $\theta_{in} = 75^\circ$.

die Einflüsse der unterschiedlichen Kristalltemperatur bei Simulation und Experiment, der unterschiedlichen Qualität der Kristalle (idealer Einkristall in der Simulation, polykristallines Material im Experiment) und des abstoßenden ZBL-Wechselwirkungspotentials gering.

Mit Hilfe der MD-Simulationen ist es nun auch möglich, die Einzelprozesse im Verlauf einer Trajektorie zu verfolgen. Eine typische Trajektorie bei $1keV$ Kollisionsenergie und $\theta_{in} = 75^\circ$ ist in Abbildung 4.14 dargestellt. In Schritten von $20fs$ sind jeweils die Positionen des Xenons und der Oberflächenatome (erste Graphen-Schicht) abgebildet. Das einlaufende Xenon-Ion tritt etwa $40fs$ vor dem Umkehrzeitpunkt deutlich mit der Oberfläche in Wechselwirkung. Dies erkennt man an den Verschiebungen der Oberflächenatome. Im Umkehrpunkt selbst sind diese Verschiebungen so stark, daß die Atome aus dem Schichtverbund herausgestoßen werden. Nach etwa $60fs$ ist die (mechanistische) Wechselwirkung mit der Oberfläche und damit der Stoß innerhalb dieser Simulation beendet.

In Abbildung 4.15 ist die Änderung der potentiellen Energie des Xenons in Abhängigkeit von der jeweiligen Position zur Oberfläche bei $E_{kin} = 2keV$ und $\theta_{in} = 75^\circ$ aufgetragen. Während die potentielle Energie des Xenons bei Annäherung an die Oberflächenatome jeweils starken Veränderungen unterworfen ist, bleibt die Trajektorie glatt. Die kinetische Energie des Xenons nimmt im Vergleich dazu von $2000eV$ auf $1100eV$ ab (s. Abb. 4.16). Dies entspricht 45% Energieverlust und stimmt sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert im Maximum der Winkelverteilung von 47% (s. Abs. 4.2.2) überein. Der Hauptteil des

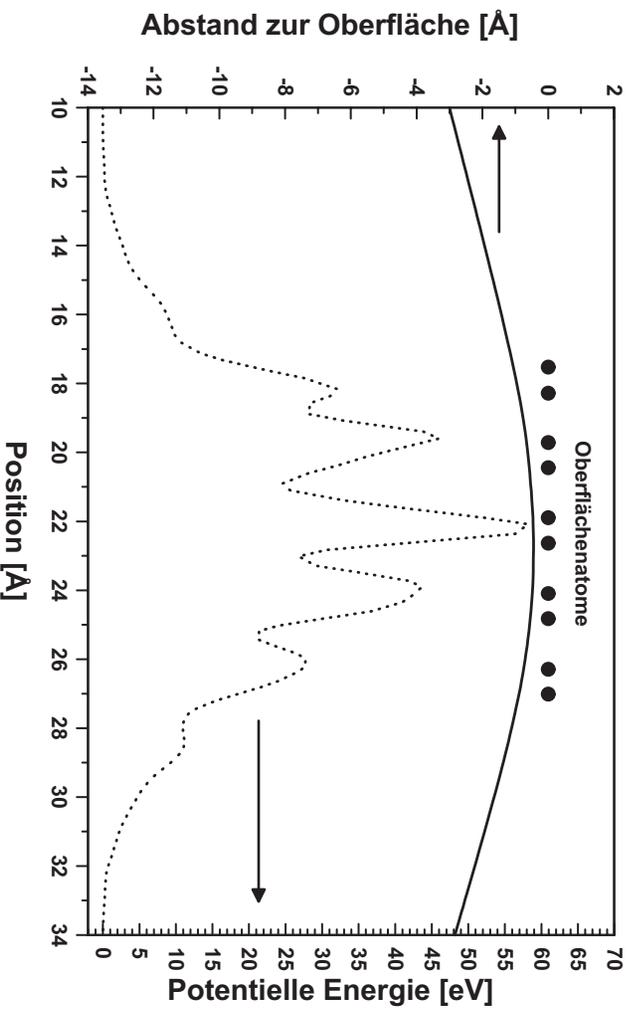


Abb. 4.15: Typische Trajektorie des Xenons bei $E_{kin} = 2\text{keV}$ und $\theta_{in} = 75^\circ$ (linke Skala) und dessen potentielle Energie (rechte Skala) auf der Basis von MD-Simulationen (siehe Text).

Energieverlustes von etwa 900eV findet innerhalb weniger als 30fs statt. Die Anzahl der beteiligten Atome liegt im Bereich von 10. Das bedeutet, daß in dieser Zeit durchschnittlich 90eV pro Atom übertragen werden. Diese Energie ist wesentlich höher als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsenergie im Graphit von 7.4eV [32]. Deshalb ist zu erwarten, daß die $C - C$ -Bindungen durch den Stoß instantan gebrochen werden, die einzelnen Kohlenstoffatome sich unabhängig voneinander bewegen und der Graphit, wie beobachtet, gesputtert wird.

4.3 Fulleren C_{60}^+

Das verwendete, pulverförmige C_{60} wurde von der Firma Hoechst in hoher Reinheit (gold grade, 99.9%) hergestellt. Die 60 Kohlenstoffatome bilden zusammen eine thermodynamisch stabile Hohlkugel mit einem Durchmesser von etwa 7\AA und einer Masse von 720amu . Es ist damit wesentlich größer ($d_{He} \approx 1\text{\AA}$,

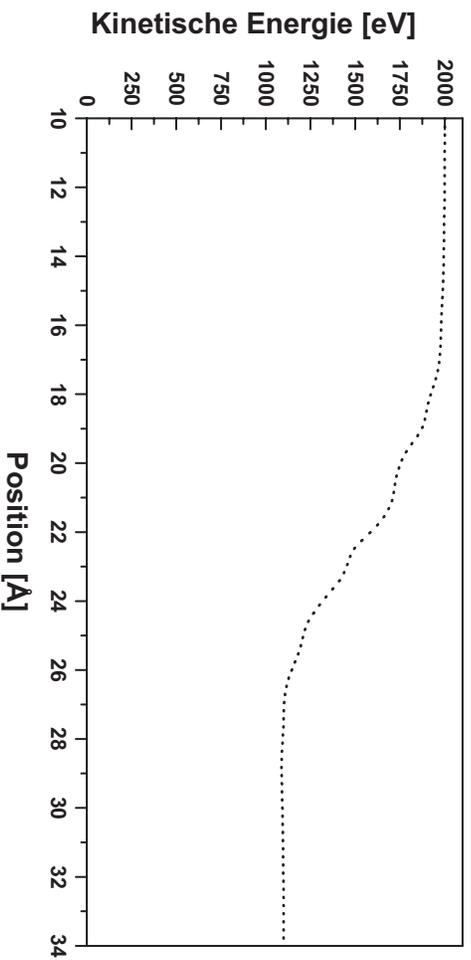


Abb. 4.16: Verlauf der kinetischen Energie entsprechend Abbildung 4.15.

$dX_e \approx 2\text{\AA}$) und schwerer als die bisher betrachteten Projektile. Der Dampfdruck von C_{60} bei einer Temperatur von $773K$ [39] liegt bei $2.7 \times 10^{-3} \text{mbar}$. Es ist daher leicht zu verdampfen und einen Molekularstrahl davon zu präparieren.

Da C_{60} im Gegensatz zu den bisher betrachteten atomaren Projektillen aus mehreren Atomen besteht und damit zusätzliche elektronische, vibronische und rotatorische Freiheitsgrade besitzt, sind vielfältigere Prozesse beim Oberflächenstoß und in Folge des Oberflächenstoßes zu erwarten. Dennoch sind gewisse Analogien aufgrund der ähnlichen Form nicht auszuschließen.

4.3.1 Ladungszustand und Fragmentation

C_{60}^+ wurde im Kollisionsenergiebereich von $400 - 5000eV$ gestreut. Die beobachteten Streuprodukte waren erneut zum Großteil neutral ($> 95\%$). Durch Nachbeschleunigen konnten jedoch auch positiv und negativ geladene Teilchen massen aufgelöst nachgewiesen werden. Im kationischen Streukanal wird in Abhängigkeit der Kollisionsenergie das für C_{60}^+ typische Fragmentationsmuster (s. Abb. 4.17) beobachtet. Für $E_{in} \leq 500eV$ wird hauptsächlich C_{60}^+ und im anionischen Streukanal C_{60}^- nachgewiesen. Im Kollisionsenergiebereich zwischen $500eV$ und $1800eV$ werden nur noch Kationen von Fulleren-Fragmenten beobachtet, die durch einen

oder mehrere C_2 -Verluste entstanden sind. Oberhalb von $E_{in} = 1800eV$ sind keine Fulleren-ähnlichen Ionen mehr nachweisbar und es werden lediglich kleine negativ geladene Kohlenstoff-Clusterionen detektiert. Dieses Fragmentationsver-

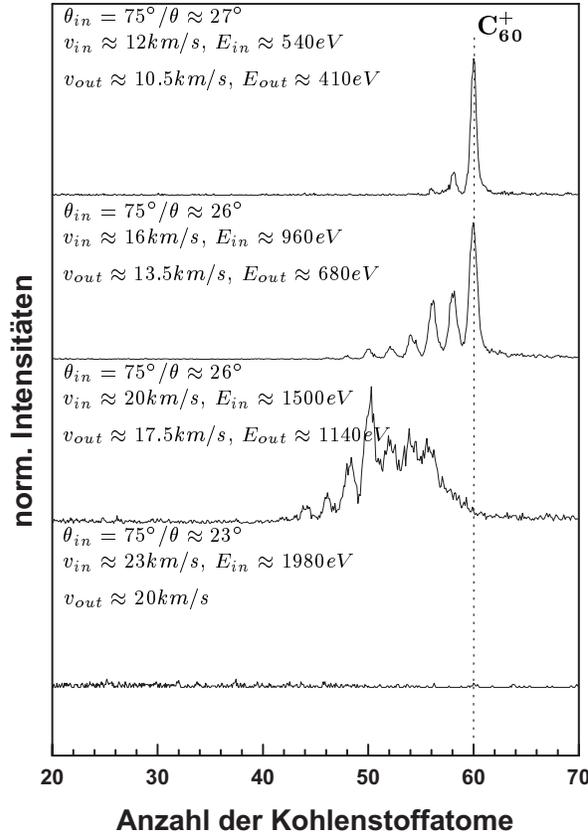
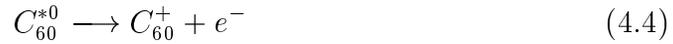
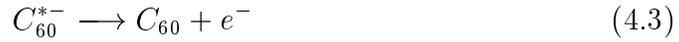


Abb. 4.17: Fragmentmassenspektren der Kationen bei der Streuung von C_{60}^+ bei $\theta_{in} = 75^\circ$ und unterschiedlichen Kollisionsenergien.

halten in Folge der Anregung des C_{60}^+ durch die Oberflächenkollision ist bekannt und wurde für die Streuung an HOPG bei $\theta_{in} = \theta_{out} = 45^\circ$ und kleineren Kollisionsenergien ($E_{in} = 150 - 500 eV$) schon intensiv untersucht [2, 8, 38, 67]: Die Fulleren-Fragmente entstehen verzögert durch C_2 -Verlust nach dem Oberflächenstoß von C_{60}^+ . Die Relaxation durch verzögerte Fragmentation geht bei hohen Kollisionsenergien ($E_{in} \approx 1800 eV$ für $\theta_{in} = 75^\circ$) in ein spontanes Zerplatzen des C_{60}^+ an der Oberfläche über.

Grundsätzlich findet an der Oberfläche Ladungstransfer zwischen dem einfallenden C_{60}^+ und der Oberfläche statt. Bei Kollisionsenergien unter $1800 eV$ kann

C_{60}^- und C_{60}^0 entstehen oder aber das C_{60}^+ überlebt den Stoß ohne Änderung des Ladungszustandes. C_{60}^- und C_{60}^0 können infolge der stoßbedingten Schwingungsanregung auch verzögert ein Elektron verlieren.



Dies ist ein Relaxationsprozeß der ebenfalls in der Literatur [40, 41] bekannt ist. Durch den verzögerten Elektronenverlust ändern sich nach der Kollision die Intensitäten der nach $5 - 40\mu s$ gemessenen Ladungszustände im Vergleich zu den ursprünglichen an der Oberfläche vorhandenen. Diese Problematik wird in Kapitel 5 intensiver behandelt.

Oberhalb von etwa $E_{in} = 1800eV$ zerplatzt der Fulleren-Käfig an der Oberfläche, die dabei entstehenden kleinen Kohlenstoff-Cluster können ebenfalls durch Elektronentransfer an der Oberfläche ihren Ladungszustand ändern, so daß auch hier nach der Kollision eine Verteilung von Ladungszuständen vorliegt.

Während man die Ionen massenaufgelöst nachweisen kann, ist es schwierig eine Aussage über die Massen der neutralen Teilchen zu treffen. Experimente von *Wurz et al* mit Laser-angeregtem C_{60} zeigen, daß auch im neutralen Kanal verzögerte Fragmentation auftritt [42]. Da außerdem die Energetik der Dissoziation für Neutrale und Ionen ähnlich ist, scheint es sehr wahrscheinlich, daß ab $E_{in} \geq 400eV$ das Neutralsignal aus Fragmentteilchen besteht, deren Massen mit denjenigen der Ionen vergleichbar sind (die Energiedifferenz zwischen thermoionisiertem C_{60}^+ und C_{60} beträgt etwa $IE = 7.62eV$).

Für die Beschreibung der der Streuung unterliegenden Kinematik ist es wichtig herauszufinden, ob die kinematischen Größen vom jeweiligen Ladungszustand des gestreuten Teilchens abhängen. Dazu wurden die Winkel- und Ankunftszeitverteilungen der Ionen und der Neutralen verglichen (siehe auch Abschnitt 5.1.3 im nächsten Kapitel). Unter den gegebenen Bedingungen stimmen diese im wesentlichen überein. Demzufolge hat der Ladungszustand keinen meßbaren Einfluß auf die Kinematik. Deshalb können die neutralen Teilchen, die zusätzlich $5 - 40\mu s$ nach der Oberflächenkollision die höchste Intensität besitzen auch als repräsentativ angenommen werden. Dies wurde im Folgenden auch getan.

4.3.2 Winkelverteilungen und kinetische Energie

In Abbildung 4.18 sind exemplarisch für die C_{60}^+ -Streuung bei Kollisionsenergien von $415eV$, $1969eV$ und $4769eV$ die normierten Winkelverteilungen der neutralen Streuprodukte aufgetragen. Diese Winkelverteilungen werden ermittelt, in-

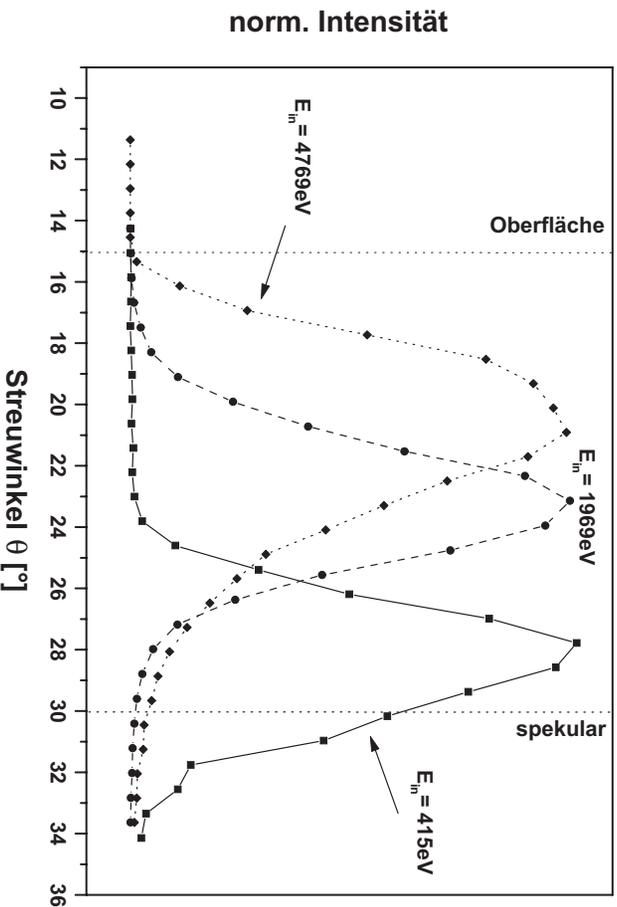


Abb. 4.18: Winkelverteilungen der neutralen Streuprodukte.

dem über die zu jedem Ausfallwinkel gehörige Ankunftszeitverteilung integriert wird. Die Verteilungen sind nicht um die geschwindigkeitsabhängige Nachweiseffizienz korrigiert (vgl. Abs. A.2 und 4.2.2), da die Änderungen der Geschwindigkeit (kinetischen Energie) über den Winkelbereich mit messbarer Streuintensität nur sehr gering sind (vgl. Abb. 4.19). In Abbildung 4.19 ist repräsentativ die Winkelverteilung (rechte Skala) und die relative Verschiebung des Maximums der Energieverteilung (linke Skala, 100% entsprechen $E_{out} \approx 780eV$) bei $E_{kin} = 969eV$ und $\theta_{in} = 75^\circ$ gegen den Streuwinkel aufgetragen. Die Pfeile verweisen auf die jeweilige Skala. Im Streuwinkelbereich mit signifikanter Intensität nimmt die kinetische Energie nach dem Stoß von 102% ($E_{out} \approx 790eV$) mit zunehmendem Streuwinkel auf 95% ($E_{out} \approx 740eV$) ab. Die Korrektur würde daher den mittleren Streuwinkel der Winkelverteilung um deutlich weniger als 1° verschieben

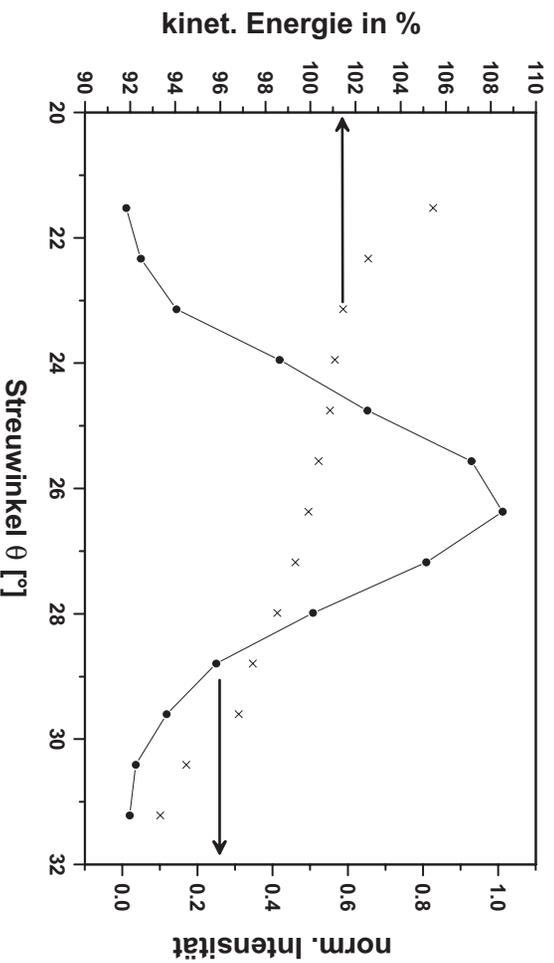


Abb. 4.19: Winkelverteilung und Änderung der kinetischen Energie des C_{60} bei $E_{kin} = 969eV$, $\theta_{in} = 75^\circ$ (siehe Text).

und ist daher zu vernachlässigen.

Die Winkelverteilungen sind erneut mit einer Halbwertsbreite von $4^\circ - 6^\circ$ sehr schmal und unterhalb einer Kollisionsenergie von $\approx 3keV$ auch näherungsweise symmetrisch um ihr Maximum. Damit ähneln sie in diesem Energiebereich sehr den Winkelverteilungen von Xenon (vgl. Abb. 4.9) und sind nur unwesentlich breiter als die Einfallswinkelverteilung im Primärstrahl.

Im Vergleich zur Xenon-Streuung sind die Maxima der Winkelverteilungen sub-spekular, d.h. der mittlere Streuwinkel ist kleiner als 30° . Er nimmt kontinuierlich mit ansteigender Kollisionsenergie von $28,3^\circ$ bei $415eV$ auf $20,5^\circ$ bei $4769V$ ab, wie in Abbildung 4.20 verdeutlicht ist. Die eingetragenen Fehlerbalken deuten eine typische 2σ -Breite der gemessenen Verteilungen an. Oberhalb von $2keV$ beobachtet man eine zunehmende Verbreiterung der Verteilungen, die außerdem asymmetrisch bezüglich ihres Maximums werden (s. Abb. 4.18). Diese Asymmetrien der Verteilungen lassen sich dadurch erklären, daß die Oberfläche Trajektorien von Teilchen mit einem Streuwinkel $\theta < 15^\circ$ nicht zuläßt. Damit wird von einer ursprünglich symmetrischen Verteilung einseitig ein Teil abgeschnitten.

Die ermittelten, kinetischen Energien nach dem Stoß sind stets auf die Masse von

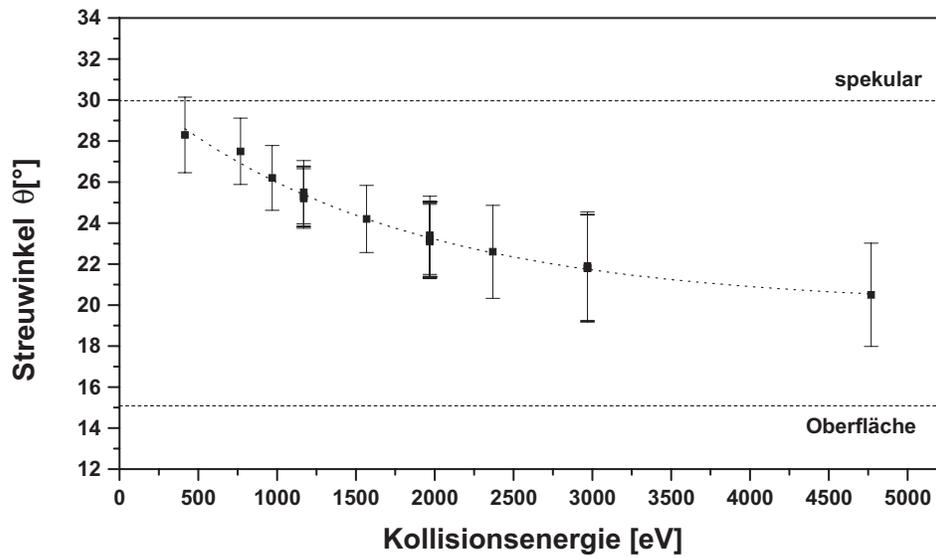


Abb. 4.20: Abhängigkeit des Streuwinkels mit maximaler Intensität von der Kollisionsenergie bei $\theta_{in} = 75^\circ$ (die gestrichelte Linie dient zur Führung des Auges). Die eingetragenen Fehlerbalken geben $\pm\sigma$ der Winkelverteilungen an. Oberhalb von $E_{in} = 3keV$ werden die Winkelverteilungen asymmetrisch, daher unterscheidet sich dieser Wert etwas vom mittleren Streuwinkel.

C_{60} bezogen, obwohl mit zunehmender Kollisionsenergie im kationischen Kanal immer kleinere, durch verzögerten C_2 -Verlust entstandene Fulleren-Fragmente auftreten (vgl. Abb. 4.17). Dies ist jedoch zumindest bis zu einer Grenzenergie von $1800eV$ gerechtfertigt, da die Fragmentation des C_{60} erst nach dem Oberflächenstoß stattfindet und sich dabei das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung des Fragment-Ions gegenüber dem des Mutter-Ions nicht verschiebt. Oberhalb dieser Grenzenergie wechselt der Fragmentationsprozeß zu spontanem Zerplatzen des Fullerenkäfigs an der Oberfläche. Es sind daher nicht unbedingt einheitliche Geschwindigkeitsverteilungen der unterschiedlichen Fragmentmassen zu erwarten. Bis zu der Grenzenergie beträgt die mittlere kinetische Energie des gestreuten C_{60} etwa 80% der Kollisionsenergie, d.h. im Vergleich zu Xenon mit 47% Energieverlust gehen bei der C_{60} -Streuung im Mittel nur 20% der kinetischen Energie durch den Stoß verloren.

4.3.3 Diskussion

In Bezug auf die Breiten der Winkelverteilungen ist die beobachtete Kinematik der C_{60} -Streuung derjenigen der Xenon-Streuung sehr ähnlich. Dennoch gibt es wesentliche Unterschiede. Das Maximum der Winkelverteilungen verschiebt sich zu flacheren Ausfallswinkeln und der Energieverlust ist geringer. Wie lassen sich diese Unterschiede erklären? Im Gegensatz zur Xenon-Streuung, bei der ein Atom-Ion mit der Oberfläche wechselwirkt, sind dies im Fall des C_{60} -Fullerens 60 Atome. Bei einer Kollisionsenergie von 1800eV ist die kinetische Energie pro Kohlenstoffatom 30eV . Im Schwerpunktsystem eines $C - C$ -Binärstoßes sind dies 15eV . Dies hat wie schon bei der Xenon-Streuung zur Folge, daß das C_{60} wie eine Kugel an einem spiegelähnlichen kollektiven Oberflächenpotential streut und daß die Streuung nicht durch eine Vielzahl von (unkorrelierten) Stößen einzelner Atome mit Hilfe des BCM (vgl. Abs. 4.1) beschrieben werden kann.

Unter Verwendung von Brenner-Vielkörperpotentialen [36] für den Graphit und das C_{60} wurden analog zur Xe -Streuung (vgl. Abs. 4.2.4) Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt. Es wurden die gleichen Simulations-Parameter (z.B. Kristallgröße, Kristalltemperatur, Einfallswinkel usw.) wie bei der Xenon-Streuung verwendet. Da keine Abhängigkeit der Simulationsergebnisse vom Azimut festgestellt wurde, konnten die Simulationen auf einen Azimut beschränkt und die Anzahl zu rechnender Trajektorien reduziert werden. Es wurden jeweils 74 Trajektorien gerechnet, deren Auftrefforte nur in einer Hälfte des Graphit-Hexagon lagen (vgl. Abb. 4.12).

Eine typische Trajektorie ist in Abbildung 4.21 dargestellt. In Schritten von 200fs sind jeweils die Positionen der Projektil- und Oberflächenatome abgebildet. Das einfallende C_{60} beginnt etwa 200fs vor dem Umkehrpunkt mit der Oberfläche signifikant in Wechselwirkung zu treten, die Oberfläche wird dabei eingedrückt. Dies führt jedoch im Gegensatz zur Xenon-Streuung nicht dazu, daß Atome aus der Graphen-Schicht herausgebrochen werden. Die Oberfläche reagiert vielmehr kollektiv auf die Störung. Noch bevor die Graphen-Schicht in ihre ursprüngliche Position zurückschwingt, hat das C_{60} die unmittelbare Nähe der Oberfläche wieder verlassen. Es wird also weder Energie noch Impuls von der Oberfläche wieder zurück auf das Projektil übertragen. 200fs nach dem Umkehrpunkt ist der Stoß mit der Oberfläche im wesentlichen abgeschlossen. Vergleicht man die Struktur des C_{60} vor und nach dem Stoß, so erkennt man, daß das

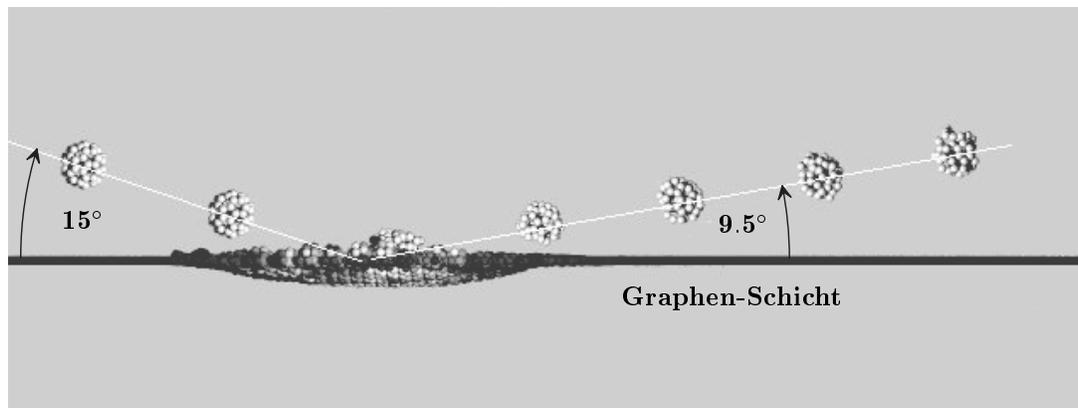


Abb. 4.21: Typische Trajektorie des C_{60} bei $E_{in} = 1keV$ und $\theta_{in} = 75^\circ$.

gestreute C_{60} jetzt schwingungsangeregt und vermutlich auch rotationsangeregt ist. Form und Struktur haben sich geändert und ändern sich auch noch deutlich zwischen zwei Schritten.

Aus den Molekulardynamik-Simulationen lassen sich mit dem Experiment vergleichbare Winkelverteilungen ermitteln. Trägt man z.B. die Breite und das Maximum der Winkelverteilung gegen die Kollisionsenergie auf (s. Abb. 4.22), so findet man eine gute Übereinstimmung. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten entsprechend Abbildung 4.20 zusätzlich eingetragen. Die Fehlerbalken deuten wieder $\pm\sigma$ der berechneten Verteilungen an. Die Verschiebung des Maximums wird nahezu korrekt wiedergegeben. Die Breiten der Verteilungen sind insbesondere bei hohen Kollisionsenergien vergleichbar. Die Zunahme der Breiten ist in den Simulationen jedoch deutlicher zu erkennen als im Experiment. Der Unterschied kann auf die experimentell bedingte Breite der Einfallswinkelverteilung und die Akzeptanz zurückgeführt werden (vgl. Abs. A.4 und A.4.2.1). Nach den Simulationen ist der Verlust an kinetischer Energie der Projektile bei Kollisionsenergien bis zu $2000eV$ im Bereich von 20%-30% (experimentell: $\approx 20\%$). Etwa zwei Drittel davon wird in der Oberfläche deponiert, der Rest führt zur Rotations- und Schwingungsanregung des Projektils. Derzeit sind die Anteile der Rotationsenergie und der Schwingungsenergie im Projektil noch nicht separat aus den Rechnungen bestimmbar. Eine grobe Abschätzung anhand einer Computeranimation bei $E_{in} = 1000eV$ ergibt aber, daß der dominante Anteil in Schwingungsanregung geht.

Was ist die physikalische Ursache für die Verschiebung der Winkelverteilungen zu

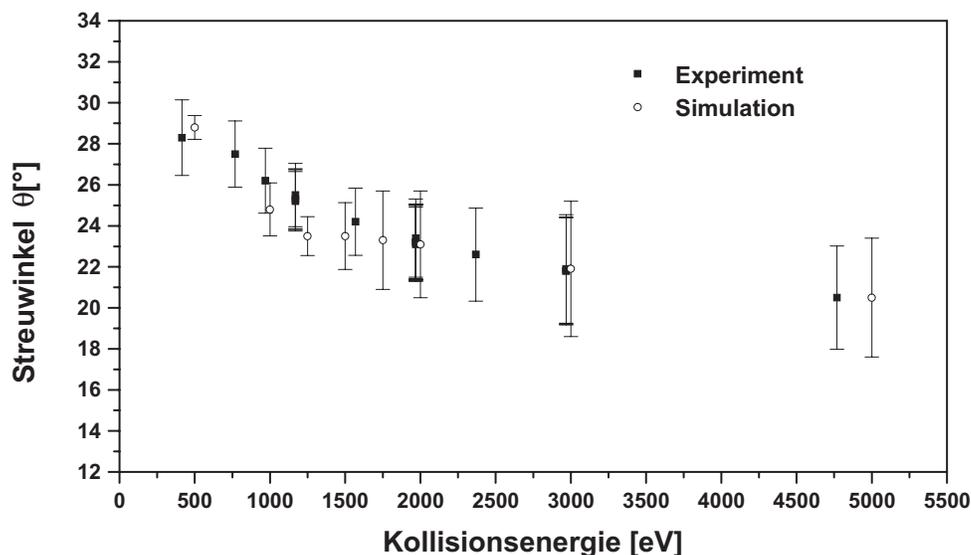


Abb. 4.22: Simulierte Breiten und Maxima der Winkelverteilungen des C_{60} bei verschiedenen kinetischen Energien und $\theta_{in} = 75^\circ$ (siehe Text).

flacheren Ausfallswinkeln bei der C_{60} -Streuung? Elektronische Effekte, wie eine durch das einfallende Ion in der Oberfläche induzierte Bildladung, sind zu gering, um die Trajektorie des Projektils bei den betrachteten Kollisionsenergien wesentlich beeinflussen zu können. Ein weiterer Hinweis, daß diese Effekte eine untergeordnete Rolle spielen, folgt daraus, daß die Molekulardynamik-Simulationen die Verschiebung korrekt wiedergeben, ohne daß elektronische Freiheitsgrade berücksichtigt werden müssen.

Offensichtlich ist der Impulsverlust des Projektils in der Bewegung senkrecht zur Oberfläche höher als parallel zur Oberfläche. Nach den Simulationen wird der größere Teil des Impulsverlustes von der Graphit-Oberfläche aufgenommen und nur ein kleiner Teil geht in die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade des Projektils. Die durch den Stoß verursachte starke Deformation des Festkörpers (s. Abb. 4.21) in senkrechter Richtung verdeutlicht die sehr effiziente Übertragung des senkrechten Impulses des Projektils. Das bedeutet aber, daß die flacheren Ausfallswinkel bei der C_{60} -Streuung hauptsächlich durch die Eigenschaften der Oberfläche bedingt sind. Dies wird auch durch einen Vergleich mit entsprechen-

den Rechnungen an Diamant unterstützt. Die ermittelten Winkelverteilungen sind bei Diamant wesentlich breiter und ihre Maxima liegen näher bei der spekularen Richtung. Die Verschiebung der Winkelverteilungen zu flachen Ausfallswinkeln (kleinen Streuwinkeln) scheint also überwiegend als Folge der speziellen Schichtstruktur des Graphits aufzutreten. Mit der Schichtstruktur ist eine geringere Härte des Festkörpers im Vergleich zu Diamant und eine leichtere Deformierbarkeit senkrecht zur Oberfläche verbunden.

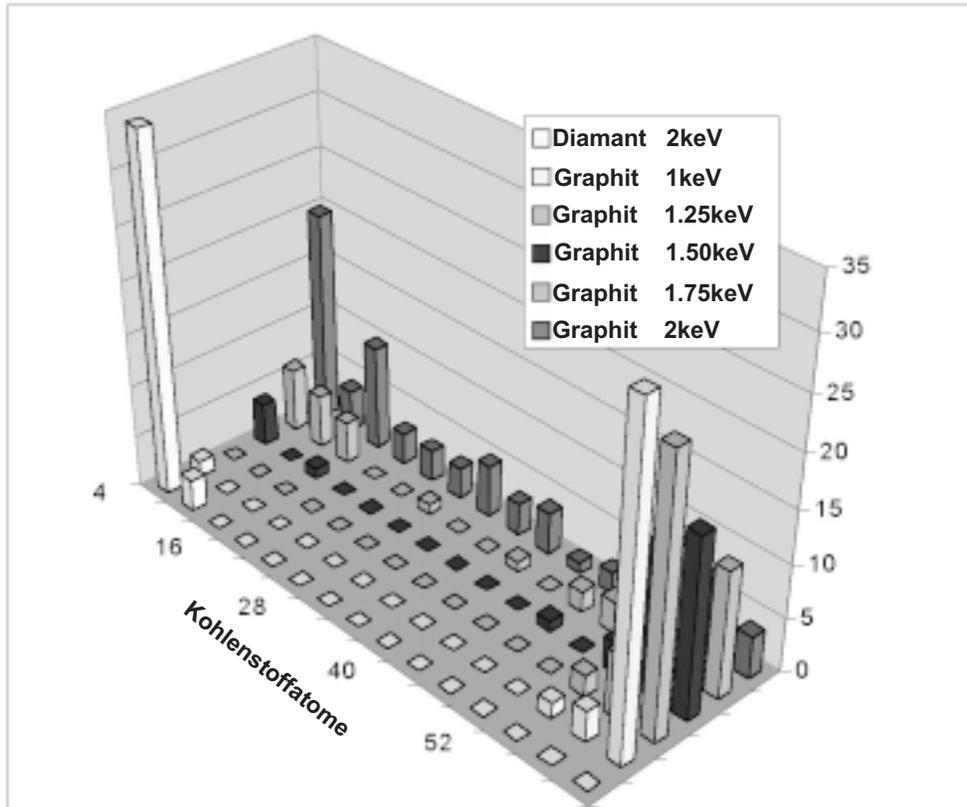


Abb. 4.23: Simulierte Fragmentmassenspektren von C_{60} für die Streuung an Graphit und Diamant (siehe Text).

Mit Hilfe der MD-Simulationen kann auch die zunehmende Verbreiterung der Winkelverteilungen bei ansteigender Kollisionsenergie qualitativ verstanden werden: In Abbildung 4.23 sind für verschiedene Kollisionsenergien und $\theta_{in} = 75^\circ$ die aus den Rechnungen erhaltenen, ladungsunabhängigen Fragmentmassenspektren $1ps$ nach der Kollision des C_{60} mit Graphit bzw. Diamant aufgetragen. Mit zunehmender Kollisionsenergie des C_{60} nimmt der Fragmentationsgrad analog den experimentellen Beobachtungen bei den Kationen (vgl. Abb. 4.17) zu. Da

bei der Fragmentation kinetische Energie frei wird (*kinetic energy release*, KER), die sich zwischen den Bruchstücken aufteilt, entfernen sich die Fragmente vom gemeinsamen Schwerpunkt. Dadurch wird in ein größeres Raumwinkelement gestreut und die meßbaren Winkelverteilungen werden breiter. Dieser Effekt, der die Schwerpunktsbewegung nicht beeinflußt, nimmt mit steigender Kollisionsenergie zu und wird in den simulierten Trajektorien von fragmentierenden Teilchen beobachtet. Oberhalb von $\approx 2000\text{eV}$ ist er auch meßbar (s. Abb. 4.20).

4.4 Schlußbetrachtungen

In diesem Kapitel wurde die Streuung von He^+ , Xe^+ und C_{60} an Graphit (HOPG) bei flachen Einfallswinkeln und hyperthermischen Energien verglichen. Entsprechend der zum Teil großen, positiven Differenz zwischen der Ionisationsenergie der Projektile und der Austrittsarbeit von Graphit ($\phi \approx 4.7\text{eV}$) werden in allen Fällen überwiegend neutrale Streuprodukte nachgewiesen. Die Winkel- und Energieverteilungen zeigen Unterschiede aber auch Ähnlichkeiten zwischen den Projektilen auf.

Bei der He^+ -Streuung werden breite, asymmetrische Winkelverteilungen gemessen, die zusammen mit den Verteilungen der kinetischen Energie durch das **BCM** für Helium- und Kohlenstoffatome erklärt werden können. Das Helium stößt an einem isolierten Kohlenstoffatom, dessen Umgebung näherungsweise vernachlässigt werden kann.

Im Gegensatz dazu wechselwirkt das über 30mal schwerere Xenon mit einem glatten Oberflächenpotential, das gerade bei flachen Einfallswinkeln, wie ein Spiegel wirkt und das Xenon reflektiert. Deshalb sind die gemessenen Winkelverteilungen schmaler und nahezu symmetrisch. Der mittlere Energieverlust ist im betrachteten Kollisionsenergiebereich konstant und beträgt abhängig vom Ausfallswinkel etwa 47%.

C_{60} mit seiner Masse von 720amu ist bei gleicher Energie 2.3mal langsamer als Xenon. Die ebenfalls schmalen Winkelverteilungen deuten darauf hin, daß es ähnlich wie Xenon an einem spiegelähnlichen Oberflächenpotential gestreut wird. Unterschiede liegen in der Verschiebung der Winkelverteilungen mit zunehmender Kollisionsenergie zur Oberfläche hin und im kleineren mittleren Energieverlust von 20%. Mit Hilfe von MD-Simulationen wurde als Ursache für die Verschiebung ein sehr effizienter Übertrag des senkrechten Impulses des Projektils auf die

Oberfläche gefunden. Dieser Übertrag ist begünstigt durch die weiche Schichtstruktur des Graphits. Die Oberfläche wird durch den Stoß vor allem entlang der Oberflächennormalen stark eingedrückt, im Gegensatz zur Xe^+ -Streuung, aber nicht zerstört. Eine Größe, die vermutlich für den zerstörungsfreien Verlauf der kollektiven Reaktion der Oberflächenatome entscheidend ist, ist die Energie, die pro Einheitsfläche in der Wechselwirkungsdauer durch das Projektil auf die Oberfläche übertragen wird. Aus den Abbildungen 4.14 und 4.21 erkennt man, daß C_{60} in etwa $400 fs$ mit mehr als 40 Kohlenstoffatomen wechselwirkt, während Xe in $\approx 60 fs$ mit ungefähr 10 Atomen stößt. Da der Energieübertrag in dieser Zeit für Xenon um einen Faktor 2.5 höher ist, wird die zerstörungsbestimmende Größe im Fall von Xenon um mehr als einen Faktor 100 größer als bei C_{60} . Dies reicht aufgrund des beobachteten Sputterns offensichtlich aus, um Zerstörungen der Oberfläche zu bewirken.

5 Ladungstransferprozesse bei der Kollision von C_{60}^+ mit HOPG

Ladungstransferprozesse (LTP) an Oberflächen sind sowohl in der Physik als auch in der Chemie von grundlegendem Interesse. Sie spielen bei so verschiedenen Gebieten eine Rolle wie zum Beispiel bei der Fusionsforschung, bei der die Qualität des Plasmas auch durch die Wechselwirkung ionischer Teilchen mit den Reaktorwänden bestimmt ist oder bei der Oberflächenanalytik mit Atomionen. Hier kann der Ladungszustand der gestreuten Teilchen zusätzliche Informationen z.B. über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und ihre Eigenschaften liefern. Bei der Analyse von Schichten mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist es wichtig zu wissen, wie hoch der Anteil der emittierten neutralen Teilchen ist, um quantitative Aussagen treffen zu können. Desweiteren sind LTPs wichtige Elementarschritte bei der Chemisorption und der Katalyse. In der analytischen Massenspektrometrie ist die Methode der Oberflächenstoß induzierten Dissoziation (SID -surface induced dissociation) von großen Molekülen durch LTP an der Oberfläche betroffen. LTPs können die Stärke der Fragmentation beeinflussen und das Auftreten von ionischen Fragmenten unterdrücken, so daß die Interpretation von Fragmentmassenspektren erschwert ist.

In diesem Kapitel werden Streuexperimente vorgestellt, die aus den gleichen Gründen wie in Kapitel 4 bei flachem Einfallswinkel ($\theta_{in} = 80^\circ$) durchgeführt wurden. Die Erhöhung des Einfallswinkels um weitere 5° reduziert noch weiter die impulsive Anregung durch den Oberflächenstoß und auch der Verlust an kinetischer Energie nimmt ab. Als Modell-Projektile dienen die Fulleren-Ionen C_{60}^+ , das sich aufgrund seiner thermodynamischen Stabilität gut für die Untersuchung von LTP an Oberflächen eignet. Desweiteren werden mögliche LTP diskutiert und ein Weg aufgezeichnet, wie aus den experimentellen Ergebnissen auf die Raten dieser Prozesse geschlossen werden kann. Im nächsten Kapitel werden dann die LTP von C_{60}^+ an der Oberfläche mit denjenigen von C_{84}^+ , C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} verglichen.

5.1 Experimentelle Daten bei $\theta_{in} = 80^\circ$

In den folgenden Abschnitten wird im Rahmen der apparativen Möglichkeiten versucht, die Problematik des Ladungstransfers an Oberflächen experimentell zu

erfassen. Damit verbunden ist die Klärung der nachstehenden Fragen:

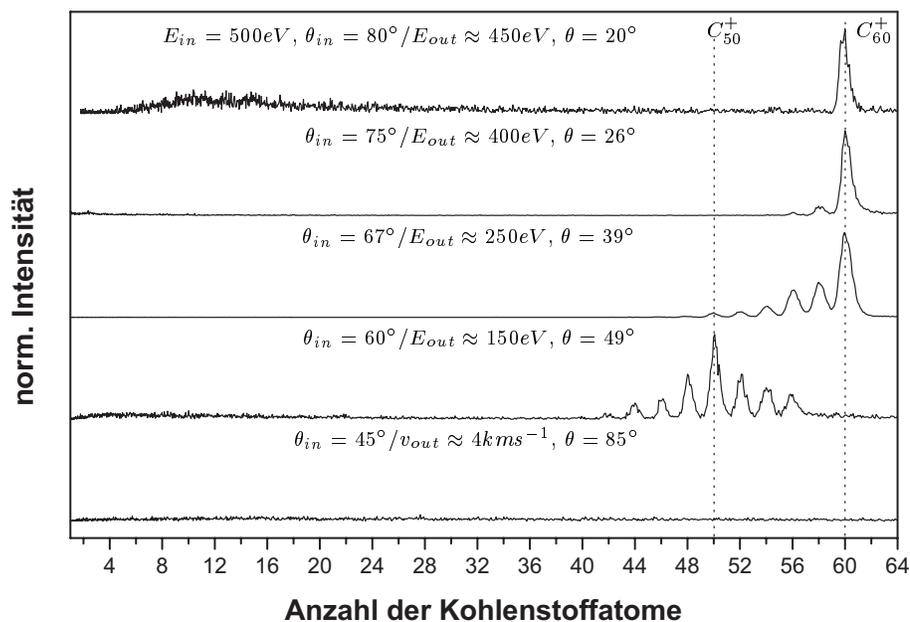
- Unter welchen Bedingungen ist die Beobachtung von LTP zwischen intakten Molekülen und Oberflächen möglich?
- Welche Ladungszustände treten mit welcher relativen Intensität nach der Kollision auf?
- Wie wird die Kinematik des Stoßes (vgl. Kapitel 4) beeinflusst?
- Wie hängt der Ladungstransfer von der Geschwindigkeit bzw. der kinetischen Energie des Projektils ab?

5.1.1 Einfallswinkel und Schwingungsanregung

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, LTP bei sehr flachen Einfallswinkeln zu untersuchen, da die stets bei der Oberflächenstreuung von Molekülen auftretende impulsive Schwingungsanregung bei konstanter Kollisionsenergie im Vergleich zu steileren Einfallswinkeln stark reduziert ist und damit verzögerte Prozesse (s.u.) unterdrückt werden. Außerdem ist aufgrund des geringen Verlustes an kinetischer Energie der Projektile der Nachweis von neutralen Streuprodukten möglich (vgl. Kap. 4) und die Flugzeit bis zum Nachweis ist im Vergleich zu steileren Einfallswinkeln reduziert, wodurch das Zeitfenster für die Kinetik etwaiger verzögerter Zerfallsprozesse ebenfalls verkleinert ist.

Daß diese Rahmenbedingungen entscheidend sind für die Beobachtung der ganzen Vielfalt von möglichen LTP zwischen Oberfläche und intaktem Fulleren-Ion, wird in Abbildung 5.1 deutlich. Hier sind repräsentative Fragmentmassenspektren für Kationen und Anionen aus dem jeweiligen Maximum der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen bei der Streuung von C_{60}^+ unter verschiedenen Einfallswinkeln ($\theta_{in} = 80^\circ, 75^\circ, 67^\circ, 60^\circ, 45^\circ$) und festgehaltener Kollisionsenergie ($E_{in} = 500\text{eV}$) aufgetragen. Während bei $\theta_{in} = 80^\circ$ im kationischen Streukanal lediglich C_{60}^+ als Streuprodukt nachgewiesen wird, nimmt der Grad oder die Stärke der Fragmentation von $\theta_{in} = 75^\circ$ über 67° bis 60° mit abnehmendem

(a) Kationen



(b) Anionen

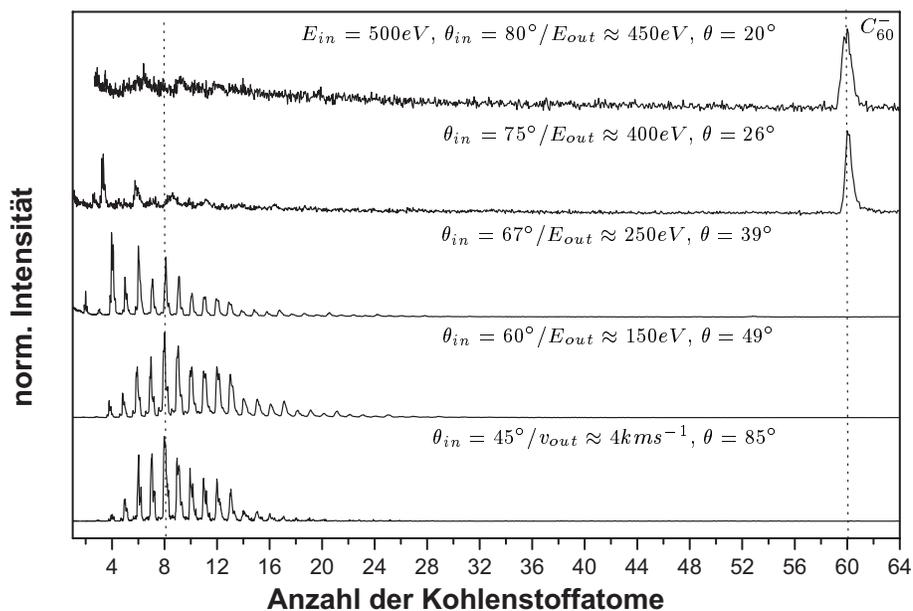


Abb. 5.1: Repräsentative Fragmentmassenspektren bei der Streuung von C_{60}^+ unter verschiedenen Einfallswinkeln und fester Kollisionsenergie $E_{in} = 500eV$ (siehe Text). (a) Kationische Streuprodukte, (b) Anionische Streuprodukte

Einfallswinkel zu. In diesem Bereich beobachtet man das für Fullerene typische Fragmentmuster, das aus großen, durch sukzessiven C_2 -Verlust aus C_{60}^+ entstandenen Fragmenten [8] besteht. Gleichzeitig nimmt die Gesamtintensität kationischer Streuprodukte mit abnehmendem Einfallswinkel langsam ab. Bei $\theta_{in} = 45^\circ$ sind dann keine positiv geladenen Fragmente mehr beobachtbar. Im anionischen Fragmentationskanal tritt bei flachen Einfallswinkeln (80° , 75°) überwiegend C_{60}^- als Streuprodukt auf. Mit abnehmendem Einfallswinkel (67° , 60° , 45°) geht die C_{60}^- -Intensität auf Null zurück und stattdessen werden kleine Kohlenstofffragmente C_n^- mit $n = 2, 3, 4, \dots$ beobachtet. Sie sind nach [38] auf ein Zerplatzen des Fullerenkäfigs an der Oberfläche zurückzuführen.

Nach [2, 8, 67] ist der Fragmentationsgrad im kationischen Streukanal ein Maß für die Stärke der durch den Oberflächenstoß verursachten Schwingungsanregung des Fulleren (je stärker die Fragmentation desto höher die ursprüngliche Schwingungsanregung), falls die Zeitfenster für die Kinetik (Driftzeit von der Oberfläche zur Ionenquelle) vergleichbar sind. Das Zeitfenster variiert in Abbildung 5.1 nur wenig (von etwa $10\mu s$ bei $\theta_{in} = 45^\circ$ bis $4\mu s$ bei $\theta_{in} = 80^\circ$) und kann den stark unterschiedlichen Fragmentationsgrad nicht erklären. Demzufolge tritt bei flachen Einfallswinkel eine geringere Schwingungsanregung auf. Damit verbunden ist die Beobachtung des zunächst außergewöhnlichen Prozesses eines doppelten Elektronentransfers von der Oberfläche, der auf den ersten Blick unabhängig vom Einfallswinkel stattfinden sollte. Die Beobachtung und nicht das Auftreten dieses Prozesses wäre also begünstigt durch die besonderen Rahmenbedingungen des flachen Einfallswinkels. Vergleicht man die Austrittsarbeit des Graphits von $\approx 4.7eV$ mit der Ionisationsenergie und der Elektronenaffinität von C_{60} von $7.62eV$ bzw. $2.65eV$ [64], so ist der erste Elektronentransfer energetisch begünstigt, der zweite jedoch nicht. Trotzdem findet er statt.

5.1.2 Auftretende Ladungszustände

Wie in Abbildung 5.1 ersichtlich werden bei der Streuung von C_{60}^+ unter flachem Einfallswinkel ($\theta_{in} = 80^\circ$) und einer Kollisionsenergie von $E_{in} = 500eV$ sowohl C_{60}^+ als auch C_{60}^- als Streuprodukte beobachtet. Diese beiden Ladungszustände sind jedoch nicht die einzigen. Betrachtet man nämlich ein typisches Flugzeitmassenspektrum der Anionen (oder Kationen), so erkennt man (vgl. Abb. 5.2) einen breiten Peak (hier bei $\approx 17\mu s$). Dieses Signal läßt sich im Gegensatz zu den

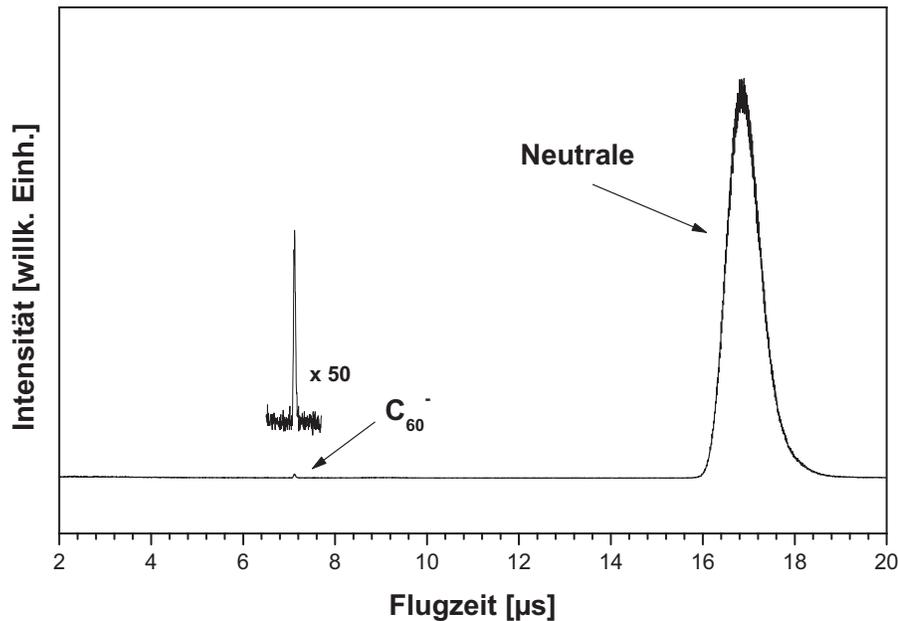


Abb. 5.2: Repräsentatives Flugzeitmassenspektrum der Anionen bei der Streuung von C_{60}^+ mit $E_{in} = 500eV$ und $\theta_{in} = 80^\circ$ (siehe Text).

nachbeschleunigten Kationen weder durch positive noch negative Spannungen an der RFA-Platte oder am Beschleuniger des TOF2 beeinflussen. Das bedeutet, daß dieses Signal von neutralen Teilchen herrühren muß.

Eine direkte Bestimmung der Masse dieser Neutralen z.B. durch Ein-Photonenionisation der Teilchen zwischen Oberfläche und Beschleuniger des TOF2 und anschließende Nachbeschleunigung der Ionen ist mit dem derzeitigen Aufbau nicht möglich. Es gibt jedoch indirekte Hinweise, daß dieses Neutralsignal größtenteils von C_{60}^0 stammt. Der deutlichste Hinweis beruht auf der Tatsache, daß die Stabilität des C_{60}^0 gegen Elektronenverlust (Ionisationsenergie $IE = 7.62eV$) zwischen der von C_{60}^+ ($IE \approx 12eV$) und C_{60}^- (Elektronenaffinität $EA = 2.65eV$) liegt. Entsteht also C_{60}^- und C_{60}^+ beim Oberflächenstoß, so sollte aus energetischen Gründen auch C_{60}^0 gebildet werden. Weitere indirekte Hinweise werden später noch angeführt.

Es sind also drei verschiedene Ladungszustände nach der Oberflächenkollision

von C_{60}^+ beobachtbar, was im Übrigen auch schon bei der Streuung von H^+ an Graphit der Fall ist [49]. Will man deren Intensitäten vergleichen, so ist die unterschiedliche Nachweeffizienz zu beachten (vgl. Anhang A.2). In guter Näherung kann man davon ausgehen, daß die Nachweeffizienz des MCP-Detektors nicht vom jeweiligen Ladungszustand des Teilchens abhängt. In diesem Fall sind die Intensitäten der Ionen direkt vergleichbar, da ihre kinetischen Energien identisch sind. Dagegen muß die Intensität der Neutralen korrigiert werden. Da sie nicht nachbeschleunigt werden, ist ihr Nachweis schlechter. Eine grobe Abschätzung der relativen Intensitäten mit Hilfe einer Extrapolation der Nachweeffizienzkurve von Abbildung A.3 in Anhang A.2 ergibt für die Streuung bei einer Kollisionsenergie von $E_{in} = 500eV$ im Maximum der Winkel- und Ankunftszeitverteilung 0.05% Kationen, 0.1% Anionen und 99.85% Neutrale. D.h., die ionischen Anteile unter den Streuprodukten sind sehr gering. Wie im Abschnitt 5.1.4 gezeigt wird, hängen aber die Intensitätsverhältnisse von den jeweiligen Streubedingungen ab. Bei einem Einfallswinkel von $\theta_{in} = 80^\circ$ und einer Kollisionsenergie im Bereich von $400 - 2000eV$ ist jedoch der Anteil der Neutralen generell mit stets mehr als 97% bei weitem dominierend.

5.1.3 Kinematische Aspekte: Ankunftszeit- und Winkelverteilungen

Geladene Teilchen, die die Oberfläche verlassen, können durch die Coulomb-Wechselwirkung mit der Oberfläche (Bildladung) im Gegensatz zu neutralen Teilchen verzögert und zur Oberfläche hin abgelenkt werden. Der Einfluß des Ladungstransfers auf die Kinematik des Oberflächenstoßes sollte sich daher in den Ankunftszeit- und Winkelverteilungen der verschiedenen Ladungszustände auswirken. In Abbildung 5.3 sind repräsentativ für den untersuchten Kollisionsenergiebereich die Winkel- und Flugzeitverteilungen der gestreuten Kationen, Anionen und Neutralen bei $E_{in} = 1114eV$ als Kontur-Diagramme dargestellt (dunkle Schattierung deutet hohe Intensität an). Die Ionen wurden durch die Ionenquelle des TOF2, deren Repeller-Platte sich im Abstand von $42mm$ zur Oberfläche befand, nachbeschleunigt. Im kationischen Streukanal sind mit deutlich geringerer Intensität neben C_{60}^+ auch die Fragmente C_{58}^+ und C_{56}^+ beobachtbar (vgl. Abb. 5.11). Die massenspezifischen Winkelverteilungen unterscheiden sich nicht voneinander, daher ist in Abbildung 5.3 das Integral über die Intensitäten

sämtlicher Kationen aufgetragen.

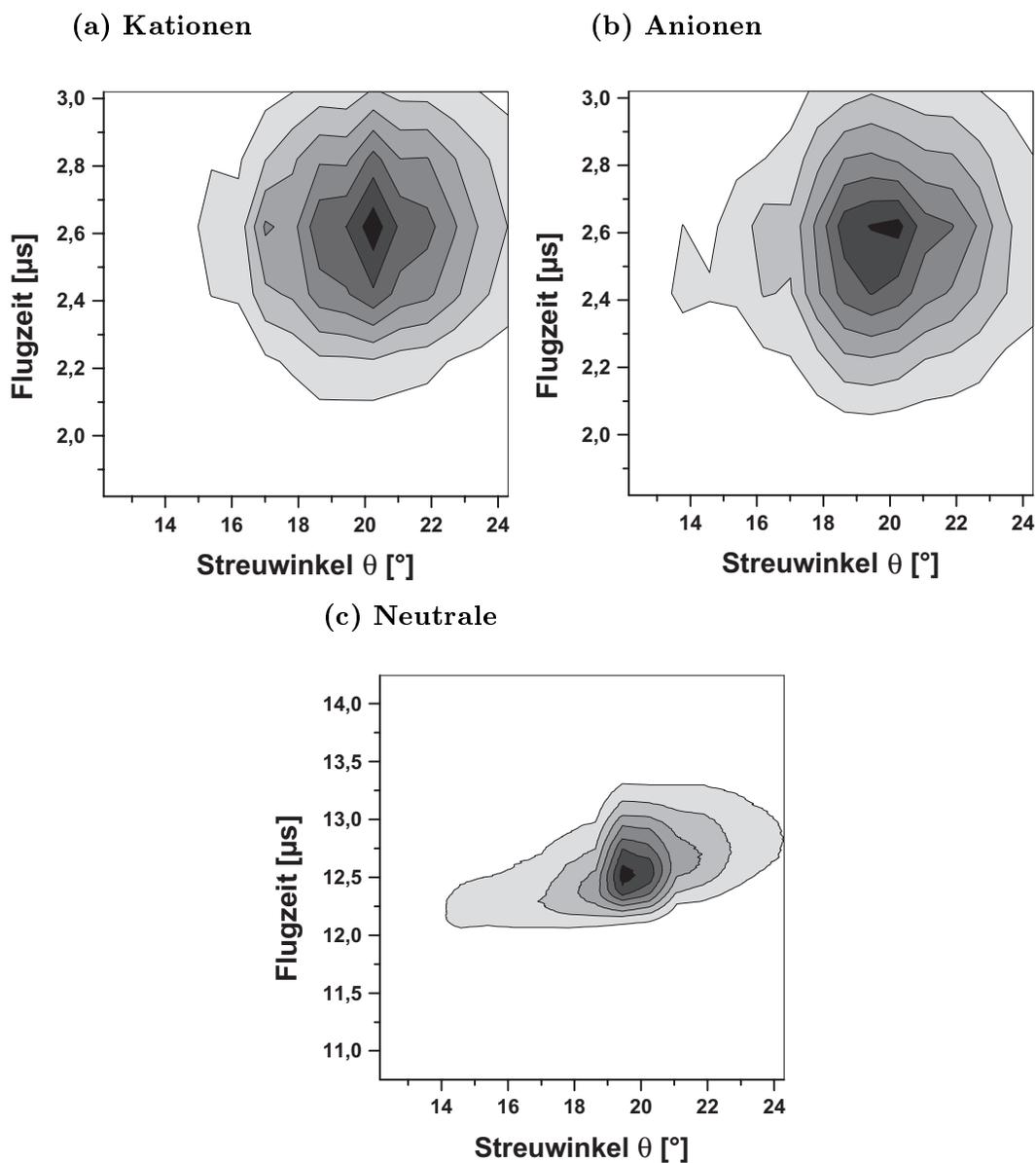


Abb. 5.3: Kontur-Diagramm der Flugzeit- und Winkelverteilung (a) der kationischen Streuprodukte C_{60}^+ und Fragmente, (b) von C_{60}^- und (c) der neutralen Streuprodukte ($E_{in} = 1114eV$, $\theta_{in} = 80^\circ$) (siehe Text).

Im Rahmen der apparativ bedingten Auflösung bezüglich Zeit und Winkel sind die Verteilungen der Anionen und Kationen identisch. Die Maxima der Verteil-

lungen liegen in etwa in spekularer Richtung bei 20° und bei einer Flugzeit von $2.6\mu s$. Diese Maxima können mit dem Maximum der Winkel- und Flugzeitverteilung des neutralen C_{60} verglichen werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Ionen nach etwa $42mm$ Flugstrecke durch Nachbeschleunigung aus einem größeren Raumwinkelement nachgewiesen werden als die Neutralen, die ohne Nachbeschleunigung nach $\approx 225mm$ Flugstrecke auf den MCP-Detektor treffen (vgl. Abs. 2.4.2 und A.4.2.4). Dies hat zur Folge, daß die Winkelverteilungen der Neutralen schmaler sind. Da auch die Flugstrecke bis zum Nachweis für die Neutralen länger ist, wirken sich zum einen Geschwindigkeitsdifferenzen der gestreuten Teilchen zeitlich stärker aus und führen zu einer Verbreiterung der Flugzeitverteilungen (es ist die unterschiedliche Zeitskala für Neutrale in Abb. 5.3 zu beachten) und zum anderen sind die Maxima der Flugzeitverteilungen zu späteren Zeiten ($\approx 12.4\mu s$) verschoben. Aus der bekannten Geschwindigkeit der Neutralen (Flugstrecke/Flugzeit) kann auf die Flugzeit bis zur Nachbeschleunigung der Ionen geschlossen werden. Man erhält so für das Maximum der Flugzeitverteilung des neutralen C_{60} einen Wert von $\approx 2.5\mu s$. Man findet also eine gute Übereinstimmung für die Neutralen und die Ionen bezüglich der Maxima in der Winkel- und Flugzeitverteilungen.

Diese Übereinstimmung der kinematischen Größen Streuwinkel und Geschwindigkeit unabhängig vom Ladungszustand des C_{60} ist zum einen ein weiterer Hinweis darauf, daß das Neutralsignal tatsächlich von C_{60}^0 stammt und z.B. nicht von gesputterten Oberflächenatomen. Zum anderen bedeutet es, daß der Ladungstransfer von einem oder zwei Elektronen von der Oberfläche zum Fullerene bei diesen Streubedingungen einen so kleinen Einfluß auf die Kinematik des Stoßes ausübt, daß er mit der vorhandenen Apparatur nicht meßbar ist. Im Gegensatz dazu konnten *Kolodney et al.* [47] bei der Streuung von neutralem C_{60} ($E_{in} = 10 - 50eV$ entsprechend $E_{in,\perp} = 0.3 - 1.5eV$, $\theta_{in} \approx 67.5^\circ$) an einem mit Graphit-ähnlichen Schichten bedeckten Nickel-Einkristall je nach Ladungszustand des auslaufenden C_{60} eine andere Winkelverteilung beobachten. (Das Maximum der Winkelverteilung des auslaufenden C_{60}^- lag näher an der Oberfläche als dasjenige des neutralen C_{60} .) Dies wurde auf die anziehende Wirkung der durch das Ion in der leitenden Oberfläche induzierten Bildladung zurückgeführt. Die dadurch bewirkte Abnahme der kinetischen Energie in der Bewegung senkrecht zur Oberfläche wurde zu $\approx 0.28eV$ bestimmt, was gerade außerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes liegt. Da die in unserem Experiment betrachte-

ten kinetischen Energien der einfallenden C_{60}^+ ($E_{in} = 500 - 2000 eV$ entsprechend $E_{in,\perp} = 15 - 60 eV$) deutlich höher sind, ist der Effekt der Bildladung prozentuell klein und deshalb nicht zu beobachten.

Offensichtlich ist der Ladungstransfer im betrachteten Kollisionsenergiebereich unabhängig von der Kinematik des Streuprozesses, er ist der Kinematik quasi überlagert.

5.1.4 Ladungstransfer in Abhängigkeit der Kollisionsenergie

Zusätzliche Informationen über den LTP erhält man aus der Energie- oder Geschwindigkeitsabhängigkeit der relativen Intensitäten der Ladungszustände. Die Intensitätsverhältnisse von Ionen zu Neutralen können nur durch eine grobe Abschätzung erhalten werden (s. Abs. 5.1.2), die auf der Extrapolation der Nachweiseffizienzkurve und einer Schätzung der Intensität der Neutralen im Maximum der Ankunftszeitverteilung beruht. Sie sind daher mit einer großen Unsicherheit behaftet. Dagegen ist die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von Kationen zu Anionen verlässlicher, da Anionen und Kationen in guter Näherung die gleiche Nachweiseffizienz besitzen und abgesehen von der Polarität der Potentiale an der Ionenquelle unter identischen Bedingungen (MCP-Vorderseite geerdet) nachgewiesen werden.

In Abbildung 5.4 ist das Intensitätsverhältnis von C_{60}^- zur Summe über alle Kationen (inklusive Fragmente) in Abhängigkeit der kinetischen Energie des einfallenden C_{60}^+ aufgetragen. Die jeweiligen Verhältnisse wurden in den Maxima der Winkel- und Ankunftszeitverteilungen ermittelt, die für Anionen und Kationen im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sind (vgl. Abs. 5.1.3). Die Werte sind teilweise an unterschiedlichen Meßtagen und bei unterschiedlichen Einstellungen des TOF1 und TOF2 bestimmt worden. An der Streuung der Werte bei einer Kollisionsenergie von etwa $800 eV$ erkennt man, wie kritisch das Intensitätsverhältnis von diesen Einstellungen abhängt. Dennoch ist eine eindeutige, nichtlineare Abnahme des Verhältnisses von 2.6 ± 0.6 bei $800 eV$ auf 0 bei $2.4 keV$ beobachtbar. Es stellt sich natürlich die Frage, wodurch die Abnahme des Intensitätsverhältnisses bewirkt wird. Prinzipiell sind mehrere Ursachen möglich. Z.B. könnte das Intensitätsverhältnis entweder aufgrund einer Abnahme der Intensität der Anionen oder einer Zunahme der Intensität der Kationen abnehmen, aber auch beides

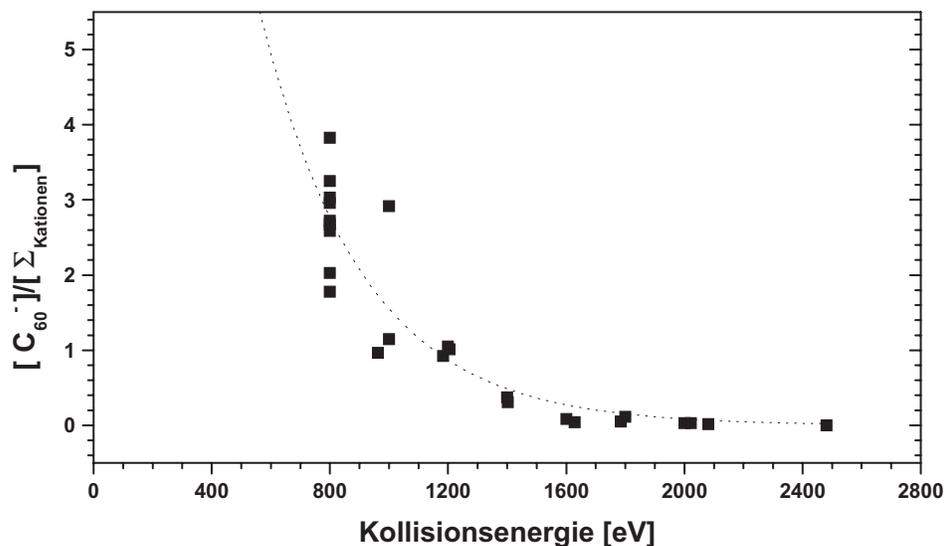


Abb. 5.4: Intensitätsverhältnis von Anionen (C_{60}^-) zu Kationen in Abhängigkeit der Kollisionsenergie bei der Streuung von C_{60}^+ ($\theta_{in} = 80^\circ$, siehe Text). Die gestrichelte Linie dient zur Führung des Auges.

zugleich wäre möglich. Dies kann nicht eindeutig aus dem Diagramm gefolgert werden. Es gibt jedoch Hinweise, daß die Abnahme durch eine gleichzeitige Zunahme der Intensität der Kationen und eine Abnahme der Intensität der Anionen bewirkt wird (s. Abs. 5.2.2). Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse von Anionen zu Kationen soll in den nächsten Abschnitten versucht werden Modelle für den Ladungstransfer zu überprüfen.

5.2 Diskussion

Im Folgenden wird die Ladungstransfer-Problematik bei der Streuung von C_{60}^+ an Oberflächen anhand von drei Fragenkomplexen detaillierter diskutiert.

1. Zunächst ist es überraschend, daß bei der Streuung von C_{60}^+ an Graphit mit einer Austrittsarbeit ϕ von etwa 4.7eV C_{60}^- überhaupt entsteht. Energetisch ist der Ladungstransfer des ersten Elektrons begünstigt (Die Ionisationsenergie von C_{60} beträgt 7.62eV), der zweite Elektronentransfer ist jedoch endoergisch (Die Elektronenaffinität von C_{60} beträgt 2.65eV). Allgemein

stellt sich daher die Frage: Wie kann die Entstehung der verschiedenen Ladungszustände beim Oberflächenstoß erklärt werden?

2. Bei der Interpretation der experimentellen Daten ist zu berücksichtigen, daß die Moleküle bei der Oberflächenkollision auch intern schwingungsangeregt werden. Diese Anregung ist zwar bei $\theta_{in} = 80^\circ$ im Vergleich zu steileren Einfallswinkeln gering (vgl. Abb. 5.1), dennoch kann sie nicht vernachlässigt werden. Es ist bekannt, daß bei großen Molekülen die Schwingungsfreiheitsgrade an die elektronischen Freiheitsgrade koppeln und zu verzögerten Ionisierungsprozessen führen können. Es ist also zu klären, welchen Einfluß die oberflächenstoßbedingte Schwingungsanregung des C_{60} auf die beobachtbaren Ladungszustände und ihre Intensitäten hat?
3. Grundsätzlich ist man bei LTP an den Raten für den Transfer und deren Abhängigkeiten von verschiedenen experimentellen Parametern wie z.B. der Austrittsarbeit und der Bandstruktur des Festkörpers, der energetischen Lage der elektronischen Zustände des Projektils oder dessen Geschwindigkeit interessiert. Wie sich herausstellen wird, geben die experimentell bestimmten Werte keinen direkten Zugang zu diesen Raten. Deshalb wird in diesem Abschnitt im Zusammenhang mit den oben angeführten Fragen ein Weg aufgezeigt, der es ermöglichen sollte die Transferraten zu ermitteln.

5.2.1 Ladungstransferprozesse (LTP)

Ähnlich wie im vorangegangenen Kapitel schon für die Kinematik von Oberflächenstößen großer Moleküle beschrieben, gibt es erst recht für deren Ladungstransferprozesse an der Oberflächen keine quantitativ aussagekräftigen Modelle. Dagegen gibt es aus dem wesentlich älteren Forschungsgebiet der Atomionen-Streuung sehr weit gediehene Modelle, die zum Teil eine beachtliche quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen liefern. Es ist daher erneut naheliegend, diese Konzepte auf das System C_{60}^+ -Graphit zu übertragen. Dies ist zwar eine Vereinfachung der Problematik, die mit Vorbehalten behaftet ist, sie ist aber hilfreich beim grundlegenden Verständnis der ablaufenden Prozesse.

5.2.1.1 Modelle aus der Atomionen-Streuung

Ausgangspunkt für das Ladungstransfer-Problem sind zwei ungestörte, sich in unendlichem Abstand befindliche Teilsysteme, die aus ionischem Projektil und Festkörper bestehen. Die elektronischen Niveaus des Projektils und ebenso die Bandstruktur des Festkörpers entsprechen denjenigen der isolierten Systeme. Mit abnehmendem Abstand der Teilsysteme findet eine gegenseitige Beeinflussung statt:

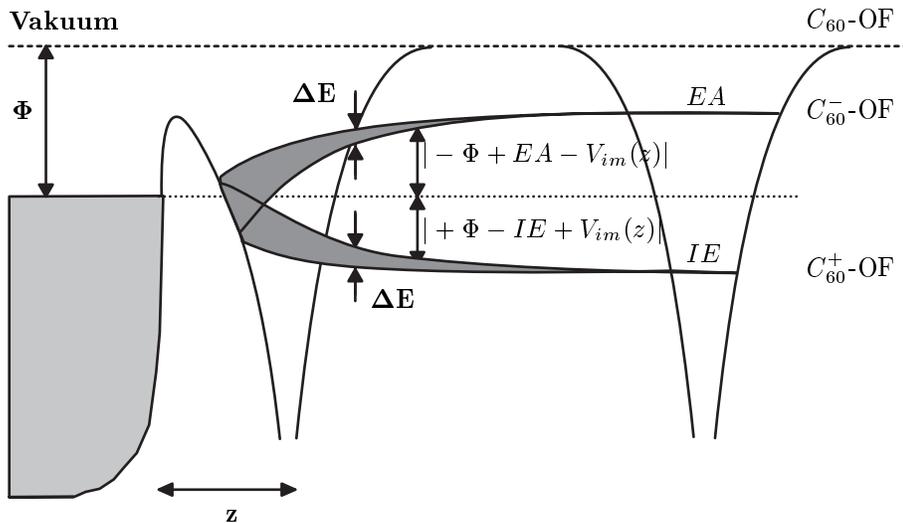


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der abstandsabhängigen Veränderungen der potentiellen Energie der Systeme C_{60} -Oberfläche(OF), C_{60}^- -OF und C_{60}^+ -OF. Austrittsarbeit: Φ , energetische Breite des Zustandes: ΔE (siehe Text).

- Da das Projektil ionischen Charakter besitzt, wird die Elektronendichte an der metallischen Streuoberfläche gestört und es bildet sich eine Ladungsverteilung entsprechend einer anziehenden Bildladung aus. Diese wechselwirkt sowohl mit dem Projektil-Rumpf als auch mit seinen Valenzelektronen und bewirkt eine Stabilisierung der ionischen Systeme. Dadurch werden die Differenzen der potentiellen Energien der Systeme C_{60}^+ -Graphit und C_{60}^- -Graphit zum Referenzsystem C_{60} -Graphit mit dem Abstand (z) zwischen Projektil und Oberfläche verschoben. Aus energetischer Sicht ist dies äquivalent damit, daß sich die elektronischen Niveaus (Ionisationsenergie IE

und Elektronenaffinität EA) des Projektils unter dem Einfluß der Bildladung entsprechend verschoben. Dies ist in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt.

- Die Wellenfunktionen der Festkörperelektronen fallen an der Oberfläche exponentiell ins Vakuum ab. Dieser Abfall hängt stark von der Energie der Elektronen in Bezug zum Vakuum-Niveau ab. An der Fermi-Kante ist die Ausdehnung der Wellenfunktionen ins Vakuum am größten. Die Wellenfunktionen können mit den Orbitalen des sich annähernden Projektils überlappen und zu einer weiteren, gegenseitigen Störung führen, die im Projektil eine energetische Verbreiterung ΔE der elektronischen Niveaus bewirkt (s.u.).

In Folge der gegenseitigen Beeinflussung können nun auf verschiedene Art und Weise Elektronen zwischen den Teilsystemen transferiert werden. Diese Transferprozesse können abhängig von der relativen energetischen Lage der elektronischen Niveaus des Festkörpers und des Projektils klassifiziert werden. Die Stärke der Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen bestimmt im wesentlichen die Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Prozesses bei einem gegebenen Projektil-Festkörper Abstand.

In [48] werden sechs verschiedene Prozesse unterschieden. Sie sind in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt. In den Verlauf der potentiellen Energie eines Elektrons sind die elektronischen Energieniveaus für den Festkörper (Jellium) und das Projektil (Coulomb) eingetragen. Die Pfeile zwischen diesen Niveaus deuten den Transfer eines Elektrons in ein unbesetztes Niveau oder ins Kontinuum an. In der oberen Reihe von Abbildung 5.6 sind die resonanten Ein-Elektronenprozesse abgebildet. Sie sind im Einzelnen:

1. Resonanter Elektroneneinfang (**RC**, resonant capture). Er wird bei einfach positiv geladenen Projektilen auch resonante Neutralisation (**RN**) genannt. Dieser Elektronentransferprozeß (ETP) findet zwischen einem besetzten elektronischen Niveau im Leitungsband des Festkörpers und einem unbesetzten Niveau des Projektils statt, welche die gleiche potentielle Energie besitzen, also resonant sind.
2. Resonante Ionisation (**RI**). Dieser ETP besteht im Übertrag eines Elektrons aus einem besetzten Niveau des Projektils in den unbesetzten Teil

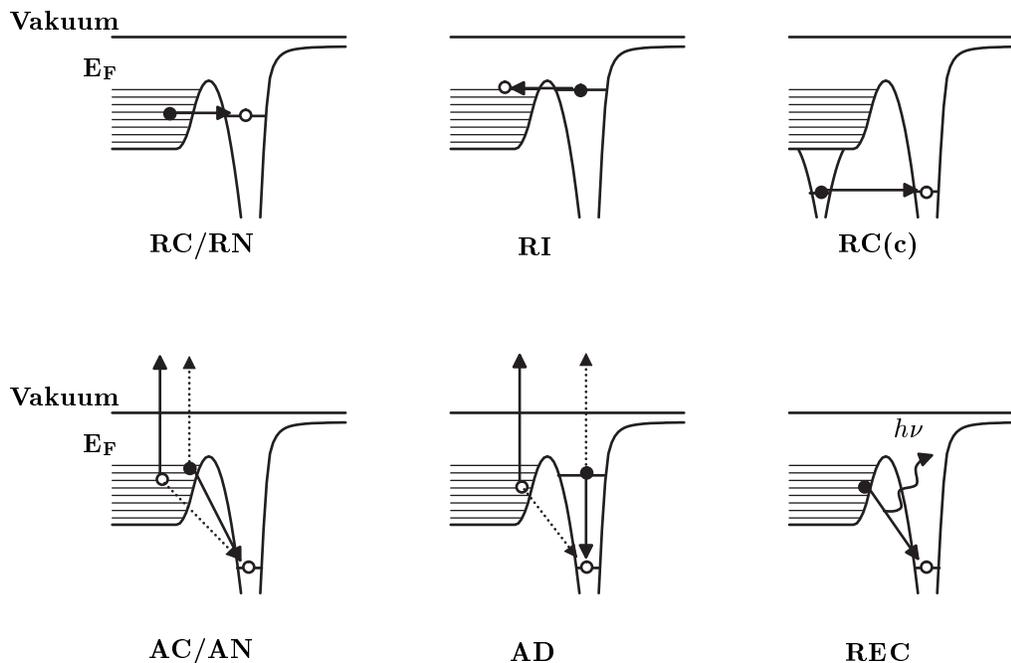


Abb. 5.6: Schematische Darstellung von Elektronen-Transferprozessen von Ionen und angeregten Atomen in der Nähe von metallischen Oberflächen (siehe Text).

des Leitungsbandes, der sich oberhalb des Fermi-Niveaus befindet. Das Projektil wird dabei ionisiert.

3. Resonanter Elektroneneinfang bei kernnahen Niveaus (**RC(c)**). Hier wird analog zu 1. ein Elektron vom Festkörper zum Projektil übertragen, die beteiligten elektronischen Energieniveaus sind energetisch tiefliegend und in der Nähe des Atomkerns. Dieser Prozeß kann zu Stückelberg-Oszillationen beim Ladungstransfer führen [50, 51].

Abgesehen vom sechsten, sehr unwahrscheinlichen ETP mit Photonenemission (**REC**), sind in der unteren Reihe von Abbildung 5.6 nur Zwei-Elektronenprozesse gezeigt. Bei diesen Zwei-Elektronenprozessen, die auch Auger-Prozesse genannt werden, wird ein Elektron von einem elektronischen Energieniveau im Leitungsband des Festkörpers in ein unbesetztes und energetisch tieferliegendes Niveau des Projektils (nicht resonant) übertragen und

ein zweites Elektron ins Vakuum emittiert. Eine Voraussetzung für die Auger-Prozesse ist, daß die beim Übertrag des ersten Elektrons freiwerdende Energie ausreicht, um das zweite Elektron ins Vakuum zu befördern. D.h. der energetische Unterschied der beteiligten Niveaus muß größer als die Austrittsarbeit des Festkörpers sein.

Beim Auger-Elektroneneinfang (**AC**, Auger capture) oder der Auger Neutralisation (**AN**, bei einfach positiv geladenen Projektilen) stammen die beteiligten Elektronen aus dem Leitungsband des Festkörpers. Bei der Auger Relaxation (**AD**, Auger de-excitation) ist jeweils ein Elektron aus dem Festkörper und dem Projektil beteiligt. Die gestrichelten Pfeile in Abbildung 5.6 zeigen die alternativen Prozesse an.

Bei Annäherung des Projektils an die Oberfläche können auch Kombinationen der oben angeführten Prozesse stattfinden (z.B. **RC+AD**). Da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der einzelnen Prozesse vom Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen des Projektils und des Festkörpers abhängt, finden die resonanten Prozesse (**RC**, **RN**, **RI**) schon in größerer Entfernung vom Festkörper statt. Die beteiligten Niveaus liegen im Festkörper in der Nähe des Fermi-Niveaus und sind im Projektil die energetisch höherliegenden. Die entsprechenden Wellenfunktionen haben also eine größere Ausdehnung ins Vakuum. Dagegen treten die Zwei-Elektronenprozesse und der **RC(c)**-Prozeß erst bei kleinerem Abstand auf, da die beteiligten Niveaus in Kernnähe liegen und die entsprechenden Wellenfunktionen stärker lokalisiert sind.

Um herauszufinden welche ETP aus der obigen Auswahl für das konkrete System C_{60}^+ -Graphit relevant sind, müssen die in Frage kommenden elektronischen Niveaus des C_{60} , die Bandstruktur des Graphits, sowie deren relative energetische Lage zueinander betrachtet werden:

Beim verwendeten Projektil C_{60}^+ sind vermutlich Orbitale beim Ladungstransfer beteiligt, deren Energie kleiner gleich der 1.Ionisationsenergie ($IE = 7.62eV$) des C_{60} ist. Graphit ist ein Halbmetall, dessen Austrittsarbeit bei $4.7eV$ liegt. Seine Bandstruktur ist in Kapitel 3 diskutiert.

Beim Übertrag des ersten Elektrons ist die maximal freiwerdende Energie kleiner als die Austrittsarbeit ϕ , so daß bei Verwendung von C_{60}^+ als Projektil keine Auger-Prozesse auftreten können (s.o). Dagegen sind die resonanten Prozesse **RC** bzw. **RN** möglich.

5.2.1.2 Berechnung der Besetzungsverteilung bei resonanten Prozessen

Die resonanten Prozesse können theoretisch durch den zeitabhängigen Anderson Hamilton-Operator modelliert werden [56, 57], der in seiner ursprünglichen, zeitunabhängigen Form die Wechselwirkung von elektronischen Niveaus einer Störstelle mit dem Leitungsband eines Festkörpers beschreibt. Die Niveaus des Projektils entsprechen denjenigen der Störstelle. Der Hamilton-Operator besitzt folgende Form:

$$H(t) = \sum_a \epsilon_a(t) n_a(t) + \frac{1}{2} \sum_{a_1 \neq a_2} U_{a_1 a_2} n_{a_1}(t) n_{a_2}(t) + \sum_k \epsilon_k(t) n_k(t) + \sum_{a,k} [V_{ak}(t) c_k^\dagger(t) c_a(t) + H.C.] \quad (5.1)$$

Wobei die Abkürzung $H.C.$ für den Hermitesch konjugierten Operator steht. a ist Platzhalter für sämtliche Quantenzahlen (Spin und Raum) eines Orbitals im Projektil und k für diejenigen des Festkörpers. ϵ_a und ϵ_k bezeichnen die Energien der jeweiligen elektronischen Niveaus. n_a und n_k sind die Besetzungszahl-Operatoren der Niveaus im Projektil bzw. Festkörper. c_k^\dagger , c_k , c_a^\dagger und c_a sind die entsprechenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Der intra-atomare Korrelationsterm $U_{a_1 a_2}$ beschreibt die Coulomb- und Austausch-Wechselwirkung, die bei Mehrfach-Besetzung von Projektil-Niveaus relevant wird. V_{ak} ist schließlich das Übergangsmatrixelement, das die Wechselwirkung zwischen den Projektil- und den Festkörper-Niveaus beschreibt.

Die Zeitabhängigkeit des Hamilton-Operators folgt aus der Bewegung des Projektils relativ zum Festkörper. Als erste Vereinfachung wurde im Hamilton-Operator die Lage der Energieniveaus im Festkörper zeitunabhängig angenommen ($\epsilon_k(t) \rightarrow \epsilon_k$). Sie werden also nicht (auch nicht lokal) durch die Gegenwart des Projektils gestört. Das Übergangsmatrixelement beeinflusst die Besetzung der Projektil-Niveaus über die Rate

$$\Gamma_a(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |V_{ak}(t)|^2 \delta(\epsilon_a(t) - \epsilon_k). \quad (5.2)$$

Für den Grenzfall eines breiten Bandes im Festkörper, der hier betrachtet wird (vgl. Kap. 3 Abs. 3.1), kann diese Größe bei Resonanz mit der gesamten Breite des elektronischen Niveaus des Projektils identifiziert werden (Breitband-Limit). Als weitere Vereinfachung wird nur die Bewegung des Projektils senkrecht zur

Oberfläche berücksichtigt. Die Parallelbewegung kann jedoch die Ladungstransferwahrscheinlichkeit beeinflussen [59, 60, 61], da im Inertialsystem des Projektils die Energien der Elektronen im Festkörper von ihren ursprünglichen Werten (im Inertialsystem des Festkörpers) verschoben sind. Dies führt zu einer Veränderung der Besetzung der elektronischen Zustände im Festkörper, die in Resonanz mit Projektil-Niveaus sind, und damit zu einer Veränderung der Transferraten. Bei kleinen (hyperthermischen) Parallel-Geschwindigkeiten ist dieser Effekt jedoch gering.

Die mit dem Hamilton-Operator 5.1 assoziierte Schrödinger-Gleichung kann gelöst werden [56, 57]. Der Einfachheit halber soll ein Modellprojektil betrachtet werden, das nur zwei Niveaus 1 und 2 mit den Energien ϵ_1 und ϵ_2 besitzt. Jedes kann entweder nicht oder nur einfach besetzt werden. Dies ist zwar ein idealisiertes System, das so nicht in der Natur angetroffen wird, dennoch ist es nützlich, wichtige Effekte beim resonanten Ladungstransfer qualitativ zu demonstrieren. Für den Fall zweier beteiligter Niveaus im Projektil kann anstelle der ersten beiden projektilspezifischen Terme im Hamilton-Operator ein Konstrukt aus Pseudo-Zuständen eingeführt werden, welche sich aus den Besetzungskonfigurationen der zwei Niveaus ergeben (vgl. Abb. 5.7). Die Zustände mit ihren

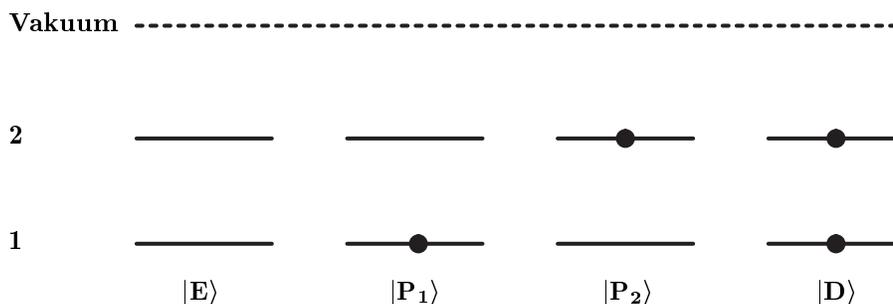


Abb. 5.7: Aus den beiden beteiligten Molekülorbitalen ergeben sich vier Besetzungskonfigurationen. Die \bullet deuten Elektronen an (siehe Text).

unterschiedlichen Energien sind im Einzelnen: Kein Niveau ist durch ein Elektron besetzt ($|E\rangle$, ϵ_E). Dieser Zustand soll als Modell für C_{60}^+ dienen. Entweder das eine ($|P_1\rangle$, $\epsilon_{P_1} = \epsilon_1$) oder das andere Niveau ($|P_2\rangle$, $\epsilon_{P_2} = \epsilon_2$) ist besetzt, entsprechend C_{60}^0 im Grundzustand oder elektronisch angeregten Zustand. Oder beide

Niveaus sind besetzt ($|D\rangle$, $\epsilon_D = \epsilon_1 + \epsilon_2 + U_{12}$), was C_{60}^- entspricht. Die Besetzungszahlen der Niveaus ergeben sich aus den Besetzungszahlen der Pseudo-Zustände zu

$$n_1(t) = n_{P_1}(t) + n_D(t) \quad (5.3)$$

$$n_2(t) = n_{P_2}(t) + n_D(t). \quad (5.4)$$

Zusätzlich wird noch eine semi-klassische Näherung angewendet, die zu einfachen Ratengleichungen für die Besetzungszahlen der Pseudo-Zustände führt. Die semi-klassische Näherung liefert für hyperthermische Geschwindigkeiten des Projektils die gleichen Resultate wie die quantenmechanische Lösung [56, 58] und ist bei Vertikal-Geschwindigkeiten unter $0.1\text{\AA}/fs$ adäquat. Im speziellen Fall der C_{60}^+ -Streuung bei $\theta_{in} = 80^\circ$ entspricht dies Kollisionsenergien unter $12keV$. Die Ratengleichungen sehen wie folgt aus:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_E &= -\Gamma_1 f(\epsilon_1)n_E(t) - \Gamma_2 f(\epsilon_2)n_E \\ &\quad + \Gamma_1(1 - f(\epsilon_1))n_{P_1} + \Gamma_2(1 - f(\epsilon_2))n_{P_2} \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_{P_1} &= -\Gamma_1(1 - f(\epsilon_1))n_{P_1} + \Gamma_1 f(\epsilon_1)n_E \\ &\quad - \Gamma_{2+}f(\epsilon_2 + U_{12})n_{P_1} + \Gamma_{2+}(1 - f(\epsilon_2 + U_{12}))n_D \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_{P_2} &= -\Gamma_2(1 - f(\epsilon_2))n_{P_2} + \Gamma_2 f(\epsilon_2)n_E \\ &\quad - \Gamma_{1+}f(\epsilon_2 + U_{12})n_{P_2} + \Gamma_{1+}(1 - f(\epsilon_1 + U_{12}))n_D \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_D &= -\Gamma_{1+}(1 - f(\epsilon_1 + U_{12}))n_D - \Gamma_{2+}(1 - f(\epsilon_2 + U_{12}))n_D \\ &\quad + \Gamma_{1+}f(\epsilon_1 + U_{12})n_{P_2} + \Gamma_{2+}f(\epsilon_2 + U_{12})n_{P_1} \end{aligned} \quad (5.8)$$

f bezeichnet hierbei die Fermi-Funktion $f(E, T) = 1/(1 + e^{-(E-\phi)/(k_B T)})$ und U_{12} steht für den intra-atomaren Korrelationsterm. Γ_{1+} , Γ_{2+} und Γ_1 , Γ_2 sind die Raten für den Elektronentransfer in die Niveaus 1 und 2, falls das jeweilige andere Niveau besetzt (+) bzw. nicht besetzt () ist. Sie sind aufgrund der intra-atomaren Korrelation prinzipiell unterschiedlich.

Wie man an den Gleichungen 5.5 - 5.8 erkennt, verhält sich das System als wären vier verschiedene Energieniveaus ϵ_1 , ϵ_2 , $\epsilon_1 + U_{12}$ und $\epsilon_2 + U_{12}$ vorhanden. Die letzteren beiden Energien entsprechen nicht realen Zuständen. Sie rühren daher, daß der Anionen-Zustand über zwei verschiedene Kanäle gebildet werden und zerfallen kann. Wie später gezeigt wird, ist der Ladungstransfer immer dann stark

beeinflusst, wenn eines dieser Niveaus das Fermi-Niveau kreuzt.

Da der Korrelationsterm für C_{60} derzeit nicht bekannt ist und die Berücksichtigung der Korrelation zudem das Verständnis auf diesem noch qualitativen Niveau der Interpretation nicht erleichtert, wurde er im Folgenden vernachlässigt ($U_{12} = 0$). Dies hat zur Folge, daß die Besetzung der beiden Niveaus 1 und 2 unabhängig voneinander stattfindet und somit für die Raten $\Gamma_1 = \Gamma_{1+}$ und $\Gamma_2 = \Gamma_{2+}$ gilt.

Um die Besetzungszahlen in Abhängigkeit vom Abstand z des C_{60}^+ zur Oberfläche zu studieren, müssen die obigen kinetischen Gleichungen transformiert werden. Der Einfachheit halber benutzt man die Substitution $z = v_{\perp} t$. Die Senkrecht-Bewegung des Projektils wird somit als geradlinig gleichförmig bis zum Umkehrpunkt an der Oberfläche und anschließend mit umgekehrter Richtung erneut geradlinig gleichförmig angenommen. Diese Näherung vereinfacht die Lösung der Ratengleichungen, ihr Einfluß auf die Ergebnisse, der z.B. in [62] theoretisch untersucht wurde, wird nicht berücksichtigt.

Die ortsabhängigen Ratengleichungen können versuchsweise für das C_{60}^+ -Graphit-System numerisch integriert werden, um den Einfluß der verschiedenen Parameter zu demonstrieren. Die Verschiebung der beiden beteiligten Niveaus im Projektil unter dem Einfluß der Bildladung sind gegeben, ihre energetische Lage wurde mit der Ionisationsenergie und der Elektronenaffinität von C_{60} identifiziert, weswegen sie im folgenden auch mit IE -Niveau und EA -Niveau bezeichnet werden. Ihr funktionaler Zusammenhang ist in Abbildung 5.8 oben dargestellt. Der Umkehrpunkt des Projektils vor der Oberfläche wurde auf 1.0\AA gelegt und ist durch die durchgezogene, senkrechte Linie gekennzeichnet, das Fermi-Niveau ist durch die horizontale Linie markiert. Dieses Niveau wird vom EA - und IE -Niveau im Abstand von 1.8\AA bzw. 1.2\AA (ohne Berücksichtigung der Niveau-Verbreiterung) gekreuzt.

Für die numerische Integration der Gleichungen 5.5 - 5.8 sind folgende Größen vorzugeben: Austrittsarbeit ϕ , Temperatur des Festkörpers T , Geschwindigkeit des C_{60}^+ v_{\perp} . Desweiteren müssen die Raten Γ_1, Γ_2 und ihr funktionaler Zusammenhang mit z vorgegeben werden. Um die experimentellen Gegebenheiten zu modellieren, wurde die Temperatur auf $T = 300\text{K}$ festgesetzt. Die Geschwindigkeit und die Austrittsarbeit wurden entsprechend den experimentellen Bedingungen variiert, wobei für $v_{\perp, in} = v_{\perp, out}$ Werte von $0.02 - 0.04\text{\AA}f s^{-1}$ entsprechend $E_{in} = 500 - 2000\text{eV}$ und für ϕ Werte von $4.5 - 5.0\text{eV}$ eingesetzt wurden. Die Ra-

ten wurden durch eine exponentielle Abnahme mit z angenähert ($\Gamma = \Gamma^0 e^{-\alpha z}$). Dieser Ansatz ist naheliegend, da die Raten im wesentlichen vom Überlapp der Wellenfunktionen abhängen, welcher bei exponentiell ins Vakuum abfallenden Wellenfunktionen ebenfalls exponentiell mit dem Abstand abnimmt. Durch den Überlapp wird der resonante Elektronentransfer ermöglicht und die Lebensdauer ($\propto 1/\text{Rate}$) der elektronischen Niveaus im Projektil nimmt ab. Damit ist über die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta E \Delta t = \Delta E / \Gamma \geq \hbar/2$ eine Verbreiterung der elektronischen Niveaus des C_{60} verknüpft. Der Breite eines Niveaus von $\Delta E = 1\text{eV}$ entspricht eine Rate von $\Gamma^0 = 3\text{fs}^{-1}$. Insgesamt sind also vier Größen ($\alpha_1, \alpha_2, \Gamma_1^0, \Gamma_2^0$) unbekannt.

5.2.1.3 Ergebnisse

In Abbildung 5.8 sind für einen Satz von Parametern, der die experimentellen Beobachtungen qualitativ wiedergibt, die Besetzungszahlen n_{P_1} , n_{P_2} (Mitte) und n_E , n_D (unten) und die Energien ϵ_1 und ϵ_2 (oben) für die vier Pseudo-Zustände in Abhängigkeit von z aufgetragen. Es wurden folgende Werte verwendet: $T = 300\text{K}$, $\phi = 4.7\text{eV}$, $v_{\perp} = 0.03\text{\AA}f\text{s}^{-1}$ (entsprechend 1113eV), $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0.3\text{fs}^{-1}$ und $\alpha_1 = \alpha_2 = 1.0\text{\AA}^{-1}$.

Die Besetzungen der Zustände korrelieren mit dem Kreuzen der Energieniveaus mit der Fermi-Kante. Energieniveaus, die sich unterhalb der Fermi-Kante befinden, führen zur Besetzung von Zuständen, während Energieniveaus oberhalb der Fermi-Kante zur Entleerung von Zuständen führen. So nimmt bei Annäherung des C_{60}^+ ($n_E(z = \infty) = 1$) an die Oberfläche die Besetzungszahl n_E des Zustandes $|E\rangle$ ab. Stattdessen wird das IE -Niveau ab 5\AA Entfernung zunehmend besetzt (n_{P_1} steigt), das C_{60}^+ wird neutralisiert. Bei etwa 2\AA taucht das EA -Niveau unter das Fermi-Niveau ab, die Elektronentransferrate in dieses Niveau steigt und die Besetzung n_{P_2} nimmt zu. Bis das IE -Niveau dann bei 1.2\AA über die Fermi-Kante steigt, nimmt damit auch die Besetzung von $|D\rangle$ (C_{60}^-) zu und durchläuft entsprechend ein Maximum. Danach nimmt dessen Besetzung und ebenso die Besetzung von $|P_1\rangle$ wieder ab. Sie steigen erst wieder an, wenn das IE -Niveau beim Entfernen des Projektils von der Oberfläche wieder unter die Fermi-Kante sinkt. Schließlich steigt auch das EA -Niveau wieder über die Fermi-Kante, womit eine Abnahme der Besetzungen der Zustände $|P_2\rangle$ und $|D\rangle$ auf konstante Werte einher geht. Daß letztendlich ein Teil der Projektilen dennoch als Anionen den

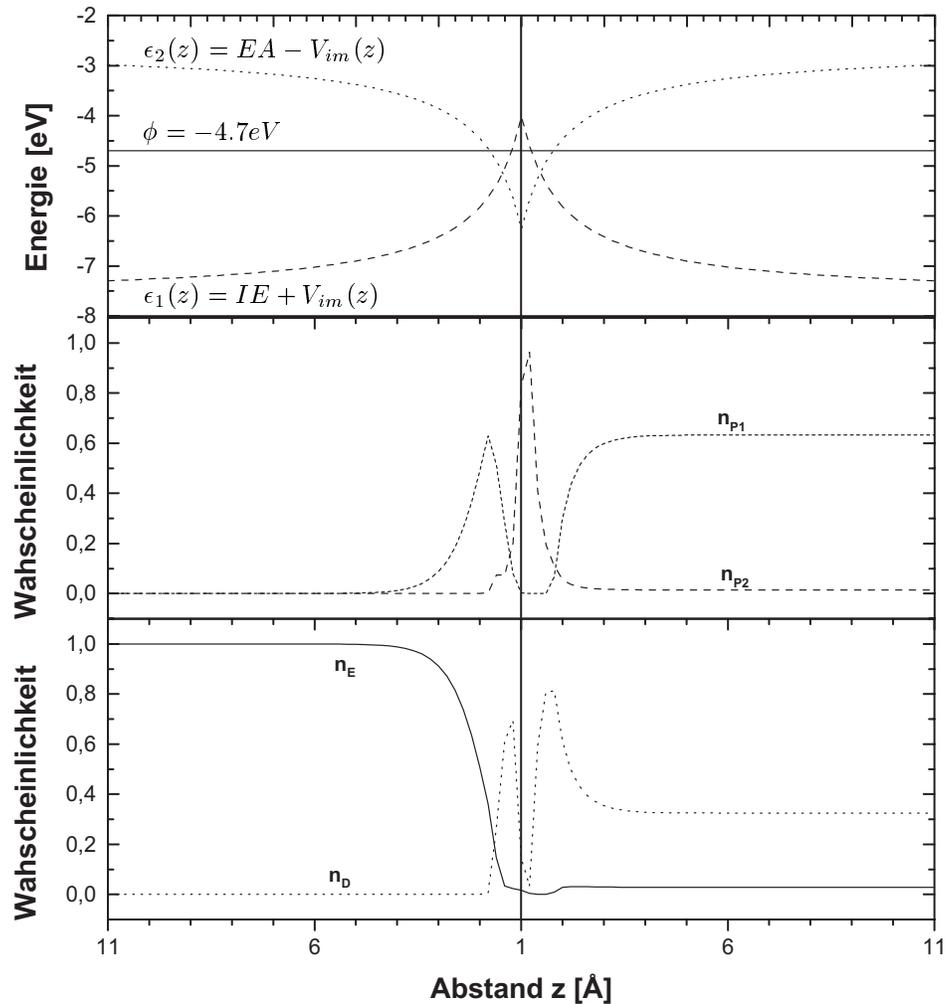


Abb. 5.8: oben: Energie der einzelnen Besetzungskonfigurationen, Mitte und unten: Besetzungswahrscheinlichkeit für die vier möglichen Besetzungskonfigurationen (siehe Text).

Streuprozeß überleben, liegt daran, daß aufgrund der Geschwindigkeit des Projektils der Elektronentransfer nicht adiabatisch ablaufen kann.

Abschließend wird noch der Einfluß der verschiedenen Parameter diskutiert.

- Der **Ladungszustand** des einlaufenden Projektils hat im untersuchten Energiebereich keinen Einfluß. Das Projektil verliert aufgrund der hohen Transferraten in der Nähe der Oberfläche ($z < 5\text{Å}$) die Erinnerung an

seinen ursprünglichen Ladungszustand.

- Die **Geschwindigkeit** des Projektils hat große Auswirkungen auf die Besetzung der Niveaus nach dem Stoß. Je höher die Geschwindigkeit im untersuchten Geschwindigkeitsbereich ist, umso höher ist die Besetzung n_D des $|D\rangle$ -Zustandes und umso höher ist die Überlebenswahrscheinlichkeit des C_{60}^- . In Abbildung 5.9 oben ist dieser Sachverhalt, der Folge der Nicht-Adiabatizität des Ladungstransfers ist, für die obigen Parameter dargestellt. Für diesen Fall zeigt es sich, daß die Besetzung des $|D\rangle$ (C_{60}^-) um einen Faktor zwei zunimmt, während die Besetzung von $|P_1\rangle$ (C_{60}^0) stark abnimmt.

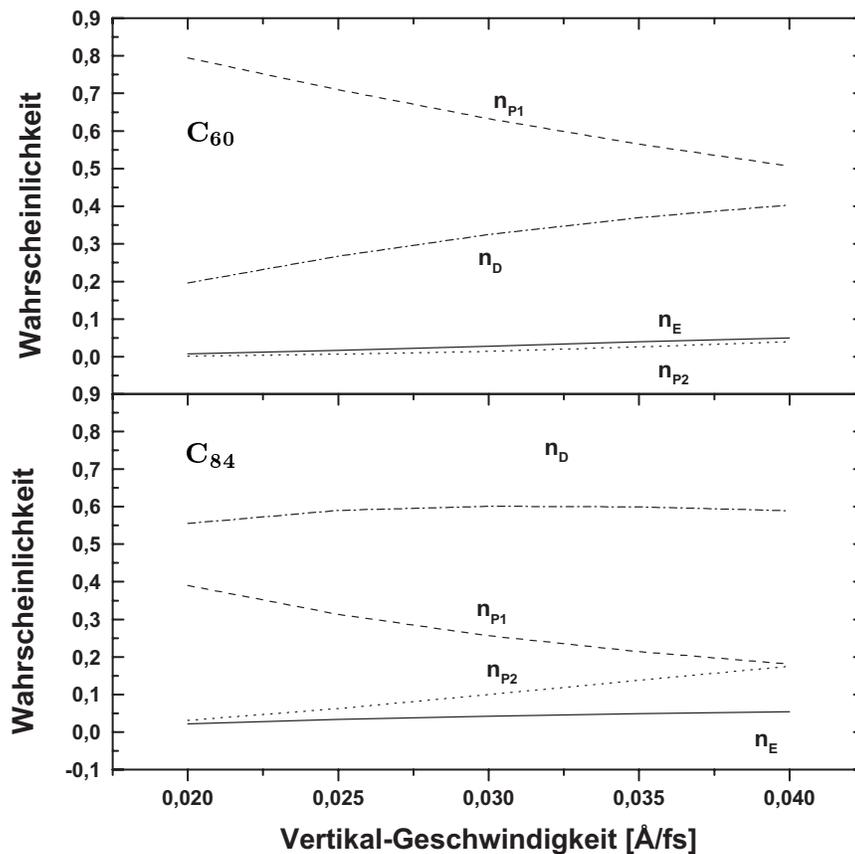


Abb. 5.9: Besetzungswahrscheinlichkeit der Pseudo-Zustände in Abhängigkeit von v_{\perp} , oben: C_{60} , unten: C_{84} .

- Die **Temperatur** des Festkörpers beeinflusst ebenfalls die Besetzung des n_D -Niveaus. Je höher die Temperatur des Festkörpers ist, umso mehr elektronische Niveaus oberhalb der Fermi-Kante sind besetzt und umso früher und länger ist das EA -Niveau in Resonanz mit besetzten Zuständen. Dies erhöht die Besetzungswahrscheinlichkeit des $|D\rangle$ -Zustandes. Der Effekt ist im Bereich von $100 - 1000K$ für die obigen Parameter ($v_{\perp} = 0.03 \text{ \AA} f s^{-1}$) unwesentlich.
- Die Auswirkungen der **Austrittsarbeit** sind groß (vgl. Abb. 5.10). Eine

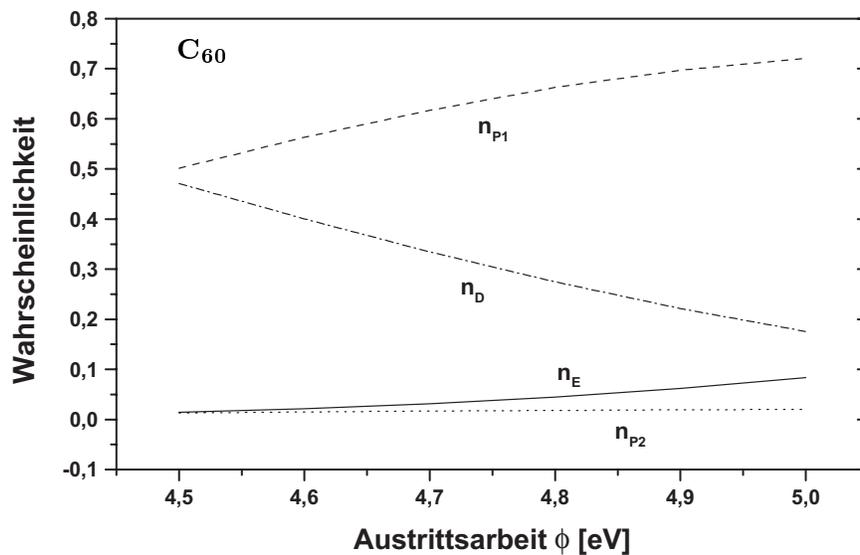


Abb. 5.10: Besetzungswahrscheinlichkeit der Pseudo-Zustände in Abhängigkeit der Austrittsarbeit ϕ .

Änderung der Austrittsarbeit von $\phi = 4.5eV$ auf $5.0eV$ vermindert die Besetzung des n_D -Niveaus und damit die Intensität von C_{60}^- um einen Faktor von 2.5 für die obigen Parameter.

- Die **Lage des Umkehrpunktes** hängt mit der Geschwindigkeit des Projektils zusammen. Je höher die Geschwindigkeit ist, umso dichter liegt der Umkehrpunkt an der Oberfläche. Ist der Umkehrpunkt weiter von der Oberfläche entfernt, so ist dort die Verschiebung der Niveaus sowie der Überlapp der Wellenfunktionen und damit die Verbreiterung der Niveaus geringer.

Damit sind auch die Transferraten kleiner. Die Besetzung des EA -Niveaus fällt deshalb mit zunehmender Entfernung kontinuierlich auf 0 ab.

- Die **Raten** $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{1+}, \Gamma_{2+}$ beeinflussen die Besetzungen der Zustände entscheidend. Durch die Wahl der Raten können nahezu beliebige Besetzungen der Niveaus erreicht werden. Deshalb sollten sie für quantitative Analysen mit Gleichung 5.2 berechnet werden.
- Bei fester Austrittsarbeit spielen die **energetische Lage der beteiligten Niveaus** des Projektils eine große Rolle. Dies ist ebenfalls in Abbildung 5.9 (unten) in Abhängigkeit der Senkrecht-Geschwindigkeit für C_{84} veranschaulicht. Das IE -Niveau von C_{84} liegt bei $-7.15eV$ [63] und das EA -Niveau bei $-3.15eV$ [64]. Die Raten von C_{60} wurden übernommen. Während die Besetzung des $|P1\rangle$ -Zustandes stark abnimmt, bleibt die Besetzungszahl n_D nahezu konstant. Im Vergleich zu C_{60} entsteht mehr C_{84}^- (60%) und weniger C_{84}^0 durch die Kollision.

5.2.1.4 Fazit

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit Hilfe der Modelle für den Ladungstransfer bei Atomionen-Streuung die Beobachtungen bei der C_{60}^+ -Streuung qualitativ erklärt werden können. Die ablaufenden Ladungstransferprozesse sind resonante Prozesse. Das Auftreten von C_{60}^- kann durch die Verschiebung des EA -Niveaus unter die Fermi-Kante des Graphits, die Verbreiterung des Niveaus und durch die Nicht-Adiabatizität des Ladungstransfervorganges verstanden werden. Quantitative Aussagen hängen von der genauen Kenntnis der kritischen Größen für die Berechnung von Besetzungswahrscheinlichkeiten ab. Diese sind im Einzelnen die Austrittsarbeit, die intra-atomare Korrelation, die Raten und die Lage des Umkehrpunktes. Beim Umkehrpunkt stellt sich die Frage, welcher Abstand zwischen Oberfläche und Fulleren-Käfig relevant ist. Es ist nicht sinnvoll den Umkehrpunkt auf den Schwerpunkt des C_{60} zu beziehen, da in diesem Fall ein Teil des Käfigs (Durchmesser etwa 7\AA) bereits in die Oberfläche eingetaucht sein kann. Weitere zu klärende Fragen sind:

1. Ist das C_{60} als Zwei-Niveau-System zu betrachten und welchen Einfluß hat die Entartung der Niveaus?

2. C_{60} wird beim Stoß an der Oberfläche deformiert. Werden die elektronischen Niveaus davon beeinflusst?
3. C_{60} ist ein großes Projektil, das beim Stoß die Oberfläche lokal stark verändert (vgl. Kapitel 4). Wie verändern sich dabei die lokalen Eigenschaften, wie z.B. Austrittsarbeit und Temperatur der Graphitoberfläche und welchen Einfluß haben sie auf den Ladungstransfer?

5.2.2 Verzögerte Prozesse

5.2.2.1 Verzögerte Prozesse und Schwingungsanregung

Unimolekulare, kinetisch verzögerte Zerfallsprozesse von angeregten großen Molekülen oder Clustern sind hinlänglich bekannt und wurden für den speziellen Fall der C_{60}^+ -Streuung an Graphit experimentell und theoretisch vielfältig untersucht [2, 8, 41, 67]. Generell wurden zwei verschiedene Prozesse identifiziert: die verzögerte Fragmentation und die verzögerte Elektronenemission. Die verzögerte Elektronenemission wird bei neutralen Teilchen auch Thermoionisation genannt und wurde für angeregtes C_{60} u.a. in [68, 69, 70] studiert. Bei anionischen Teilchen wird die Elektronenemission als Thermoneutralisation bezeichnet. Erste Experimente mit C_{60}^- , das durch Oberflächenkollisionen angeregt wurde, haben *Whetten et al* [40] durchgeführt. Außerdem wurde der Prozeß auch bei gesputtertem C_{60}^- beobachtet [71].

Da die verzögerte Elektronenemission den Ladungszustand der gestreuten Moleküle nach der Kollision ändert, kann sie natürlich einen Einfluß auf die nach einer Flugstrecke von ca. 42mm gemessenen Intensitäten der Ladungszustände haben. Konkret hängt die Stärke dieses Einflusses von der beim Stoß aufgenommenen inneren Energie der Moleküle und deren Flugzeit bis zum Nachweis ab. D.h. die experimentell bestimmten relativen Intensitäten geben a priori nicht die tatsächlichen Verhältnisse an der Oberfläche wieder. Deswegen ist eine sorgfältigere Betrachtung des Streuprozesses notwendig.

Die Schwingungsanregung des C_{60} durch den Oberflächenstoß ist bei $\theta_{in} = 80^\circ$ und gleicher Kollisionsenergie zwar geringer als bei steileren Einfallswinkeln (vgl. Abb. 5.1), dennoch ist sie nicht vernachlässigbar, wie in Abbildung 5.11 zu erkennen ist.

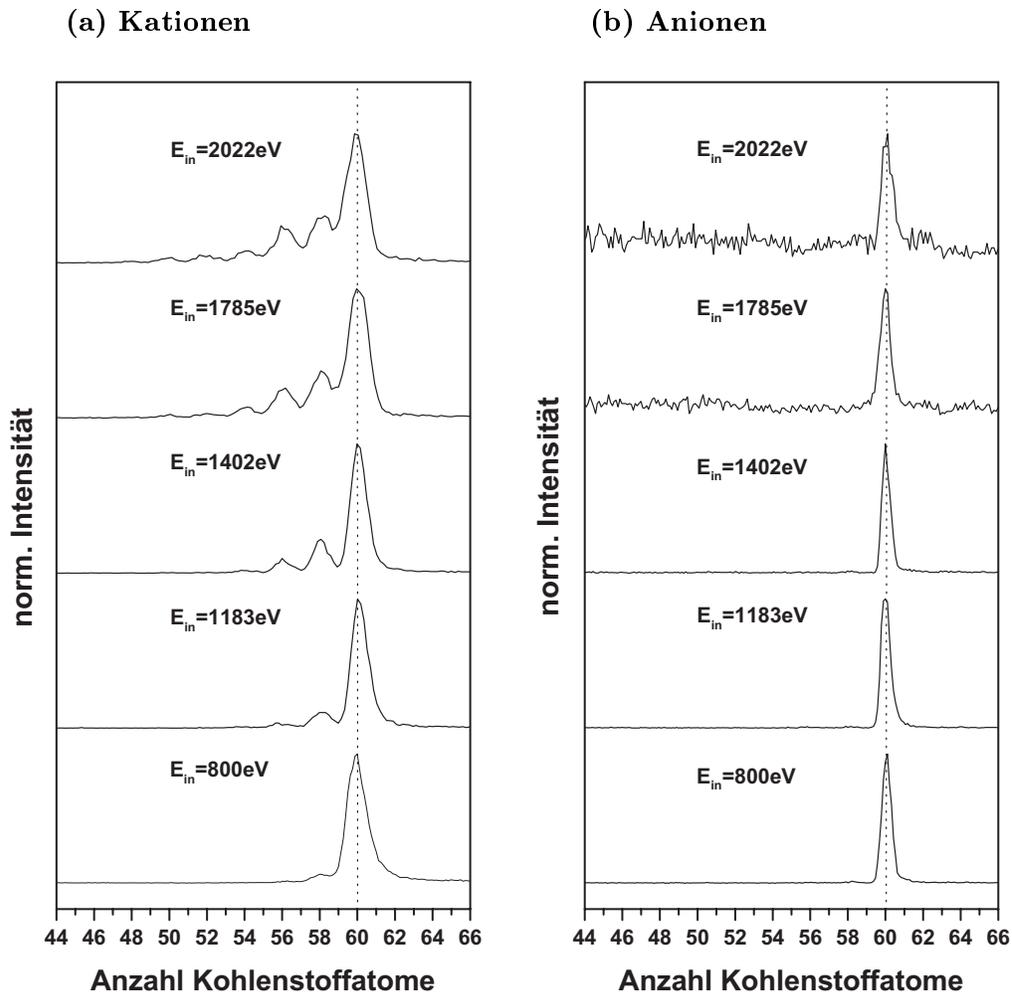


Abb. 5.11: Fragmentmassenspektren bei der C_{60}^+ -Streuung unter $\theta_{in} = 80^\circ$:
 (a) kationische Streuprodukte (b) anionische Streuprodukte.

Bei einem Einfallswinkel von 80° wurde der Einfluß der Kollisionsenergie auf das Fragmentationsverhalten bei repräsentivem Streuwinkel (spekular) und repräsentativer Flugzeit untersucht. Im kationischen Kanal beobachtet man schon bei $E_{in} = 800\text{eV}$ eine sehr geringe Fragmentation zu C_{58}^+ . Die Fragmentation nimmt mit der Kollisionsenergie bis $E_{in} = 2022\text{eV}$ zu. Dagegen wird im anionischen Kanal ausschließlich C_{60}^- beobachtet und sonst keine weiteren großen Fragmente. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Fragmentation nicht unmittelbar an der Oberfläche stattfindet, da ansonsten auch im anionischen Kanal die Fragmente C_{58} , C_{56} usw. auftreten müßten, deren Affinitätsniveaus nach [65] mit

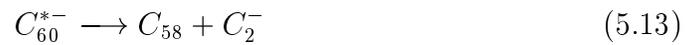
$EA < -3.0eV$ energetisch tiefer als bei C_{60} liegen. Die Fragmentation findet also nach der Kollision, im Flug bis zur Nachbeschleunigung, verzögert statt. Das heißt, daß das Fulleren auch bei flachen Einfallswinkeln durch den Stoß genügend innere Energie aufnimmt, um anschließend statistisch und unimolekular zu zerfallen, verzögerte Elektronenemissionsprozesse sollten daher auch möglich sein.

5.2.2.2 Relaxationsmöglichkeiten

Für ein angeregtes, neutrales C_{60}^* gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten zu relaxieren:



Und für das C_{60}^- sind folgende Relaxationsprozesse prinzipiell möglich:



Dagegen kann C_{60}^{+*} nur durch Fragmentation (C_2 -Abspaltung) oder Lichtemission relaxieren.

Die oben angeführten Relaxationsschritte stellen bei hoher innerer Anregung des Fulleren jeweils nur die ersten Schritte dar und können je nach Rate miteinander konkurrieren, was zu einer komplexen Abfolge von weiteren Relaxationsschritten führen kann. Dies ist in Abbildung 5.12 nochmals verdeutlicht. Der Fragmentationsschritt bei C_{60}^- wurde nicht berücksichtigt, weil er experimentell kaum beobachtet wird [66] und aufgrund der höheren Aktivierungsbarriere (s.u.) im Vergleich zur Thermoneutralisation auch nicht wahrscheinlich ist.

5.2.2.3 Die Raten der verzögerten Prozesse und der Lichtemission

Will man aus der beobachteten Verteilung der Ladungszustände der Streuprodukte auf die tatsächliche Verteilung der Muttermoleküle an der Oberfläche schließen, so ist es notwendig die Raten für die einzelnen Relaxationsschritte in Abhängigkeit der inneren Energie zu kennen, da es z.B. möglich ist, daß ein

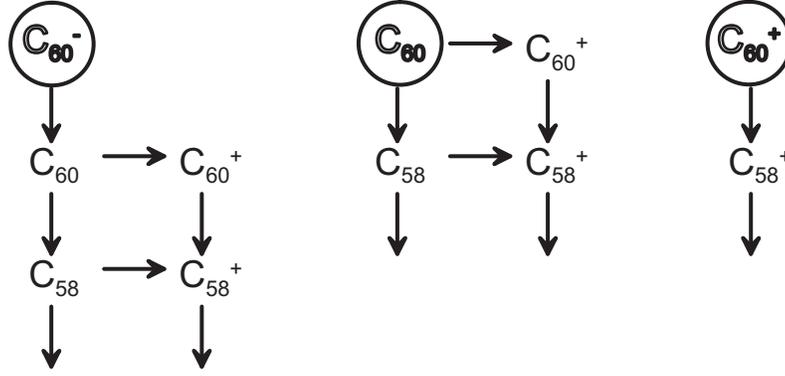


Abb. 5.12: Abfolge der Relaxationsschritte für C_{60}^- , C_{60}^0 und C_{60}^+ unter Vernachlässigung der Lichtemission und des Fragmentationsschrittes bei C_{60}^- (siehe Text).

nachgewiesenes C_{58}^+ ursprünglich als C_{60}^- , C_{60}^0 oder als C_{60}^+ die Oberfläche verlassen hat. Im Einzelnen sind die Raten der Elektronenemission, der Fragmentation und der Lichtemission zu bestimmen.

Die Beschreibung der Elektronenemissionsprozesse ist mit Hilfe der Theorie von Klots [75] möglich und wurde für die Thermoionisation schon vielfach erfolgreich angewendet [41, 68, 69, 70]. Die Klots-Theorie wurde analog zum glühelektrischen Effekt beim Festkörper für kleine Aggregate (Cluster) entwickelt. Entsprechend der Richardson-Dushman-Gleichung [76] (Elektronenstromdichte: j , $[j] = C/(m^2s)$)

$$j = \frac{em_e}{2\pi^2\hbar^3}(k_B T)^2 e^{-\phi/k_B T} \quad (5.15)$$

folgt für die Rate der Elektronenemission von Clustern im thermischen Gleichgewicht:

$$k(T_b) = 2 \frac{k_B T_b}{h} \frac{Q_{vib}}{Q_{vib}^0} \frac{Q_{el}}{Q_{el}^0} \left(2 \frac{b}{a_0} + Q_s + \sqrt{\pi Q_s} \right) e^{-\frac{E_0}{k_B T_b}} \quad (5.16)$$

Q_{vib}^0 , Q_{vib} sind die Schwingungszustandssummen des neutralen Clusters vor und nach der Elektronenemission; Q_{el}^0 , Q_{el} sind die entsprechenden elektronischen Zustandssummen mit Entartungsfaktoren; E_0 steht für die Ionisationsenergie bzw. Elektronenaffinität; b ist der geometrische Radius des Clusters; a_0 ist der Bohrsche Radius und $Q_s = 2m_e b^2 k_B T_b / \hbar^2$ ist der Term, der die Oberfläche des Clusters berücksichtigt (m_e Masse des Elektrons).

T_b ist nach [75, 77] die Temperatur, die ein Wärmebad im Kontakt mit den Clustern haben muß, damit diese mit der gleichen Rate Elektronen emittieren wie ein mikrokanonisches Ensemble von isolierten Clustern mit der inneren Energie E ($k(T_b) \equiv k(E)$). Dadurch wird eine Verknüpfung zwischen der inneren Energie der Cluster und ihrer Temperatur geschaffen. Dies führt zu [75, 77]:

$$E = \bar{E}(T_b) - k_B T_b + \frac{E_0}{2} + \frac{E_0^2}{12CT_b} + \dots \quad (5.17)$$

\bar{E} ist die kanonische Energie und C ist die Wärmekapazität.

Die Raten für die Thermoionisation des C_{60} und die Thermoneutralisation des C_{60}^- sind in Abbildung 5.13 in Abhängigkeit von der inneren Energie E dargestellt. Dabei wurde für den geometrischen Radius des C_{60} $b = 3.5 \text{ \AA}$ gesetzt, die

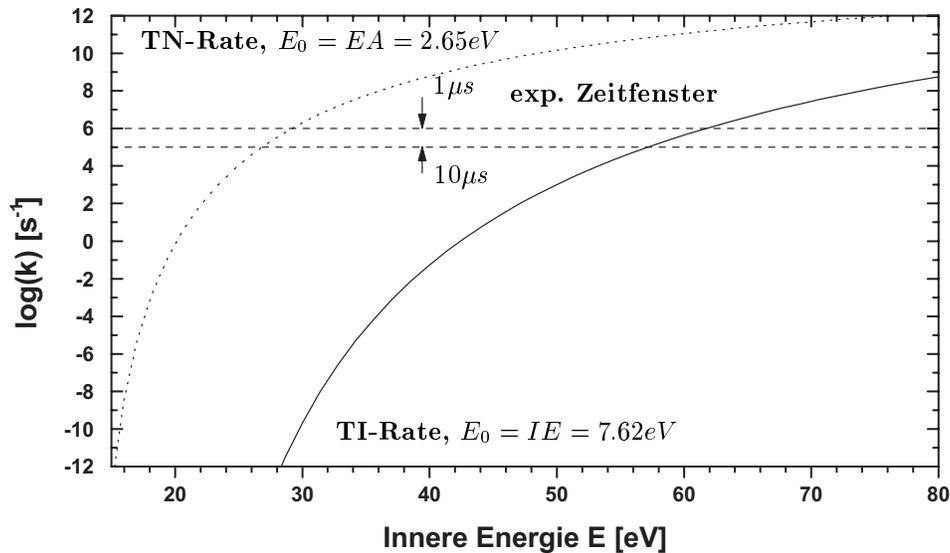


Abb. 5.13: Raten für die Thermoneutralisation und Thermoionisation (siehe Text).

Entartungsfaktoren für die verschiedenen elektronischen Zustände sind 10 (C_{60}^+), 1 (C_{60}) und 6 (C_{60}^-) unter Annahme, daß nur die Grundzustände populiert sind. Das Verhältnis der Schwingungszustandssummen wurde auf 1 festgesetzt (die Schwingungszustandssummen sollten sich vor und nach der Elektronenemission nicht wesentlich unterscheiden). Aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie

von 2.65eV ist die Rate der Thermoneutralisation schon bei inneren Energien von 30eV ($\sim 1800\text{K}$) sehr groß, so daß die Neutralisation innerhalb einiger 100ns fast vollständig abläuft. Dagegen ist die Thermoionisationsrate wegen $E_0 = 7.62\text{eV}$ klein und wird erst bei Energien oberhalb von 55eV im experimentellen Zeitfenster von $\approx 1 - 10\mu\text{s}$ relevant. Die Thermoneutralisationsrate von C_{60}^- ist kritisch zu betrachten, da *Whetten et al* [40] experimentell gezeigt haben, daß die Thermoneutralisierung von durch Laser-Desorption entstandenem und zusätzlich durch Oberflächenkollision angeregtem C_{60}^- nicht mit der Klots-Theorie beschrieben werden kann. Die theoretischen Werte liegen um mehrere Größenordnungen zu hoch. Es wurde vermutet, daß elektronisch angeregte Zustände des C_{60}^- und deren schlechte Kopplung an die Schwingungen des C_{60} -Käfigs eine Ursache sein könnten. Die gleiche Argumentation wurde auch für C_{60}^- verwendet, das durch Elektronen-Anlagerung entstanden ist und entgegen der Erwartung für die maßgebliche Anregung eine geringere Rate besaß [66]. Es ist somit zu klären, ob beim Oberflächenstoß signifikante Mengen von elektronisch angeregtem C_{60}^- entsteht. Allerdings gibt es auch Zweifel, ob die beiden zitierten experimentellen Untersuchungen bei genau bekannten inneren Anregungen durchgeführt wurden.

Die Fragmentationsraten können durch die RRKM-Theorie [74] beschrieben werden:

$$k(E) = \alpha \frac{G^*(E - E_A)}{N(E)h} \quad (5.18)$$

Dabei ist α die Entartung des Reaktionsweges, G^* die Schwingungszustandssumme des Übergangszustandes, N die Zustandsdichte, E die innere Energie und E_A die Dissoziationsenergie.

Für die Fragmentation von schwingungsangeregtem C_{60} ist eine akkurate Angabe der Raten nicht möglich, da die kritische Dissoziationsenergie für den C_2 -Verlust nicht genau genug bekannt und immer noch Gegenstand kontroverser Diskussionen ist (siehe z.B. [72, 73]). Die Werte für die Dissoziationsenergie von $C_{60}^+ \longrightarrow C_{58}^+ + C_2$ reichen in der Literatur von $E_D = 2\text{eV}$ bis $\approx 14\text{eV}$ (siehe [73] Fig. 3). Die entsprechenden Werte für die Dissoziation von $C_{60}^0 \longrightarrow C_{58}^0 + C_2$ und $C_{60}^- \longrightarrow C_{58}^- + C_2$ können durch einen thermochemischen Zyklus ermittelt werden und liegen nur um wenige Zehntel eV von diesem Wert entfernt (Der Unterschied in den IE von C_{60} und C_{58} bzw. in den EA von C_{60}^- und C_2^- beträgt nur einige Zehntel eV). Der aktuelle Wert für die Dissoziationsenergie von $E_D = 11.6\text{eV}$ [73] würde nach der RRKM-Theorie im Vergleich zu den Elektronenemissions-

raten zu einer derart geringen Rate führen [41], daß die Relaxation durch Fragmentation unterbunden wäre. Das angeregte Fulleren würde unabhängig davon, ob es als C_{60}^- oder als C_{60}^0 gestartet ist, zunächst durch Elektronenemission bis zum C_{60}^+ relaxieren und erst anschließend dissoziieren. Es gibt jedoch Hinweise darauf, daß angeregtes, neutrales C_{60} auch signifikant fragmentiert ohne zuvor ein Elektron zu verlieren. So konnten *Wurz et al* durch Ein-Photonenionisation von Laser-angeregtem C_{60} neben den ionischen auch die neutralen Fragmente $C_{48} - C_{58}$ nachweisen [42]. Ebenso deuten die Experimente mit C_{60} aus Kapitel 4 darauf hin, daß auch bei Anregung des Fulleren durch einen Oberflächenstoß Fragmentation im Neutralkanal stattfindet. Nach Abbildung 4.17 nimmt die Intensität des C_{60}^+ mit zunehmender Kollisionsenergie ab und stattdessen steigt die Intensität der sukzessiv kleiner werdenden kationischen Fragmente. Das würde bedeuten, daß zuvor schon das gesamte C_{60}^0 verschwunden sein müßte, dennoch werden Signale von neutralen Teilchen beobachtet. Demzufolge ist die Fragmentation ein gleichwertiger Konkurrenzprozeß zur Thermoionisation. Im Moment gibt es für diesen scheinbaren Widerspruch keine Lösung (außer daß der aktuelle Wert der Dissoziationsenergie von $11.6eV$ ist zu hoch).

Die Lichtemission ist bei angeregten Clustern allgegenwärtig und verläuft parallel zu den anderen Relaxationskanälen. Untersuchungen zur Lichtemission von angeregtem C_{60}^{0*} wurden in [78, 79, 80, 81, 82] durchgeführt. Über die Lichtemission von C_{60}^{-*} bzw. C_{60}^{+*} ist dagegen nichts bekannt. Es wird aber allgemein angenommen [80], daß die Ionen wegen ihrer offenschaligen elektronischen Struktur stärker Licht emittieren als das Neutrale. Die durch die Lichtemission pro Sekunde abgestrahlte Energie ist über einen weiten Temperaturbereich ($2000 - 4000K$) nahezu konstant und liegt für C_{60} im Bereich von $1 - 10meV/\mu s$ [78, 80, 83]. Die dadurch verursachte Abnahme der inneren Anregung des Projektil ist während der Flugzeit von der Oberfläche bis zum Nachweis von $1 - 10\mu s$ jedoch gering und im Vergleich zur gesamten inneren Energie, die im Bereich von mehreren eV liegt, vernachlässigbar. Dies sollte auch für die Ionen noch gelten.

5.2.2.4 Rückrechnen der Intensitäten der Ladungszustände

Unter der Voraussetzung, daß alle Raten bekannt sind, wäre das Zurückrechnen der gemessenen Intensitäten von C_{60}^- , C_{60} und C_{60}^+ auf deren Intensitäten an der Oberfläche möglich. Für den eingeschränkten Fall kleiner Kollisionsenergien, bei

denen neben Thermoionisation und -neutralisation höchstens Fragmentation im Neutralkanal (vgl. Abb. 5.12) auftritt, besteht dieser Vorgang z.B. im Lösen der Differentialgleichungen

$$\frac{d}{dt}I_{C_{60}^-}(E', t) = -k_{TN}(E')I_{C_{60}^-}(E', t) \quad (5.19)$$

$$\frac{d}{dt}I_{C_{60}}(E, t) = k_{TN}(E')I_{C_{60}^-}(E', t) - k_{TI}(E)I_{C_{60}}(E, t) - k_{Frg}(E)I_{C_{60}}(E, t) \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}I_{C_{60}^+}(E'', t) &= k_{TI}(E)I_{C_{60}}(E, t) \\ &= k_{TI}(E)k_{TN}(E')I_{C_{60}^-}(E', t) - k_{TI}^2(E)I_{C_{60}}(E, t), \end{aligned} \quad (5.21)$$

wobei k_{TN} und k_{TI} die Thermoneutralisations- und Thermoionisationsraten bezeichnen, k_{Frg} bezeichne die Fragmentationsrate für den C_2 -Verlust des neutralen C_{60} und E , E' und E'' die inneren Energien der jeweiligen Streuprodukte mit $E' = E + EA$ und $E'' = E - IE$.

Neben der genauen Bestimmung der Raten ist es für die Lösung des Problems aber auch notwendig, die innere Energie der Teilchen und deren Verteilung zu kennen. Die Verteilung der inneren Energie der Streuprodukte ist Folge der unterschiedlichen Stoßparameter (vgl. Anhang A) der einfallenden C_{60}^+ . Ein experimenteller Zugang zur Bestimmung der Verteilung der inneren Energie erweist sich als besonders problematisch. Man kann jedoch annehmen, daß die Verteilung der inneren Energie kurz nach dem Stoß unabhängig vom Ladungszustand der Fullerene ist. D.h., daß die Ladungszustände mit unterschiedlichen Intensitäten aber mit den gleichen Verteilungen der inneren Energie an der Oberfläche starten. Dies wird von der Tatsache unterstützt, daß keine wesentlichen Unterschiede in den Winkel- und Ankunftszeitverteilungen der einzelnen Ladungszustände zu beobachten ist. Der Ladungstransfer ist demzufolge unabhängig von der Kinetik, welche im wesentlichen auch den Transfer von Kollisionsenergie in innere Anregung bzw. Energie des Projektils bestimmt.

Eine grobe Abschätzung für die Verteilungen erhält man daraus, daß trotz der hohen Thermoneutralisationsrate C_{60}^- in geringer Intensität als Streuprodukt nach etwa $2.5\mu s$ noch nachgewiesen wird. Dies bedeutet, daß ein Teil der einfallenden Teilchen nur sehr wenig durch die Kollision angeregt wird. Ihre innere Energie muß daher unterhalb von $\approx 28eV$ liegen (vgl. Abb. 5.13). Andererseits ist es möglich, daß kein C_{60}^+ -Molekül die Oberflächenkollision in diesem Ladungszustand überlebt, und die beobachteten C_{60}^+ ausschließlich von thermoionisiertem

C_{60}^0 stammen. Dazu muß aber ein Teil der gestreuten C_{60}^0 eine innere Energie oberhalb von etwa $57eV$ haben. Überlebt ein Teil des C_{60}^+ den Oberflächenstoß in seinem Ladungszustand und fragmentiert nicht, so ist die obere Grenze etwa um den Betrag der Ionisationsenergie ($7.62eV$) reduziert. Die Verteilung der inneren Energie würde sich also über diesen Energiebereich ausdehnen, ihr Verlauf ist damit aber noch nicht festgelegt. Tritt Fragmentation auf, so sind zusätzlich die Dissoziationsenergien bei der Abschätzung zu berücksichtigen.

Die Beschreibung dieses Verlaufs kann, wenn auch mit geringer Statistik, aus Molekulardynamik-Simulationen extrahiert werden, die völlig analog zu denjenigen im Kapitel 4 durchführbar sind. Man erhält die Verteilung der inneren Energie direkt nach der Kollision unabhängig vom Ladungszustand der Teilchen.

5.2.2.5 Fazit

Auch bei flachen Einfallswinkeln (80°) und kleinen Kollisionsenergien ($E_{in} \leq 1000eV$) treten verzögerte Relaxationsprozesse auf, die im Falle der Thermoneutralisation und der Thermoionisation zu einer Änderung des Ladungszustandes des gestreuten Teilchens führen. Gerade deswegen müssen sie bei der Ermittlung der Elektronentransferraten berücksichtigt werden. Prinzipiell können die Elektronenemissionsprozesse mit der Klots-Theorie und die Fragmentationsprozesse mit der RRKM-Theorie beschrieben werden. Die aus beiden Theorien ermittelten Raten können schließlich dazu benutzt werden, um von den gemessenen Intensitäten der Ladungszustände des gestreuten C_{60} auf die für die quantitative Beschreibung des Ladungstransfers relevanten Intensitäten an der Oberfläche zu schließen. Allerdings ist dafür die genaue Kenntnis zum einen der Aktivierungsbarrieren für die einzelnen Relaxationsschritte und zum anderen der Verteilung der inneren Energie innerhalb der einzelnen Ladungszustände notwendig. Für C_{60} sind die Aktivierungsbarrieren für die Elektronenemissionsprozesse sehr genau ($\Delta E_0 = 0.01eV$) bekannt. Es sind dies die Elektronenaffinität und die Ionisierungsenergie. Dagegen schwankt der Wert der Dissoziationsenergie immer noch über einen Bereich von mehreren eV . Die Verteilung der inneren Energie unabhängig vom Ladungszustand kann aus Molekulardynamik-Simulationen entsprechend Kapitel 4 erhalten werden.

5.2.3 Interpretation der Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen

Mit Hilfe der vorangegangenen Überlegungen läßt sich die in Abbildung 5.4 zu beobachtende Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen mit zunehmender Kollisionsenergie qualitativ verstehen. Unter der Voraussetzung, daß das in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.1.3 diskutierte Modell mit seinen Näherungen adäquat ist für die C_{60} -Streuung, findet man aufgrund der Ladungstransferprozesse an der Oberfläche keine so starken Änderungen der Intensitäten der Ladungszustände im betrachteten Kollisionsenergiebereich (vgl. Abb. 5.9), als daß sie die starke Abnahme des Intensitätsverhältnisses mit zunehmender Energie (Senkrecht-Geschwindigkeit) erklären könnten. Das bedeutet, daß die verzögerten Prozesse einen beträchtlichen Einfluß haben müssen.

Die Intensität der Anionen nimmt nach der Oberflächenkollision unabhängig von der speziellen Verteilung der inneren Energie stets durch Thermoionisation mit

$$I_{C_{60}^-}(E, t) = I_{C_{60}^-}(E, 0)e^{-k_{TN}(E)t} \quad (5.22)$$

ab. Dagegen nimmt die Intensität der Kationen stets durch Thermoionisationsprozesse mit

$$I_{Kat}(E, t) = I_{C_{60}^+}(E, 0) + f_{60}(E, t) \quad (5.23)$$

zu. Wobei $f_{60}(E, t)$ sämtliche Thermoionisationsprozesse auch derjenigen der neutralen Fragmente berücksichtigt. Für diese Funktion gilt: $f_{60}(E, 0) = 0$ und für alle E und $t > 0$ $f_{60}(E, t) \geq 0$, $df_{60}(E, t)/dE \geq 0$ und $df_{60}(E, t)/dt \geq 0$.

Der Mittelwert der inneren Energie der gestreuten Teilchen nimmt entsprechend einer verstärkten Fragmentation in Abbildung 5.11 und den Untersuchungen von [2, 8, 67, 40] mit der Kollisionsenergie zu und würde nach den Gleichungen 5.22 und 5.23 bei konstanter Reaktionszeit t zu einer Abnahme der Intensität der Anionen bzw. Zunahme der Intensität der Kationen mit zunehmender Kollisionsenergie führen und eine Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen entsprechend der Beobachtung bewirken. Dagegen nimmt mit steigender Kollisionsenergien der Teilchen die Reaktionszeit für die Kinetik nach dem Stoß ab ($4\mu s$ bei $E_{in} = 500eV$ und $2\mu s$ bei $E_{in} = 2000eV$) und würde bei konstanter innerer Energie (E) nach den Gleichungen 5.22 und 5.23 zu einer Zunahme der Intensität der Anionen bzw. Abnahme der Intensität der Kationen mit zunehmender Kollisionsenergie führen. Infolgedessen würde das Intensitäts-

verhältnis mit der Kollisionsenergie zunehmen. Da dies jedoch nicht den Beobachtungen in Abbildung 5.4 entspricht, kann daraus geschlossen werden, daß die Zunahme der inneren Anregung mit der Kollisionsenergie stärker ist und damit den Verlauf des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen dominiert.

6 Ladungstransfer bei C_{84}^+ , C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} im Vergleich zu C_{60}^+

Die experimentellen Untersuchungen zum Ladungstransfer an Oberflächen wurden auf das größere Fulleren-Ion C_{84}^+ und auf die höher geladenen Ionen des C_{60} ausgedehnt. Mit C_{84}^+ als Projektil kann im Vergleich zu C_{60}^+ der Einfluß einer deutlich höheren Elektronenaffinität von $EA = 3.15eV$ untersucht werden, während die nahezu sphärische Projektilform erhalten bleibt. Es ist zu erwarten, daß eine signifikant unterschiedliche Anionen-Ausbeute auftritt (vgl. Kap. 5, Abs. 5.2.1.3). Der Vergleich mit den höher geladenen Ionen von C_{60} ist aus Sicht der Phänomenologie der Ladungstransferprozesse von Interesse. Außerdem könnte die Kopplung zwischen den elektronischen und den vibronischen Freiheitsgraden bei höher geladenen Fulleren-Ionen ausgeprägter sein und den Ladungstransfer beeinflussen.

6.1 Ladungstransfer bei der C_{84}^+ -Streuung

6.1.1 Experimentelle Befunde

C_{84}^+ wurde analog zu C_{60}^+ ebenfalls bei einem Einfallswinkel von $\theta_{in} = 80^\circ$ gestreut. Die Kollisionsenergien wurden so gewählt, daß die Geschwindigkeiten des C_{84}^+ denjenigen der C_{60}^+ -Messungen entsprechen ($E_{in}(C_{84}^+) = E_{in}(C_{60}^+)m_{84}/m_{60}$). Damit ist in guter Näherung sichergestellt, daß sich bei einem Vergleich des Ladungstransfers die Wechselwirkungsdauer zwischen Projektil und Oberflächen nicht unterscheidet.

Erwartungsgemäß werden erneut neben einem dominierenden Neutralsignal Anionen (C_{84}^-) und Kationen (C_{84}^+ und Fragmente) beobachtet. Die Massenspektren der Kationen und der Anionen wurden im Maximum der Winkel- und der Ankunftszeitverteilung aufgezeichnet. Dieses Maximum entspricht demjenigen bei der C_{60}^+ -Streuung, ist also bei nahezu spekularem Ausfallswinkel ($\theta_{out} = 80^\circ$) und gleicher Ankunftszeit (entsprechend $v_{out} \approx 0.95v_{in}$). Das Verhältnis der beiden Intensitäten (C_{84}^- /Kationen) ist in Abbildung 6.1 zusammen mit den C_{60}^+ -Ergebnissen (vgl. Abb. 5.4 in Kap. 5) dargestellt. Zum besseren Vergleich mit der Theorie wurde als Abszisse die Senkrecht-Komponente der Geschwindigkeit der einfallenden Projektile gewählt. Ähnlich wie bei der C_{60}^+ -Streuung erkennt man eine starke Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen

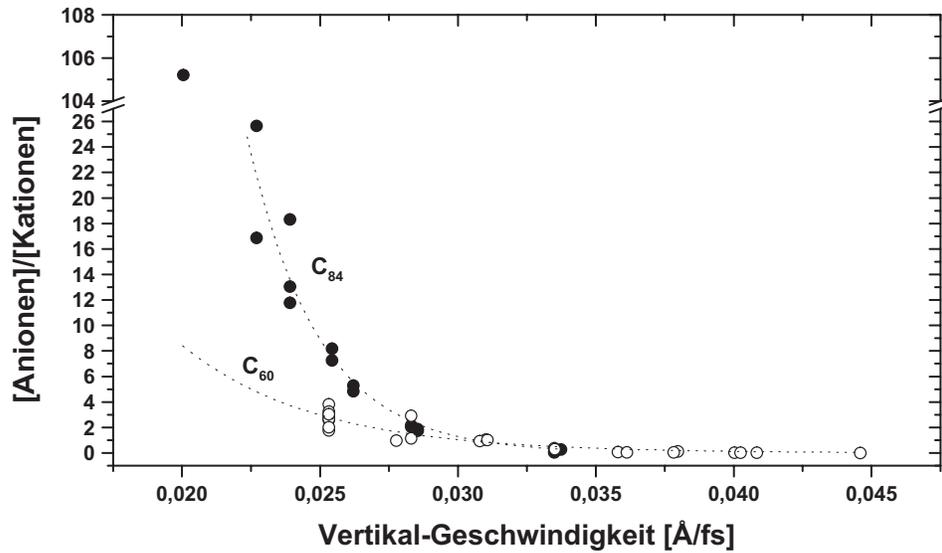


Abb. 6.1: Verhältnis der Intensitäten von Anionen zu Kationen in Abhängigkeit der Kollisionsenergie für C_{84}^+ und C_{60}^+ (siehe Text). Die gestrichelten Linien dienen zur Führung des Auges. Die y-Achse ist bei 26.5 unterbrochen.

mit zunehmendem v_{\perp} im Bereich von $v_{\perp} = 0.02 - 0.035 \text{ Å/fs}$. Erneut kann nicht definitiv festgestellt werden, wodurch das Verhältnis abnimmt (vgl. Diskussion in Kap. 5, Abs. 5.1.4). Dennoch wird durch den Vergleich mit der C_{60}^+ -Streuung deutlich, daß unter gleichen kinematischen Bedingungen (gleiche Einfallswinkel und Geschwindigkeiten) im Bereich von $v_{\perp} = 0.02 - 0.03 \text{ Å/fs}$ bei der C_{84}^+ -Streuung das Intensitätsverhältnis deutlich größer ist, also mehr Anionen als Kationen vorliegen. Diese gesicherte Aussage wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

6.1.2 Diskussion

Unter den gleichen Voraussetzungen wie im Abschnitt 5.2.2.4 des vorangegangenen Kapitels, also bei Eignung des Modells aus Abschnitt 5.2.1.3 und dessen Approximationen und Vereinfachungen für die Beschreibung der Fulleren-Streuung, entstehen unter den gleichen Bedingungen aufgrund der höheren Elektronenaffinitäten tendenziell mehr C_{84}^- an der Oberfläche als C_{60}^- . Dagegen unterscheiden

sich die Intensitäten der Kationen kaum (vgl. Abb. 5.9). Insgesamt ist nach diesem Modell das Verhältnis der Intensitäten von Anionen zu Kationen für C_{84} entsprechend den experimentellen Beobachtungen größer als für C_{60} . Dieses Modell kann aber erneut nicht die Abnahme des Intensitätsverhältnisses auf einen Wert nahe Null mit zunehmender Vertikal-Geschwindigkeit für C_{84} erklären (vgl. Abs. 5.2.2.4), da die Änderungen der berechneten Intensitäten der Ladungszustände im betrachteten Energiebereich nicht so stark sind (vgl. Abb. 5.9, unten). Dies deutet wiederum auf einen starken Einfluß der verzögerten Prozesse hin, die diese nahezu exponentielle Abnahme bewirken können (vgl. Abs. 5.2.3).

Wie wird das Intensitätsverhältnis durch die sicherlich unterschiedliche Kinetik beeinflusst? Die Aktivierungsbarrieren und die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade von C_{84} und C_{60} sind deutlich verschieden (s. Tab. 6.1). Dagegen ist die Reaktionszeit für die Kinetik nach dem Stoß nahezu identisch, da der Vergleich zwischen C_{60} und C_{84} bei gleichen Geschwindigkeiten der einfallenden und auslaufenden Teilchen durchgeführt wurde. Um dies jedoch zu gewährleisten, ist es

	EA	IE	Schwingungsfreiheitsgrade
C_{60}	$2.65eV$	$7.62eV$	174
C_{84}	$3.15eV$	$7.15eV$	246

Tab. 6.1: Aktivierungsbarrieren und Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade für C_{60} und C_{84}

notwendig die C_{84} -Projektile mit der 1.4fachen Kollisionsenergie von C_{60} (s.o.) mit der Oberfläche zu stoßen. Geht man entsprechend [8] davon aus, daß der Mittelwert der inneren Energie linear mit der Kollisionsenergie zunimmt, die Transfereffizienz der Umwandlung von Kollisionsenergie in innere Energie bei $\theta_{in} = \theta_{out} = 45^\circ$ für C_{60} und C_{84} etwa gleich ist [8] und dies auch auf die flachere Streugeometrie von $\theta_{in} = \theta_{out} = 80^\circ$ übertragen werden kann, so bedeutet dies, daß die mit der gleichen Geschwindigkeit gestreuten C_{84} -Projektile im Mittel das 1.4fache der inneren Energie von C_{60} besitzen. Dies beeinflusst natürlich stark die jeweiligen Elektronenemissionsraten. In Abbildung 6.2 sind die nach der Klots-Theorie berechneten Elektronenemissionsraten von C_{84} in Abhängigkeit von der inneren Energie aufgetragen (gestrichelte Linien, obere Skala). Außerdem sind auch die Raten von C_{60} (durchgezogene Linien, untere Skala) gezeigt. Die bei-

den Abszissen-Skalen unterscheiden sich um einen Faktor 1.4, so daß die Raten entsprechend dem Experiment bei gleichen Geschwindigkeiten der einfallenden Projektile verglichen sind. Aus der Abbildung 6.2 wird deutlich, daß bei gleichen

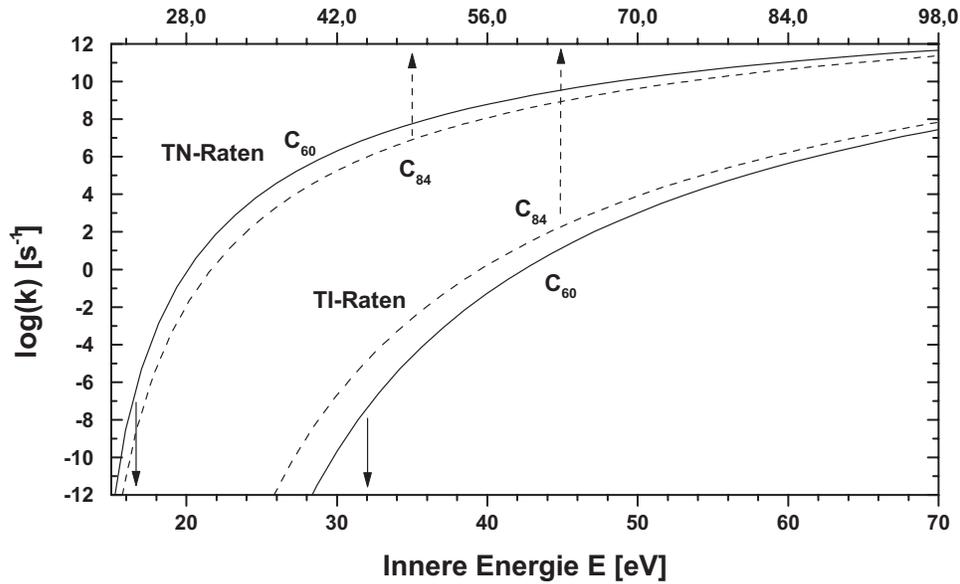


Abb. 6.2: Thermoneutralisations(TN)- und Thermoionisations(TI)-Raten von C_{84} (gestrichelte Linien) und C_{60} (durchgezogene Linien). Man beachte die unterschiedlichen Abszissen-Skalen angedeutet durch die Pfeile (siehe Text).

Geschwindigkeiten der unterschiedlichen Projektile die Thermoneutralisationsrate von C_{84}^- über einen weiten Kollisionsenergiebereich (er korrespondiert mit der inneren Energie) etwas kleiner und die Thermoionisationsrate etwas größer als bei C_{60} ist. Der Unterschied zwischen den jeweiligen Raten der Projektile ist bei der Thermoneutralisation jedoch geringer als bei der Thermoionisation, so daß anhand der zu den Gleichungen 5.22 und 5.23 analogen Gleichungen für C_{84} gefolgert werden kann, daß das Intensitätsverhältnis von Anionen zu Kationen für C_{84} stärker abnehmen muß als für C_{60} . Dies entspricht gerade den experimentellen Beobachtungen (vgl. Abb. 6.1). Auf diesem qualitativen Niveau der Interpretation läßt sich daher folgern, daß trotz der unterschiedlichen Kinetik von angeregtem C_{84} und C_{60} bei der C_{84}^+ -Streuung deutlich mehr C_{84}^- an der

Oberfläche entstehen muß als C_{60}^- bei der C_{60}^+ -Streuung, was in qualitativer Übereinstimmung mit den Vorhersagen des in Kapitel 5, Abschnitt 5.2.1 eingeführten Modells ist.

6.2 Ladungstransfer bei der C_{60}^{2+} - und der C_{60}^{3+} -Streuung

6.2.1 Experimentelles

6.2.1.1 Erzeugung und Primärstrahlbedingungen von C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+}

Durch Erhöhung der Elektronenenergie in der Elektronenstoßionisationsquelle des TOF1 (vgl. Abb. 2.2) kann die Intensität der höher geladenen Fullerenkationen C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} gesteigert werden. Die Ionisationswirkungsquerschnitte sind jedoch für die höher geladenen Ionen kleiner als für C_{60}^+ . In Abbildung 6.3 sind zwei typische Massenspektren des unabgebremsten Primärstrahls von Elektronenstoß-ionisiertem C_{60} aufgetragen. Bei optimalen Parametern der Elektronenstoßionisationsquelle und des TOF1 für maximale C_{60}^{2+} -Intensität (s. Abb. 6.3, (b)) erkennt man neben C_{60}^+ und seinen durch C_2 -Verlust entstandenen Fragmenten C_{58}^+ , C_{56}^+ , ... eine zweite und dritte Serie, die von den zweifach und dreifach positiv geladenen Fullerenen und ihren jeweiligen Fragmenten herrühren.

Um bei jeweils optimalen Bedingungen die relativen Intensitäten der Ionen zueinander abschätzen zu können, muß berücksichtigt werden, daß die kinetische Energie der zweifach und dreifach geladenen Fulleren-Ionen doppelt bzw. dreimal so groß ist wie diejenige des C_{60}^+ und damit die Nachweiseffizienzen entsprechend Abbildung A.3 höher sind. Ein Maß für den funktionalen Zusammenhang zwischen Nachweiseffizienz und kinetischer Energie kann aus den Arbeiten von *Winter et al.* [43] (siehe auch Abs. A.2) erhalten werden: Bei kinetischen Energien über $2keV$ ist die Anzahl emittierter Elektronen unabhängig vom Ladungszustand des Projektils und nimmt etwa quadratisch mit der Geschwindigkeit zu. Abgesehen von materialspezifischen Unterschieden findet eine ähnliche Elektronenemission an den Kanalwänden des MCP-Detektors statt, wobei die Nachweiseffizienz mit der Anzahl emittierter Elektronen zunimmt. Damit ergibt sich als grobe Abschätzung für die relativen Intensitäten von $C_{60}^+ : C_{60}^{2+} : C_{60}^{3+}$ ein Verhältnis von $100 : 10 : 1$. Wie sich in den Experimenten gezeigt hat, ist es derzeit mit einem auf maximale C_{60}^+ -Intensität optimierten Primärstrahl ($\approx 10^5$ Ionen/Puls) möglich, innerhalb von zwei Stunden eine gesamte Winkel- und Ankunftszeitver-

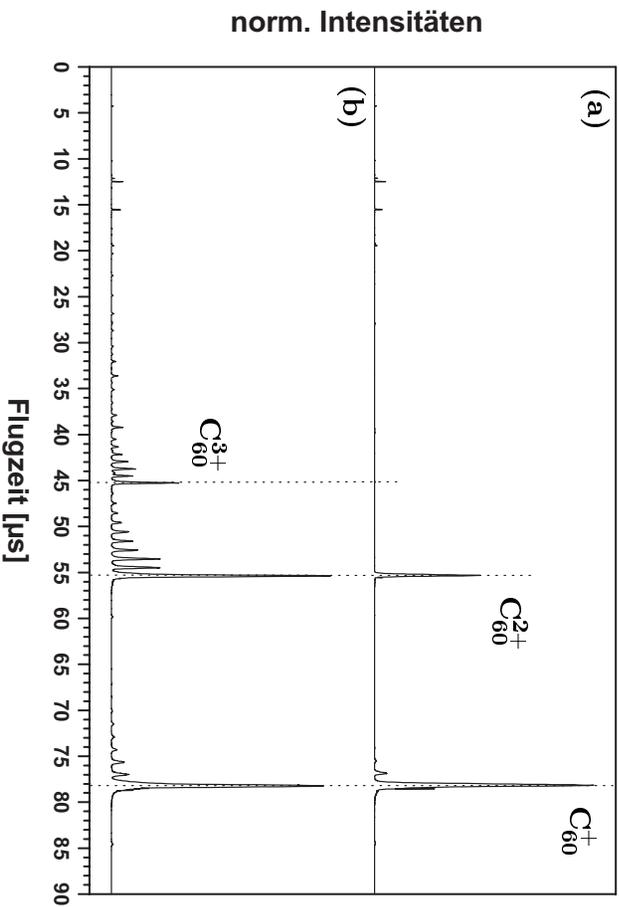


Abb. 6.3: Massenspektrum des Primärstrahls von Elektronenstoßionisiertem C_{60} . (a) Optimierung der Parameter auf maximales C_{60}^+ -Signal: $E_e = 70\text{eV}$, (b) Optimierung der Parameter auf maximales C_{60}^{2+} -Signal: $E_e = 353\text{eV}$

teilung der Ionen aufzunehmen, ohne den Einfluß einer Oberflächenbedeckung zu beobachten. Die Meßdauer für diese Experimente würde sich für C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} entsprechend dem obigen Verhältnis in meßtechnischer Hinsicht in nicht vertretbarem Maße verlängern, weshalb sie in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

6.2.1.2 Experimente

Die höher geladenen Fullerene C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} wurden unter den gleichen kinematischen Bedingungen wie C_{60}^+ gestreut, d.h. unter einem Einfallswinkel von $\theta_{in} = 80^\circ$ und bei identischen Kollisionsenergien (für höher geladene Teilchen bedingt dies eine Änderung der Potentiale an der Abbremsoptik). Bei identischem Nachbeschleunigungszeitpunkt und Ausfallswinkel, die dem Maximum der

Winkel- und Ankunftszeitverteilung des C_{60}^+ entsprechen, wurden Flugzeitmassenspektren akkumuliert, die auch aufgrund der hohen Raumwinkel-Akzeptanz des TOF2 in der oberflächennahen Position als repräsentativ betrachtet werden können.

Die beobachteten Streuprodukte sind erneut überwiegend neutral. Daneben werden Kationen detektiert, die in Abbildung 6.4 (a) für die Projektile C_{60}^+ , C_{60}^{2+}

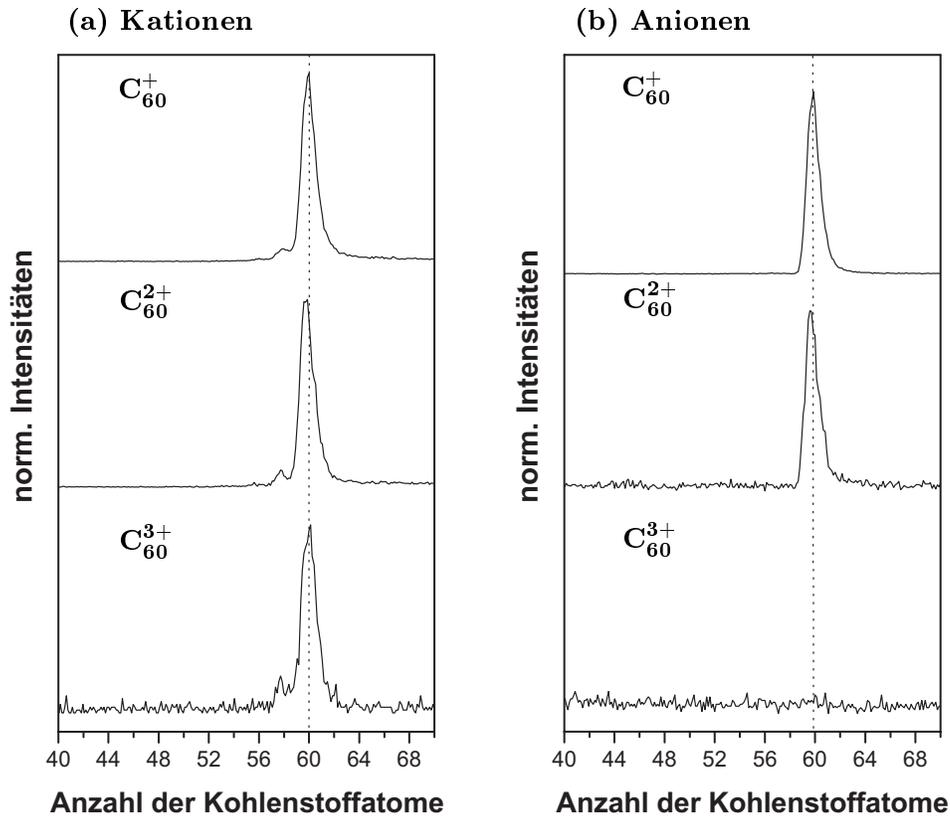


Abb. 6.4: Massenspektren bei Streuung von C_{60}^+ , C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} mit $\theta_{in} = \theta_{out} = 80^\circ$, $E_{in} = 800\text{eV}$ und $t_{acc} = 3.30\mu\text{s}$ entsprechend $E_{out} \approx 720\text{eV}$. (a) Kationen, (b) Anionen

und C_{60}^{3+} bei einer Kollisionsenergie von 800eV dargestellt sind und Anionen, die bei den gleichen Bedingungen unter (b) angeführt sind. Die Intensitäten in den Spektren sind jeweils auf das intensivste Signal normiert.

Im kationischen Streukanal werden unabhängig vom Ladungszustand des einfallenden Fullerenes nur C_{60}^+ und mit geringer Intensität auch das Fragment C_{58}^+

nachgewiesen, doppelt oder dreifach positiv geladene Streuprodukte sind bei der C_{60}^{2+} - bzw. C_{60}^{3+} -Streuung nicht zu beobachten. Der Fragmentationsgrad ist für die verschiedenen Projektile nicht signifikant unterschiedlich. Im anionischen Kanal

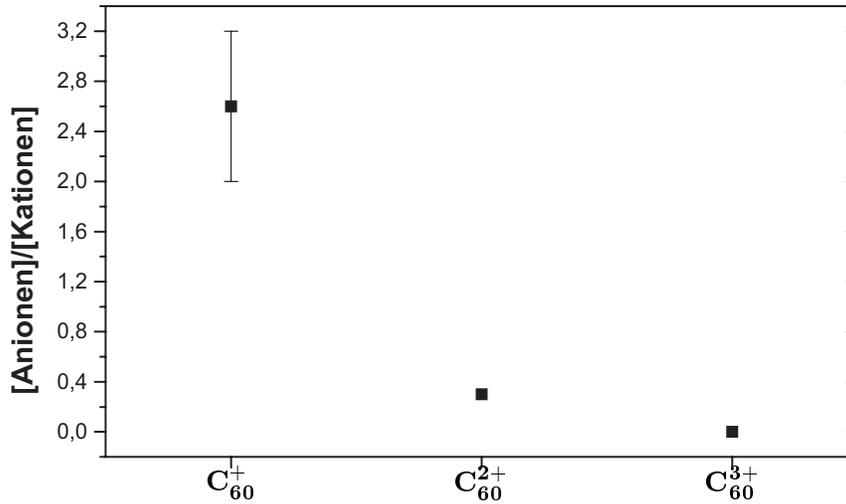


Abb. 6.5: Intensitätsverhältnisse von Anionen zu Kationen bei Streuung von C_{60}^+ , C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} ($\theta_{in} = \theta_{out} = 80^\circ$, $E_{in} = 800eV$ und $t_{acc} = 3.30\mu s$ entsprechend $E_{out} \approx 720eV$).

tritt C_{60}^- als einziges Streuprodukt bei der C_{60}^+ - und der C_{60}^{2+} -Streuung auf, dagegen kann es bei der C_{60}^{3+} -Streuung nicht nachgewiesen werden. D.h., daß bei der C_{60}^{2+} -Streuung, ähnlich wie bei der C_{60}^+ -Streuung, die Streuprodukte entweder neutral, einfach positiv oder einfach negativ geladen sind. Im Gegensatz dazu werden bei der C_{60}^{3+} -Streuung nur neutrale oder einfach positiv geladene Streuprodukte nachgewiesen.

Vergleicht man bei dieser Kollisionsenergie das Intensitätsverhältnis von Anionen zu Kationen für die verschiedenen Projektile, so nimmt dies mit zunehmend positiver Ladung des einfallenden Fulleren stark ab (vgl. Abb. 6.5). Die möglichen Ursachen für die beobachteten Abhängigkeiten vom Ladungszustand werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

6.2.2 Diskussion

Zunächst ist es auffallend, daß bei der Streuung von C_{60}^{2+} keine doppelt positiv geladenen und bei der Streuung von C_{60}^{3+} keine doppelt und dreifach positiv geladenen Fullerene beobachtbar sind. Da jedoch die zweite Ionisationsenergie von C_{60} mit $(19 \pm 0.5)eV$ [84] und die dritte mit $(35.6 \pm 1)eV$ [84] in Resonanz mit dem Valenzband des Graphits liegen, das sich von $4 - 35eV$ unterhalb des Vakuum-Niveaus ausdehnt (vgl. Abs. 3.1 und 5.2.1), ist es naheliegend, daß der Elektronentransfer beim Oberflächenstoß sehr effizient erfolgen sollte, insbesondere wenn die entsprechenden Niveaus durch die Wechselwirkung mit der Graphit-Oberfläche energetisch nach oben geschoben werden (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Besonders frappierend bei den oben beschriebenen Experimenten ist jedoch die Abwesenheit von C_{60}^- bei der C_{60}^{3+} -Streuung. Dies kann Folge verschiedener Ursachen sein, die im folgenden aufgelistet werden.

6.2.2.1 Auger-Prozesse

Durch die energetische Lage der für C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} neu hinzukommenden Niveaus können jetzt auch andere Ladungstransferprozesse auftreten (vgl. Abb. 5.6), die die Entstehung von C_{60}^- an der Oberfläche kinetisch unterdrücken, da effektiv mehr als drei bzw. vier Elektronen übertragen werden müssen, um C_{60}^- an der Oberfläche zu bilden. Zwei dieser Prozesse, die aus einer Kombination von resonantem Elektronentransfer und Auger-Relaxation bestehen und z.B. zur Entvölkerung des $N1$ -Niveaus führen, sind in Abbildung 6.6 skizziert. Im Fall (a) findet zunächst ein doppelter, resonanter Elektronentransfer in das $N1$ -Niveau und das $N2$ -Niveau an der Fermi-Kante statt, während das $N3$ -Niveau und das $N4$ -Niveau unbesetzt bleiben. Der Prozeß ist möglich, da die Wellenfunktionen der Festkörperelektronen von der Fermi-Kante mit denjenigen des Projektils besser überlappen (vgl. Abs. 5.2.1) und der resonante Elektronentransfer daher schon bei größerer Entfernung in unbesetzte Niveaus, die energetisch in der Nähe der Fermi-Kante liegen, stattfindet. Es entsteht also ein elektronisch angeregtes C_{60}^{+*} , welches im zweiten Schritt durch eine interne Auger-Relaxation (AD) in den elektronischen Grundzustand des C_{60}^{2+} überführt werden kann. Das Elektron aus dem $N1$ -Niveau wird mit Hilfe der Energie, die beim Übergang des ersten Elektrons in das $N3$ - oder $N4$ -Niveau frei wird, ins Vakuum befördert.

Im Fall (b) findet erneut ein resonanter Elektronentransfer ins $N1$ -Niveau statt.

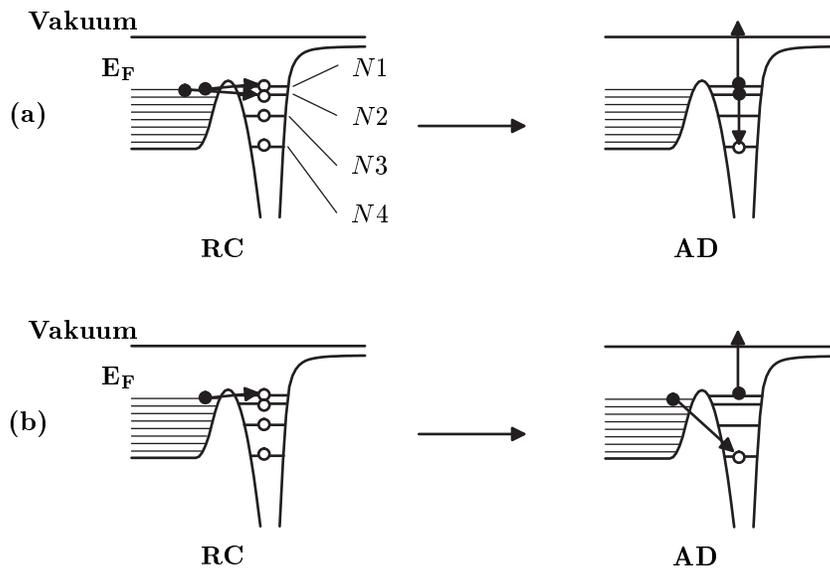


Abb. 6.6: Schematische Darstellung einer Abfolge von Ladungstransferprozessen bei Annäherung des Fulleren-Ions C_{60}^{3+} an eine metallische Oberfläche. (a),(b) Resonanter Einfang und anschließende Auger-Relaxation (siehe Text).

Bei der anschließenden Auger-Relaxation, bei der das Elektron aus dem $N1$ -Niveau ins Kontinuum emittiert wird, ist dann ein weiteres Festkörperelektron beteiligt.

Die mit diesen Prozessen verbundene Elektronenemission, die durch die potentielle Energie des einfallenden Projektils verursacht wird, wird bei der Atomionenstreuung *potential electron emission* (PEE) genannt. Damit PEE auftritt, müssen unbesetzte, energetisch tiefliegende elektronische Niveaus vorhanden sein, die bei Annäherung des Projektils an die Oberfläche nicht durch resonanten Elektronentransfer besetzt werden. Dies wird wegen der Nicht-Adiabatizität des Ladungstransfers durch hohe Geschwindigkeiten des Projektils unterstützt. Da aber die betrachteten Niveaus ($N3$ und $N4$) stets in Resonanz mit dem besetzten Valenzband des Graphits sind und der konkurrierende resonante Elektronentransfer mit einer Rate von etwa $10^{15} s^{-1}$ abläuft – wohingegen die Auger-Relaxation (AD) nur mit einer Rate im Bereich von $10^{13} s^{-1}$ [10] stattfindet – sind die in Kombination mit resonantem Ladungstransfer auftretenden Auger-

Prozesse bei den verwendeten Kollisionsenergien sehr unwahrscheinlich. Um z.B. den resonanten Elektronentransfer zu unterdrücken, muß das Projektil den Bereich, in dem der Transfer auftritt, schneller durchwandern als durch die Transfer-rate vorgegeben ist. Bei einem Bereich der Länge 10\AA und einer Rate von 10^{15} s^{-1} ergibt dies eine Vertikal-Geschwindigkeit von $10\text{\AA}/fs$, was wesentlich größer ist als die im Experiment verwendeten Geschwindigkeiten von maximal $0.04\text{\AA}/fs$ ($E_{in} \approx 2000eV$). Ein weiteres Indiz für die Abwesenheit von Auger-Prozessen bei der Fulleren-Ionenstreuung sind Experimente von *Winter et al* [43]. Durch Spektroskopie der Elektronen, die bei der Kollision von bis zu fünffach positiv geladenen C_{60} -Ionen mit einer polykristallinen Goldoberfläche freiwerden, konnten im gesamten Geschwindigkeitsbereich von $20 - 200\text{ km/s}$ keine Auger-Elektronen nachgewiesen werden. Allerdings ist die elektronische Struktur von polykristallinem Gold und Graphit sicherlich unterschiedlich.

6.2.2.2 Verzögerte Prozesse und Bildladung

Der Einfluß der verzögerten Prozesse hängt sehr entscheidend von der inneren Energie der gestreuten Teilchen ab (vgl. Abs. 5.2.2). Nimmt man den Grad der Fragmentation im kationischen Kanal von Abbildung 6.4 als Indikator für die jeweils maximal gespeicherte innere Energie der Teilchen, so müßte diese Energie unabhängig vom Ladungszustand des gestreuten Fulleren etwa gleich sein. Dagegen ist die relative Anionen-Ausbeute aufgrund der hohen Thermoneutralisationsrate (kleinen Aktivierungsbarriere $E_0 = 2.65eV$) im Vergleich zum Fragmentationsgrad ein sehr viel empfindlicheres Maß für Veränderungen in der Verteilung der inneren Energie (vgl. Abs. 5.2.2.4). Nimmt man an, daß unabhängig vom Ladungszustand der einlaufenden Teilchen die Verteilungen der Ladungszustände der auslaufenden Teilchen identisch sind, was bei den hohen Elektronentransfer-raten gerechtfertigt scheint, so ist das unterschiedliche Intensitätsverhältnis von Anionen zu Kationen für die drei Projektile ein Hinweis, daß die Verteilungen der inneren Energie unterschiedlich sind. Und zwar wäre nach Abbildung 6.5 bei den höher geladenen Fullerenen mit zunehmender Ladung der Anteil von Teilchen mit niedriger innerer Energie kleiner und/oder der Anteil von Teilchen mit hoher innerer Energie größer als bei C_{60}^+ . Wie könnte dieses Verhalten erklärt werden?

Prinzipiell kann sich die innere Energie aus zwei Beiträgen zusammensetzen:

1. Die Projektile führen aufgrund ihrer positiven Ladung potentielle Energie mit sich, die durch den Ladungstransfer und anschließende Relaxation teilweise in Schwingungsanregung bzw. elektronische Anregung umgewandelt werden kann.
2. Die einlaufenden Projektile werden aufgrund ihrer kinetischen Energie und ihres Impulses durch den Stoß mit Oberflächenatomen schwingungsangeregt.

Im ersten Fall würde der an der Oberfläche stattfindende Elektronentransfer zu einem elektronisch angeregten Zustand des Projektils führen, der anschließend spontan relaxiert. Hierbei kann ein Teil der freiwerdenden Energie an die Schwingungsfreiheitsgrade des Fulleren koppeln und so die Verteilung der inneren Energie verändern. Es gibt bereits zwei Untersuchungen, die auf den partiellen Erhalt von Schwingungsanregung über den Umkehrpunkt hinaus hindeuten [8, 85]. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von elektronisch angeregten Fullerenen an der Oberfläche steigt vermutlich mit der Ladung des einfallenden Ions, da prinzipiell bei höher geladenen Fulleren-Ionen mehr unbesetzte Niveaus am Ladungstransfer beteiligt sein können.

Im zweiten Fall addiert sich zu der von den Einstellungen des TOF1 bestimmten Kollisionsenergie noch ein Beitrag, der von der anziehenden Wirkung der Bildladung an der Oberfläche hervorgerufen wird. Dieser Beitrag hängt sowohl vom Ladungszustand als auch von der Entfernung des Projektils zur Oberfläche ab, bei der der Ladungsübertrag (die Neutralisation) stattfindet. Eine grobe Abschätzung der oberen Grenzen für die bildladungsbedingten Beiträge erhält man z.B. bei vollständiger Neutralisation im Abstand von 1\AA . Daraus ergibt sich für C_{60}^+ ein Beitrag von $3.6eV$, für C_{60}^{2+} $14.4eV$ und für C_{60}^{3+} $32.4eV$, der in die Bewegung des Projektils senkrecht zur Oberfläche geht. Dadurch wird auch der Einfallswinkel der Projektile steiler, was die Umwandlung von kinetischer Energie in innere Energie verstärkt (vgl. Abb. 5.1). Für C_{60}^{3+} ergibt sich z.B. unter den obigen Bedingungen und $E_{in} = 800eV$ ein Einfallswinkel von $\theta_{in} = 76^\circ$. Damit ist die gesamte kinetische Energie, die sich in der Vertikal-Bewegung des C_{60}^{3+} befindet maximal $E_{in,\perp} \approx 57eV$. Dies würde einer Kollisionsenergie des C_{60}^+ bei $\theta_{in} = 80^\circ$ von $E_{in} \approx 1900eV$ entsprechen. Unter diesen Bedingungen wird aber beim C_{60}^+ eine wesentlich stärkere Fragmentation der Kationen und dennoch C_{60}^- als Streuprodukt beobachtet (vgl. Abb. 5.11). Der steilere Einfallswinkel von

$\theta_{in} = 76^\circ$ müßte zu einer noch stärkeren Fragmentation der Kationen führen und trotzdem sollte noch C_{60}^- beobachtet werden, wie beim Vergleich mit Abbildung 5.1 bei $\theta_{in} = 75^\circ$ deutlich wird. Schließlich kann durch die bildladungsbedingte Erhöhung der Geschwindigkeit der Projektile senkrecht zur Oberfläche der Ladungstransfer beeinflusst werden. Legt man aber die Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.1.3 (Abb. 5.9) zu Grunde, so sollte die Intensität der Anionen eher zunehmen, also dem beobachteten Trend entgegenwirken. Insgesamt können also die bildladungsbedingten Effekte nicht die Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen mit zunehmender positiver Ladung des Projektils erklären, sie spielen offensichtlich in unserem Experiment keine große Rolle.

6.2.2.3 Innere Anregung vor dem Stoß

Schließlich kann noch die innere Anregung der Projektile vor der Kollision einen Einfluß auf die zu beobachtenden Ladungszustände nach der Kollision besitzen. Da die höher geladenen Fulleren-Ionen mit einer höheren Energie der Elektronen in der Elektronenstoßionisationsquelle erzeugt werden und im Vergleich zu C_{60}^+ kleinere Aktivierungsbarrieren [86] für die Dissoziation besitzen, können deren Verteilungen der inneren Energie unterschiedlich sein. Wenn diese Differenzen in den Verteilungen teilweise den Oberflächenstoß überleben, können sie ebenso Ursache für die beobachtete Abnahme des Intensitätsverhältnisses sein wie die Bildung elektronisch angeregter Moleküle vor dem Umkehrpunkt (s.o.). Für C_{60}^+ konnte über einen weiten Bereich von Elektronenstoßenergien ($E_e = 100-500\text{eV}$) keine Änderungen im Intensitätsverhältnis von Anionen zu Kationen festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, daß Unterschiede in der inneren Anregung bei der Erzeugung der Fullerene auf dem Weg bis zu ihrer Beschleunigung in der Ionenquelle des TOF1 durch die verzögerten Prozesse und durch Lichtemission abgebaut werden. Wegen der unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren bedeutet dies jedoch nicht, daß sich die Verteilungen der inneren Energien unabhängig vom Ladungszustand angleichen.

6.2.2.4 Fazit

Obwohl bei der Streuung höher geladener Fulleren-Kationen nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, daß Elektronentransferprozesse auftreten können, die die Bildung von C_{60}^- an der Oberfläche kinetisch unterdrücken – es wurde zu-

dem nicht berücksichtigt, daß sich die elektronische Struktur der Graphen-Schicht durch die Deformation am Auftreffort verändert –, so ist es doch wahrscheinlicher, daß das mit zunehmender positiver Ladung des einfallenden Fulleren abnehmende Intensitätsverhältnis von C_{60}^- zu den Kationen von einer Veränderung der Verteilung der inneren Energie des gestreuten Anions herrührt. Ein möglicher Prozeß der auch von *Aumayr et al* [44] favorisiert wird, ist die Relaxation von angeregten elektronischen Zuständen in Schwingungsfreiheitsgrade (möglicherweise noch vor dem Umkehrpunkt). Aber auch die unterschiedliche Verteilung der inneren Energie vor dem Stoß kann dafür verantwortlich sein. Das Intensitätsverhältnis von Anionen zu Kationen ist dabei ein sehr empfindlicher und auch einfach zugänglicher Indikator für diese Unterschiede.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinematik und der Ladungstransfer bei der Streuung von Fulleren-Kationen an Graphit (HOPG) unter flachen Einfallswinkeln im Energiebereich von $400 - 5000\text{eV}$ untersucht.

Dazu wurde eine bestehende Ionenstrahlapparatur zur Streuung von Cluster- und Molekülonen modifiziert. Im wesentlichen wurden das Vakuumsystem verbessert, um die verwendeten Streuoberflächen während der Experimente unter UHV-Bedingungen halten zu können, eine Elektronenstoßionisationsquelle aufgebaut, mit der ein stabiler, mit bis zu 10kHz gepulster Ionenstrahl – insbesondere von Edelgasen sowie von einfach positiv und höher geladenen Fullerenen – präpariert werden kann. Damit wurden erstmals Messungen von Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen möglich. Desweiteren wurde eine Abbremsoptik entwickelt, um bei hoher Transmission und Parallelität den Primärionenstrahl abbremsen zu können, und ein neues zweites Flugzeitmassenspektrometer [1] mit verschiebbarer Ionenquelle und besserer Massen- und Winkelauflösung eingebaut.

In einer vergleichenden Studie wurde die Kinematik der Streuprozesse der Projektilen He^+ , Xe^+ und C_{60}^+ an HOPG im Kollisionsenergiebereich von $E_{in} = 400 - 2000\text{eV}$ und unter flachen Einfallswinkeln ($\theta_{in} = 75^\circ$) untersucht. Mit Hilfe der gemessenen Winkel- und Flugzeitverteilungen konnte für die He^+ -Streuung die Gültigkeit des *binary collision model* (BCM) verifiziert werden: He^+ wird in diesem Energiebereich an einzelnen Atomen des Festkörpers gestreut und dabei sehr effizient neutralisiert.

Die Winkelverteilungen des gestreuten, zu über 99% neutralisierten Xenons sind schmal ($\approx 4^\circ$) und symmetrisch, ihr Maximum liegt unabhängig von der jeweiligen Kollisionsenergie etwa in spekularer Richtung. Dies spricht für eine Streuung des Xenons an einem spiegelähnlichen, kollektiven Oberflächenpotential, was auch durch MD-Simulationen von *R. Webb* bestätigt werden konnte.

Bei der Streuung von C_{60}^+ ergeben sich ähnlich schmale und symmetrische Winkelverteilungen wie bei Xe^+ , allerdings ist das Maximum der Winkelverteilungen mit zunehmender Kollisionsenergie zu flacheren Ausfallswinkeln (kleinen Streuwinkeln) verschoben. Als Hauptursache für dieses Verhalten konnte anhand von MD-Simulationen die spezielle Struktur der Graphitoberfläche identifiziert

werden. Da Graphit aus einzelnen Graphenschichten besteht und deshalb im Vergleich zu Diamant sehr weich ist, findet ein sehr effizienter Übertrag von Impuls aus der Senkrecht-Bewegung des Fulleren auf die Oberfläche statt, der Graphit wirkt wie ein deformierbarer Spiegel. Ein Teil der verfügbaren kinetischen Energie wird aber auch in die Schwingungsfreiheitsgrade des Fullerenkäfigs übertragen. Bei Kollisionsenergien oberhalb von 1800eV ist diese Energie so groß, daß der Oberflächenstoß zum Zerplatzen des Käfigs in einzelne Kohlenstofffragmente führt und die Winkelverteilungen aufgrund der freigesetzten kinetischen Energie (KER) meßbar breiter werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Ladungstransferprozesse (LTP) der Fulleren-Ionen an der Oberfläche studiert. Unter sehr flachen Einfallswinkeln ($\theta_{in} = 80^\circ$) ist es möglich sämtliche Ladungszustände (auch Neutrale) nachzuweisen. Bei der Streuung von C_{60}^+ konnten C_{60}^+ und C_{60}^- direkt und C_{60}^0 indirekt als Streuprodukte beobachtet werden. Während die Neutralisation des einfallenden Fulleren-Kations an der Graphitoberfläche ($\phi_{HOPG} \approx 4.7\text{eV}$) exoergisch ist und auch mit einer relativen Häufigkeit von über 97% der dominierende LTP im untersuchten Kollisionsenergiebereich von $E_{in} = 500 - 2500\text{eV}$ ist, ist die Bildung des C_{60}^- ein endoergischer Prozeß und aus energetischer Sicht überraschend.

Durch Übertragung einer Theorie für den Ladungstransfer von atomaren Ionen an metallischen Oberflächen auf die Streuung der molekularen Fulleren-Ionen an HOPG konnte das Auftreten der verschiedenen Ladungszustände nach der Oberflächenkollision qualitativ erklärt werden. Die Wechselwirkung zwischen der induzierten Bildladung an der Oberfläche und dem ionischen Projektil führt zu einer Stabilisierung sowohl des kationischen als auch des anionischen Zustandes nahe der Oberfläche. Der Ladungstransfer findet resonant zwischen elektronischen Niveaus des Graphit (Valenzband von $4 - 35\text{eV}$) und Niveaus des Fulleren statt. Da der gesamte LTP aufgrund der Geschwindigkeit des Projektils nicht adiabatisch ist, können die ionischen Zustände die Oberflächenkollision teilweise überleben. Die relativen Intensitäten der beobachteten Ladungszustände hängen von verschiedenen Parametern ab, insbesondere spielen die Geschwindigkeit und die energetische Lage der beteiligten elektronischen Niveaus des Fulleren eine wichtige Rolle. Letzteres konnte durch einen Vergleich zwischen C_{84} und C_{60} qualitativ auch für große Moleküle bestätigt werden.

Eine direkte Anwendung der Ladungstransfer-Theorie wird durch unimolekulare, statistische Zerfallsprozesse der gestreuten Fullerene nach der Kollision erschwert, die teilweise (Thermoneutralisation und Thermoionisation) den Ladungszustand der Streuprodukte ändern. Sie sind Folge der stoßbedingten Schwingungsanregung der Moleküle und ursächlich für die beobachtete Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen. Es wurde ein Weg aufgezeigt, wie bei genauer Kenntnis der Aktivierungsbarrieren dieser Zerfallsprozesse auf die Ladungstransferraten an der Oberfläche zurück geschlossen werden kann. An den mehrfach positiv geladenen Fullerenen C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} wurden ebenfalls Untersuchungen zum Ladungstransfer durchgeführt. Unter identischen experimentellen Bedingungen wurde eine Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Anionen zu Kationen mit zunehmendem Ladungszustand beobachtet, mehrfach positiv geladene Streuprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Letzteres wird nach dem beschriebenen Modell für den Ladungstransfer aufgrund der energetischen Lagen ($E \leq 35.6eV$) der beteiligten elektronischen Niveaus der Projektile in Bezug zum Valenzband des Graphits und der damit verbundenen effizienten, resonanten Neutralisation der Projektile erwartet. Das Intensitätsverhältnis von Anionen zu Kationen ist ein sehr empfindlicher Indikator für Veränderungen in der Verteilung der inneren Energie der gestreuten Teilchen. Die Abnahme des Intensitätsverhältnisses mit zunehmender positiver Ladung der einfallenden Fullerene deutet darauf hin, daß die Verteilungen der inneren Energie zu höheren Energien verschoben werden. Dies kann mit der teilweisen Bildung von elektronisch angeregten $C_{60}^{+,0,-}$ beim Ladungstransfer an der Oberfläche und/oder der unterschiedlichen Verteilung der inneren Energie der Fulleren-Kationen vor dem Stoß erklärt werden.

A Meßmethoden und ihre Fehler

Prinzipiell sind mit dem TOF2 fünf verschiedene Experimente/Messungen zur Untersuchung der Streuprodukte durchführbar. Im Einzelnen lassen sich

1. der Ladungszustand,
2. die relativen Intensitäten,
3. die Massen,
4. die Winkelverteilungen und
5. die Ankunftszeitverteilungen und daraus die Geschwindigkeitsverteilungen

ermitteln. Für einen Ionentyp ist der analysierbare Parameterraum bei fester Kollisionsenergie und festem Einfallswinkel dreidimensional (Masse, Streuwinkel und Ankunftszeit/Geschwindigkeit).

Ziel der Messungen ist letztendlich herauszufinden, welche Stoßparameter zu welchem Oberflächenstoß-induzierten Prozeß führen, also zum Beispiel zu welchem Ladungstransfer, Streuwinkel oder Energieverlust aber auch zu welcher inneren Anregung der Moleküle. Als Stoßparameter werden in dieser Arbeit sämtliche Eigenschaften der Projektile (z.B. kinetische Energie, innere Anregung, Einfallswinkel, Masse, Größe, Struktur) und der spezielle Auftreffort auf der Oberfläche verstanden.

A.1 Bestimmung des Ladungszustandes

Die Bestimmung des Ladungszustandes der gestreuten Teilchen ist sehr einfach: Neutrale Teilchen werden per Ausschluß identifiziert, indem anionische und kationische Teilchen sowie Elektronen durch entsprechende statische Potentiale am Repeller und Extraktor (vgl. Abb. A.1) oder an der RFA-Platte vor dem Detektor blockiert werden. Anionen und Kationen werden in der Regel dadurch identifiziert, daß sie mit entsprechenden Spannungen an der Ionenquelle des TOF2 nachbeschleunigt werden. Ihre Geschwindigkeit wird im Vergleich zu derjenigen der Neutralen erhöht und sie werden früher nachgewiesen. Desweiteren können sie indirekt durch Differenzmessungen nachgewiesen werden. Dabei wird z.B. von der gemessenen Gesamtintensität von Anionen und Neutralen (Kationen werden blockiert) diejenige der Neutralen abgezogen.

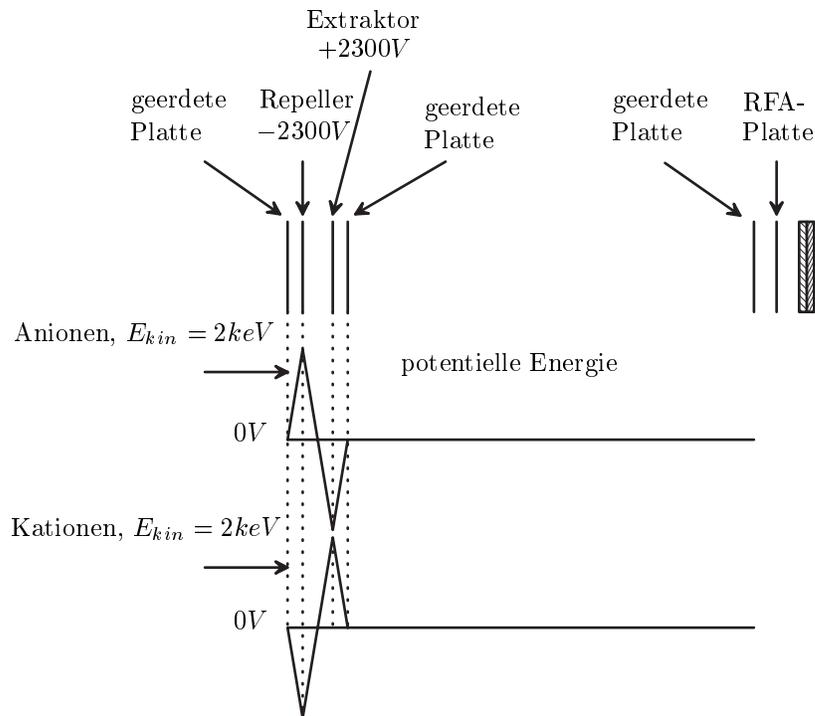


Abb. A.1: Schematische Darstellung der Meßmethode für den Nachweis von Neutralen (siehe Text): Anionen werden durch das Potential am Repeller und Kationen durch das Potential am Extraktor blockiert.

A.2 Bestimmung relativer Intensitäten und ihrer Fehler

Um relative Intensitäten von gestreuten Teilchen bestimmen zu können, muß sichergestellt sein, daß der Nachweis der Teilchen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit oder Effizienz erfolgt. Diese Nachweiseffizienz ist für das eingesetzte Meßsystem von mehreren Faktoren abhängig, die im folgenden diskutiert werden.

A.2.1 Sekundärelektronenemission

Wie im Abschnitt 2.3.3 bereits erwähnt, führt der Einschlag eines Teilchen an der Wand eines Mikrokanals im MCP-Detektor zur Emission von Sekundärelektronen. Die Anzahl der pro einfallendem Teilchen emittierten Sekundärelektronen unterliegt einer statistischen Verteilung, die sich in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, der Größe und des Ladungszustandes der einfallenden Ionen/Neutralen verändert. Mit zunehmender Geschwindigkeit, Größe und Ladungszustand nimmt der Mittelwert dieser Verteilung zu. Da jedes emittierte

Sekundärelektron eine Kaskade im Mikrokanal auslöst, wird der Nachweis des einfallenden Teilchens möglich. Dennoch kann je nach Bedingungen eine endliche Wahrscheinlichkeit vorhanden sein, daß kein Sekundärelektron emittiert wird. In diesen Fällen wird das Teilchen nicht detektiert. Um die Nachweiseffizienz für ein in einen Mikrokanal einschlagendes Teilchen bis auf 100% zu steigern, kann z.B. die Geschwindigkeit (kinetische Energie) des Teilchens erhöht werden.

A.2.2 Signalverarbeitung

Eine in den MCP ausgelöste Kaskade führt an deren Ausgang zu einem Ladungspuls. Auch diese Ladungspulse haben abhängig von den beteiligten Mikrokanälen und den anliegenden Spannungen an der Vorder- und Rückseite der MCP (Verstärkung) eine Pulshöhen-Verteilung. Bei Verwendung eines MCP-Paares ist diese Pulshöhen-Verteilung näherungsweise gaußförmig und deren Mittelwert kann durch die eingestellte Verstärkung verschoben werden. Nach einer weiteren linearen Verstärkung werden diese Ladungspulse über einen Diskriminator und ein MCS (vgl. Abs. 2.7) gezählt. Die Einstellung der Diskriminatorschwelle ist daher entscheidend für die Nachweiseffizienz. Für eine maximale Nachweiseffizienz muß sie so eingestellt werden, daß die gesamte Pulshöhen-Verteilung über der Schwelle liegt und somit jeder Ladungspuls gezählt wird.

A.2.3 Nachweiseffizienzkurven

Während die Einstellungen an den MCP und des Diskriminators leicht für maximale Nachweiseffizienz zu optimieren sind, ist die Beeinflussung der Sekundärelektronen-Statistik nur begrenzt möglich. So können neutrale Teilchen höchstens die kinetische Energie des Primärstrahls ($0.1 - 7.0\text{keV}$) vor der Detektion besitzen. Dagegen können Ionen zusätzlich nachbeschleunigt werden, um deren Nachweiseffizienz zu erhöhen.

Die Sekundärelektronen-Statistik und deren Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Teilchen ist im interessierenden Energiebereich von $500 - 2000\text{eV}$ insbesondere für Makromoleküle nicht genau bekannt. Außerdem ist die Statistik auch über den untersuchten Massenbereich von $\approx 10 - 1000\text{amu}$ sehr unterschiedlich, so daß ein quantitativer Vergleich der absoluten und relativen Intensitäten von Teilchen stark unterschiedlicher Massen unmöglich ist. Um relative Intensitäten bei einer Teilchenmasse für verschiedene Geschwindig-

keiten vergleichen zu können, ist es notwendig die relative Nachweiseffizienz in Abhängigkeit der Geschwindigkeit zu kennen. Dies ist für diese Arbeit besonders wichtig. Zum Beispiel werden Winkelverteilungen verfälscht, wenn die kinetische Energie der gestreuten Teilchen mit dem Streuwinkel korreliert und der Nachweis nicht für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten korrigiert wird. Aber auch Geschwindigkeits- bzw. Ankunftszeitverteilungen einer Teilchenmasse sind davon betroffen. Konkrete Beispiele für diese Problematik finden sich in Kapitel 4, insbesondere in Abschnitt 4.2.

Für die verwendeten Projektile wurden relative Nachweiseffizienzkurven bestimmt, die dann zur Korrektur der Intensitätsverteilungen dienten. Am Beispiel des C_{60}^+ wird im folgenden diese Bestimmungsmethode und deren Fehler beschrieben. Bei festen Einstellungen der Verstärkung des MCP-Detektors (die

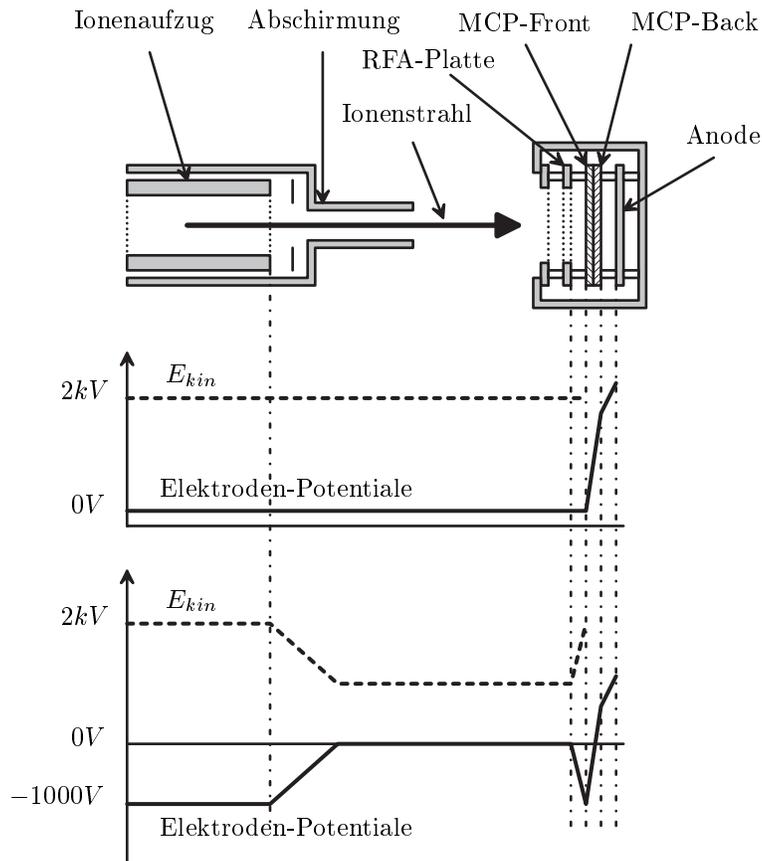


Abb. A.2: Bestimmung der Transmission der Abbremsoptik (siehe Text).

MCP-Vorderseite liegt auf Masse) und des Diskriminators am Vielkanalzähler, die mit den Meßbedingungen bei Streuexperimenten übereinstimmen, wird

die relative Intensität des massenselektierten Primärstrahls in Abhängigkeit der kinetischen Energie gemessen. Diese Intensitätskurve ist jedoch noch mit der spannungsabhängigen Transmission der Abbremsoptik gefaltet. Daher muß auch die relative Transmissionskurve bestimmt werden. Sie wird bei konstanter Nachweiseffizienz gemessen, indem bei Änderung der Abbremsspannung jeweils die Potentiale am Detektor so verändert werden, daß die Verstärkung der MCP konstant bleibt und die Ionen immer mit der gleichen kinetischen Energie auf die MCP treffen. Dies ist für zwei unterschiedliche Abbremsspannungen von $0V$ und $-1000V$ in Abbildung A.2 schematisch dargestellt. Durch einfache Division der Meßpunkte der Intensitätskurve durch diejenigen der Transmissionskurve erhält man die gewünschte Korrekturkurve für die Nachweiseffizienz. Dies ist in Abbildung A.3 durchgeführt. Die einzelnen Meßreihen wurden nacheinander aufgenommen, die Intensität des Primärstrahls hat in diesem Zeitraum um weniger als 10% abgenommen. Da die Abnahme etwa linear ist und die Meßpunkte jeder Meßreihe in der gleichen Reihenfolge gemessen wurden, sollte sich dieser Einfluß herausdividieren. Der statistische Fehler, der bei der Bestimmung von Intensitäten durch Zählen der Ereignisse (n) auftritt, ist proportional zu \sqrt{n} . Er pflanzt sich bei der Division von Intensitäten fort und ist in der Korrekturkurve eingetragen. Zwischen $200eV$ und $350eV$ ist ein starker Anstieg der Transmission der Abbremsoptik auf einen Wert erkennbar, der von $350eV$ bis $2000eV$ nahezu konstant bleibt. In der zweiten Kurve (Transmission \times Nachweiseffizienz) ist ein lokales Maximum zwischen $200eV$ und $750eV$ ausgebildet. Danach steigt die Intensität von $750eV$ bis etwa $2000eV$ kontinuierlich an. Dieser Verlauf spiegelt sich auch nach der Entfaltung in der Korrekturkurve (Nachweiseffizienzkurve) wieder. Das lokale Maximum liegt bei etwa $350eV$, die entsprechende Nachweiseffizienz ist 50% vom Referenzwert bei $2kV$. Bis $750eV$ fällt sie auf etwa 30% ab und steigt dann kontinuierlich bis zum Referenzwert an. Für C_{60}^+ gibt es somit starke Änderungen in der Nachweiseffizienz über den untersuchten Energiebereich, deren Einfluß auf andere Messungen (s.o) zu berücksichtigen ist. Das lokale Maximum bei niedriger kinetischer Energie ist außergewöhnlich und scheint eine Besonderheit von Makromolekülonen zu sein. Außer bei C_{60}^+ wurde es in dieser Arbeit in ähnlicher Weise auch bei C_{70}^+ beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen atomare Projektile wie Cs^+ und Xe^+ einen kontinuierlichen Abfall mit abnehmender kinetischer Energie (vgl. Abb. A.3) in Übereinstimmung mit der Literatur (siehe z.B. [45, 48]).

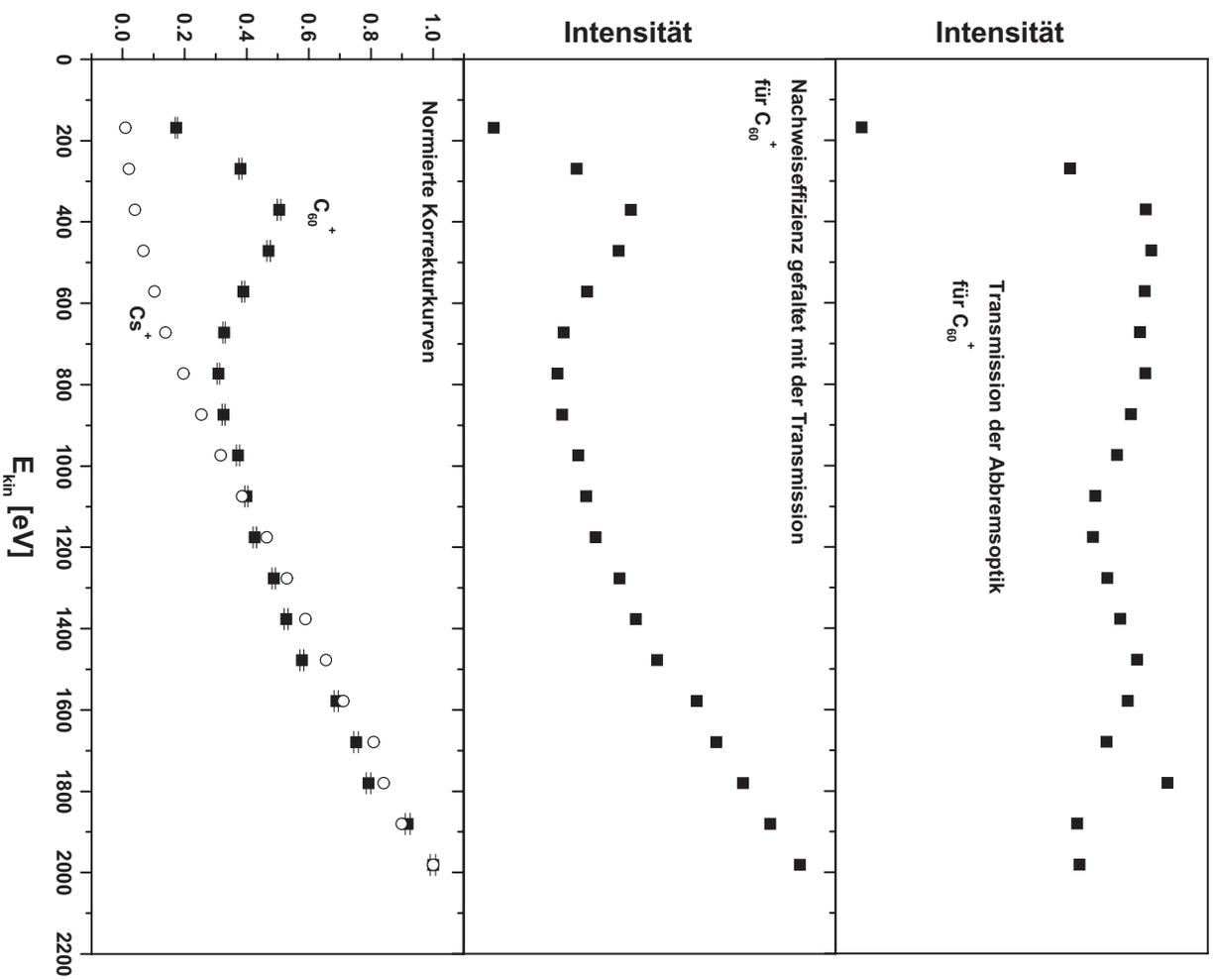


Abb. A.3: Transmissions-, Transmission \times Nachweiseffizienz- und Korrekturkurve für eine C_{60}^+ -Primärstrahl/Chevron-MCP-Detektor Kombination. Zum Vergleich ist auch die normierte Korrekturkurve für C_{S^+} dargestellt.

Es gibt bereits Untersuchungen zur Nachweiseffizienz von C_{60}^+ mit MCP, die jedoch erst bei einer Geschwindigkeit von etwa $18000m/s$ beginnen [46]. Dort wird gezeigt, daß die Nachweiseffizienz exponentiell mit der Geschwindigkeit zunimmt und bei $15000m/s$ eine Schwelle für den Nachweis zu liegen scheint. Die obigen Experimenten ergänzen diesen Bereich nach unten ($200eV - 2000eV$ entsprechen $7300 - 23000m/s$) und unterschreiten sogar die Grenzggeschwindigkeit für den Nachweis. Außerdem gibt es Arbeiten zur Sekundärelektronen-Statistik für die Kollision von C_{60} -Ionen mit polykristallinem Gold [44, 45]. Diese wurden ebenfalls oberhalb von $20000m/s$ durchgeführt. Aus den gemessenen Verteilungen ergeben sich bei einer kinetischen Energie von $18.3keV$ immer noch Ereignisse (10%), die zu keiner Elektronenemission und damit auch nicht zum Nachweis führen. Die Gesamtzahl emittierter Sekundärelektronen ist für C_{60}^+ bis C_{60}^{5+} unabhängig vom Ladungszustand und nimmt mit der Geschwindigkeit etwa quadratisch zu. Da die Sekundärelektronenemission auch materialabhängig ist, sind die absoluten Werte von Gold mit denjenigen von Bleiglas (MCP) sicherlich nicht vergleichbar. Für die Tendenzen könnte dies eher zutreffen.

A.3 Massenbestimmung

Die gestreuten Ionen werden mit Hilfe des TOF2 massenanalysiert. Die Auflösung des TOF2 beträgt maximal $m/\Delta m = 120$. Da die gestreuten Ionen eine breite Verteilung an Startpositionen und je nach Streuexperiment eine breite Geschwindigkeitsverteilung im Beschleuniger des TOF2 haben, ist die Massenauflösung aber meist kleiner als 120. Sie kann verbessert werden, indem die Beschleunigungsspannungen an der Ionenquelle so weit erhöht werden, daß die Geschwindigkeitsdifferenzen im Vergleich zur mittleren Geschwindigkeit der Ionen klein sind. Dies ist jedoch nicht beliebig möglich, da durch die zeitliche Auflösung der Datenaufnahme und die Spannungsfestigkeit des Aufbaus Grenzen gesetzt sind.

Die Kalibrierung der erhaltenen Massenspektren wird anhand bekannter Ionenmassen und der Anpassungsfunktion $m = (a_0 + a_1 t)^2$ vorgenommen. Die Anpassungsfunktion ergibt sich aus dem für Flugzeitmassenspektrometer fundamentalen Zusammenhang zwischen Masse und Flugzeit $\sqrt{m} \propto t$.

A.4 Winkelverteilungen

A.4.1 Methode

Winkelverteilungen werden bestimmt, indem bei festem Einfallswinkel (vgl. Abb. 2.12) das TOF2 in der Streuebene um die Oberfläche als Zentrum rotiert wird. Die Rotation wird von außen über einen Schrittmotor, ein Getriebe und eine Rotationsdurchführung bewerkstelligt. Am Getriebe befindet sich als Referenz eine Skaleneinteilung. 200 Skalenteile entsprechen einer Winkelverschiebung des TOF2 von 90° und einem Schritt des Schrittmotors entsprechen 0.9 Skalenteile. Damit beträgt die Auflösung der Rotation etwa 0.4° .

Bei der Bestimmung der Winkelverteilungen muß unterschieden werden zwischen nachbeschleunigten, ionischen Teilchen, die massenaufgelöst nachgewiesen werden und nicht nachbeschleunigten Teilchen (vgl. Abs. 2.4.2). Für nachbeschleunigte Teilchen erhält man gleichzeitig für einen festen Wiederbeschleunigungszeitpunkt (in Bezug zum Kollisionszeitpunkt) Winkelverteilungen für verschiedene Massen. Dies ist ein zweidimensionaler Schnitt durch den ursprünglich dreidimensionalen Parameterraum. Der Akzeptanzwinkel des TOF2 ist in diesem Fall größer. Nicht nachbeschleunigte Teilchen werden ohne Massenauflösung mit geringerem Akzeptanzwinkel, also höherer Winkelauflösung nachgewiesen.

A.4.2 Fehleranalyse

In diesem Abschnitt werden die Fehler diskutiert, die bei der Bestimmung von Winkelverteilungen gestreuter Teilchen relevant sind. Im Einzelnen sind dies Fehler, die bei der Präparation des Primärstrahls (Abs. A.4.2.1), bei der Justage der Oberfläche (Abs. A.4.2.2) und bei der Einstellung des TOF2 (Abs. A.4.2.3) entstehen. Im Abschnitt A.4.2.4 wird anhand von Beispielen der Einfluß verschiedener Primärstrahlparameter, (z.B. Einfallswinkelverteilung und Intensitätsverteilung über den Strahlquerschnitt), der Einstellungen des TOF2 (Akzeptanzwinkel und Nachweisort der gestreuten Teilchen) und der Streuoberfläche auf die beobachtbaren Winkelverteilungen untersucht.

A.4.2.1 Fehler bei der Präparation des Primärstrahls

Wie in Abschnitt 2.3.4 ausgeführt, ist die Einstellgenauigkeit der Primärstrahlachse $< 1^\circ$ und die maximale Breite der Einfallswinkelverteilung $< 5^\circ$. Beides

sind Fehler, die eine exakte Bestimmung der Winkelverteilung beeinträchtigen. Die Einstellgenauigkeit liefert einen Beitrag (max. $\pm 1^\circ$) zum Fehler des Einfallswinkels. Da der Einfluß des Einfallswinkel auf den Ausgang von Streuprozessen Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit sind, gibt die Breite der Einfallswinkelverteilung eine Grenze vor, unterhalb der keine Aussagen mehr über die Abhängigkeiten gemacht werden können (vgl. Abs. A.4.2.4). Bei unveränderten Einstellungen der Ionenoptik des TOF1 sind diese Fehler systematisch.

A.4.2.2 Fehler bei der Justage der Oberfläche und Bestimmung des Einfallswinkels

Systematische Fehler, die bei der Justage der Oberfläche auftreten, sind:

1. Die Oberflächennormale ist nicht exakt parallel zur Streuebene. Die Oberfläche wird mit Hilfe eines Laserdiodenstrahls einjustiert. Er wird in der Streuebene durch die Mitten zweier gegenüberliegender Flansche und damit auch durch die Kammermitte geführt (siehe Abb. A.4). Aus der Position des Strahls bei Rückreflexion relativ zum einlaufenden Strahl kann der Fehler bestimmt werden. Er ist kleiner als $\pm 1^\circ$.
2. Die Oberfläche befindet sich nicht exakt auf der Drehachse des Manipulators, sondern ist nach vorne oder hinten versetzt. Dieser Fehler ist durch die mechanische Bearbeitungsgenauigkeit gegeben und liegt im Bereich von $1/10\text{mm}$. Der Einfluß auf die Einfallswinkelbestimmung ist vernachlässigbar.
3. Die Drehachse des Manipulators ist nicht identisch mit einer Geraden, die durch das Zentrum des Kammerdeckels und -bodens verläuft, und/oder bildet einen Winkel mit ihr. Dies kann zu einem Fehler in der Bestimmung des Einfallswinkels und zu einer Änderung der Verkippung der Oberflächennormalen in Abhängigkeit des Einfallswinkels führen. Er kann aus der mechanischen Ungenauigkeit des Aufbaus und dem Rückreflex des Laserstrahls abgeschätzt werden. Für die Entfernung zwischen dieser Geraden und der Drehachse sind am Ort der Oberfläche maximal $2/10\text{mm}$ realistisch. Der Einfluß auf den Einfallswinkel kann auch zusammen mit 2. vernachlässigt werden. Die Verkippung der Oberflächennormalen aus der Streuebene überschreitet den unter 1. genannten Wert nicht.

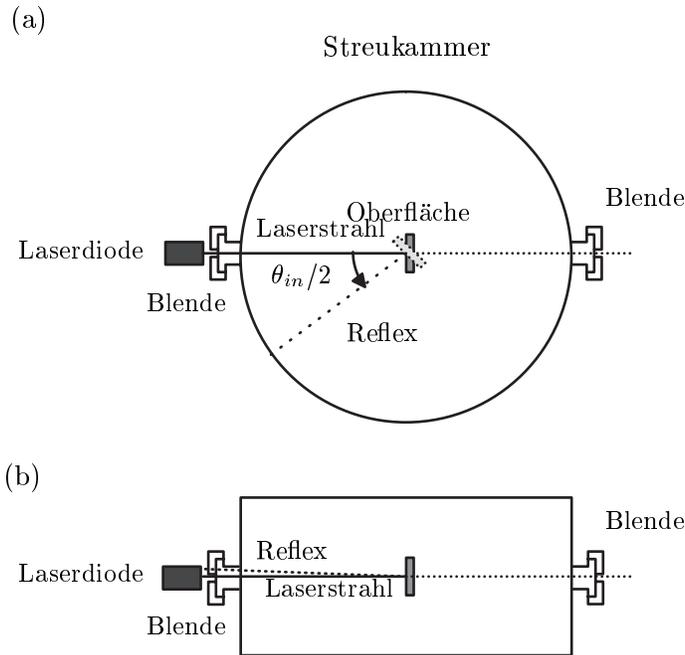


Abb. A.4: Schematische Darstellung der Oberflächen-Justage mit Hilfe einer Laserdiode (a) Draufsicht (b) Seitenansicht. Der Rückreflex gibt Auskunft über den Einfallswinkel (a) und die Verkipfung der Oberfläche (b).

Die Einstellung des Einfallswinkels wird über den Rückreflex (vgl. Abb. A.4) vorgenommen. Prinzipiell kann er aber auch mit diesem Aufbau genauer als 0.1° eingestellt werden. Dazu muß die Rotation über einen Schrittmotor und ein Getriebe kontrolliert werden. Da diese Option erst gegen Ende der Arbeit verfügbar war, wurde auf ihren Einsatz in dieser Arbeit verzichtet. Der zufällige Fehler bei der Einstellung des Einfallswinkels wird auf etwa $\pm 0.5^\circ$ geschätzt. Mit der Einstellgenauigkeit des Primärstrahls ergibt sich in der Summe für den Maximalfehler des Einfallswinkels in der Streuebene $\pm 1.5^\circ$.

A.4.2.3 Fehler bei der Justage des TOF2 und Bestimmung des Streuwinkels

Zwei systematische Fehler können bei der Justage des TOF2 auftreten:

1. Die Strahlachse des TOF2 weist nicht auf die Kammermitte. Der geschätzte Fehler ist $< 0.5^\circ$.

2. die Strahlachse befindet sich nicht in der Streuebene, sie bildet einen Winkel mit ihr. Der geschätzte Fehler ist $< 0.4^\circ$.

Keiner der angeführten Fehler beeinflusst die Messung des Streuwinkels. Sie sind jedoch bei der Interpretation von Winkelverteilungen zu berücksichtigen.

Der Streuwinkel gibt die Abweichung des gestreuten Strahls von der

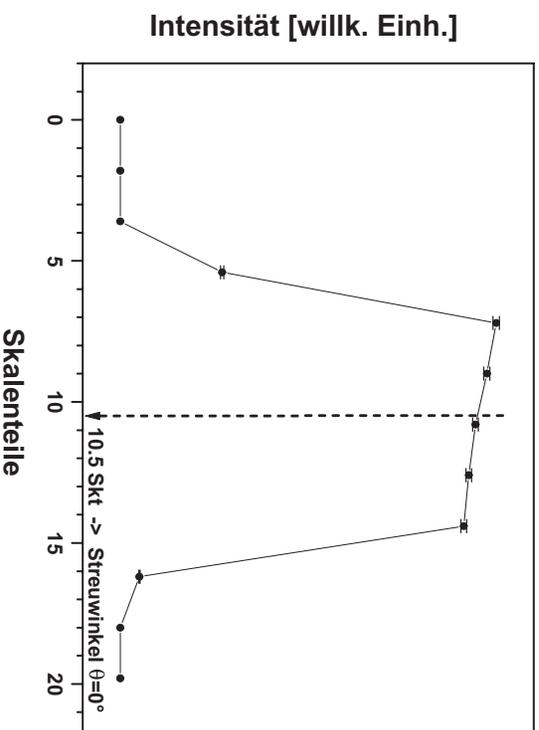


Abb. A.5: Winkelverteilung des Primärstrahls (1 Skalenteil entspricht 0.45°). Der Pfeil deutet die Vorwärtsstreuung 0° an; photoionisiertes C_{60} , $U_{abb} = 0V$, $T_{Ofen} = 362^\circ C$

Primärstrahlrichtung an. Er ist gegeben durch die Position des TOF2 relativ zur Primärstrahlrichtung. Die Primärstrahlrichtung wird ermittelt, indem eine Winkelverteilung des Primärstrahls mit dem MCP-Detektor des TOF2 (ohne Oberfläche und ohne Nachbeschleunigung) aufgenommen wird. Bei einem punktförmigen Ionenstrahl und einem Detektor mit homogener Nachweiseffizienz über den gesamten sensitiven Bereich würde man eine rechteckförmige Intensitätsverteilung erwarten. Abweichungen von dieser idealen Verteilung in Abbildung A.5 sind daher Folge eines nicht punktförmigen Strahlprofils, u.U. einer nicht homogenen Intensitätsverteilung über das Strahlprofil und/oder einer sich über die sensitive Detektorfläche ändernde Nachweiseffizienz. Der Mittelwert aus dem Ort der beiden steilen Flanken der Rechteckverteilung gibt die Primärstrahlrichtung

vor. Der Fehler des Streuwinkels bei dieser Bestimmungsmethode wird zusammen mit der Einstellgenauigkeit des Schrittmotors konservativ auf etwa $\pm 1.5^\circ$ abgeschätzt.

A.4.2.4 Diskussion verschiedener Einflüsse auf die beobachtbaren Winkelverteilungen

Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden welcher Stoßparameter zu welchem Ergebnis bei der Oberflächenstreuung führt und wie stark diese Abhängigkeit ist. Es ist daher notwendig, mögliche, apparativ bedingte Effekte von den zu untersuchenden Streuprozessen zu separieren. Deshalb wurde mit Hilfe eines Maple-Programms [14] der Einfluß verschiedener apparativ bedingter Parameter auf die Winkelverteilungen für die zweidimensionalen Verhältnisse (in der Streuebene) simuliert.

Da das Verhalten der Oberfläche a priori nicht bekannt ist, werden zwei Idealfälle

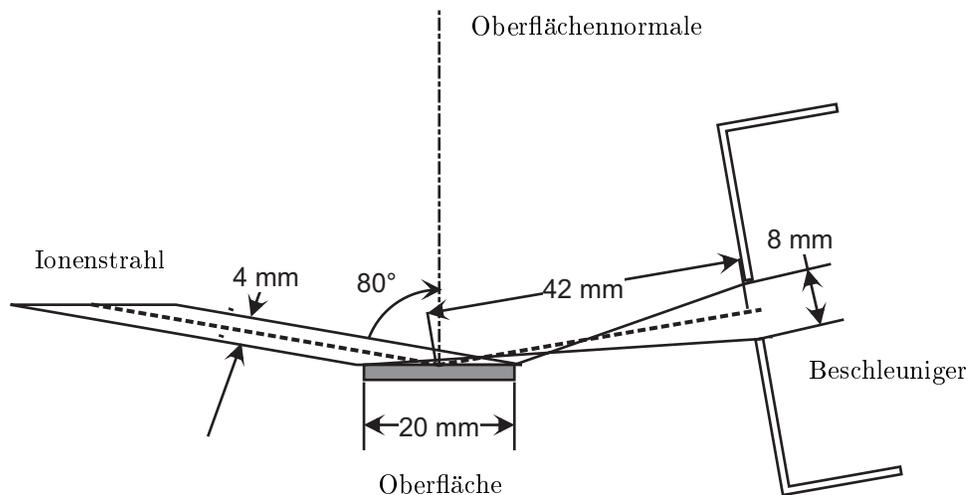


Abb. A.6: Maßstabsgetreue Skizze der geometrischen Verhältnisse. Die gestrichelte Linie beschreibt die zentrale Trajektorie.

angenommen: Im ersten Fall wirkt die Oberfläche ähnlich wie ein Spiegel, d.h. es gibt nur eine dem Einfallswinkel entsprechende Ausfallsrichtung. Dies muß allerdings nicht die spekulare Richtung sein. Im zweiten Fall liegt um diese Vorzugsrichtung eine Gaußverteilung, d.h. es gibt eine Vielzahl von Ausfallsrichtungen, wobei die Vorzugsrichtung die wahrscheinlichste ist. Dieser Fall entspricht am ehesten der Realität einer gleichmäßig korrugierten Oberfläche, bei der aller-

dings die detaillierte atomare Struktur durch die Streuung nicht aufgelöst wird. Da der Primärstrahl eine endliche Ausdehnung besitzt, sein Durchmesser ist in der Nähe der Oberfläche im Bereich von $4\text{--}5\text{mm}$, wird je nach Einfallswinkel eine unterschiedlich große Fläche auf der Oberfläche bestrahlt. So wird z.B. bei einem Einfallswinkel von 80° die gesamte Oberfläche in der Streuebene ausgeleuchtet. Dies kann abhängig vom jeweiligen Streuexperiment die Winkelverteilungen beeinflussen. Beim Nachweis der Teilchen ohne Nachbeschleunigung befindet sich der MCP-Detektor maximal 279mm von der Oberfläche entfernt. Im Vergleich zum ausgedehnten Streuzentrum auf der Oberfläche ist dieser Abstand immer noch so groß, daß das Streuzentrum näherungsweise als punktförmig betrachtet werden kann. Die Verhältnisse ändern sich dagegen drastisch, wenn Ionen nachbeschleunigt werden, die Extraktion (und damit der effektive Nachweis) also minimal 42mm entfernt von der Oberfläche stattfindet. In diesem Fall ist das Streuzentrum nicht mehr punktförmig. Die maßstabsgetreuen, geometrischen Verhältnisse sind in Abbildung A.6 dargestellt. Es wurde ein Primärstrahldurchmesser von 4mm an der Oberfläche und ein Einfallswinkel von 80° angenommen. Die unterschiedliche Akzeptanz beim Nachweis wird in den Simulationen nicht

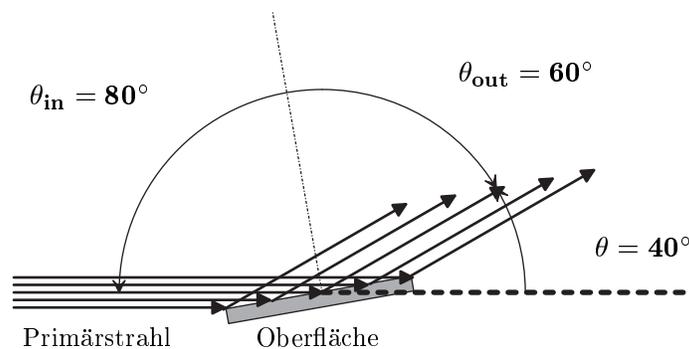


Abb. A.7: Skizze der geometrischen Verhältnisse (siehe Text).

berücksichtigt, ihr Einfluß auf die Winkelverteilungen wird in Abschnitt A.4.2.4.5 diskutiert.

Desweiteren wurden in den Simulationen noch die Intensitätsverteilung und die Einfallswinkelverteilung des Primärionenstrahls variiert. In Abbildung A.7 sind die geometrischen Verhältnisse für einen kollinearen Primärstrahl, der unter $\theta_{out} = 60^\circ$ gestreut wird, skizziert. An dieser Ausgangssituation wurden die verschiedenen Streuszenarien simuliert.

A.4.2.4.1 Spiegelähnliche Oberflächen

1. Der Primärstrahl ist kollinear, die Intensitätsverteilung über den Strahlquerschnitt ist rechteckförmig. In Abbildung A.8 sind die Winkelverteilungen von verschiedenen Ausfallswinkeln ($\theta_{out} = 80^\circ$ und $\theta_{out} = 60^\circ$) jeweils für den Nachweis der Teilchen in 42mm (vorne) und 279mm (hinten) Entfernung von der Oberflächennitte verglichen. Die Winkelverteilungen sind

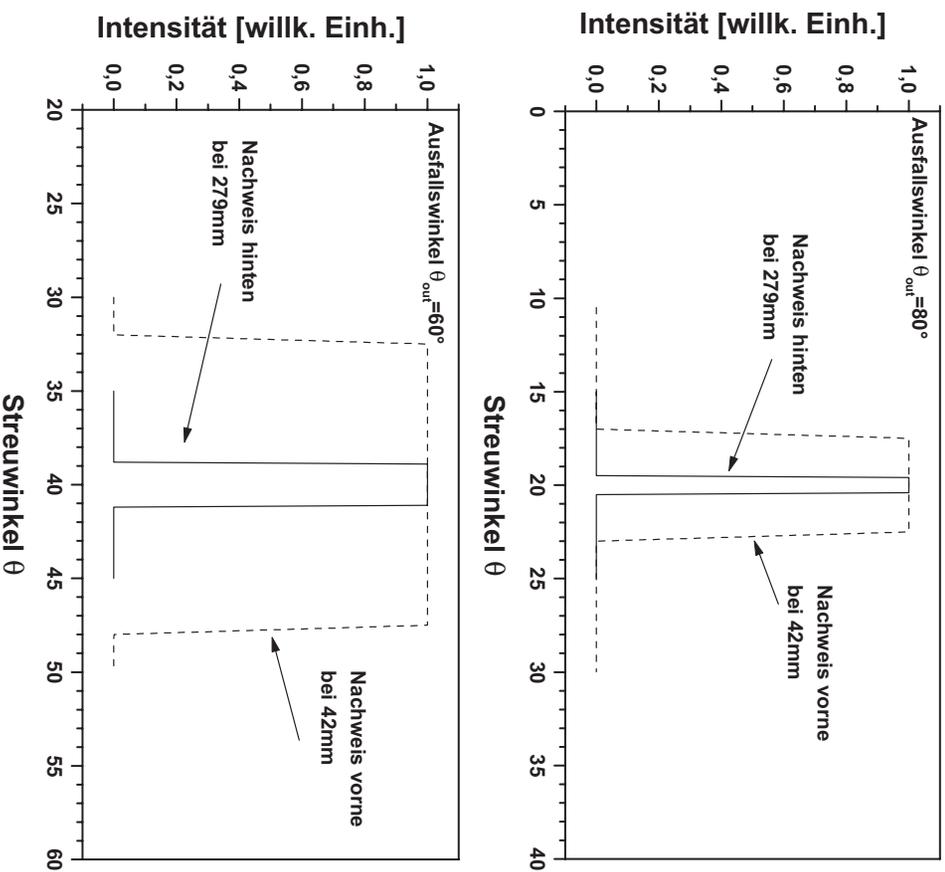


Abb. A.8: Winkelverteilungen bei spiegelähnlicher Oberfläche (siehe Text).

stets rechteckförmig um das Zentrum, das durch den jeweiligen Ausfallswinkel gegeben ist. Die Verteilungen beim Nachweis in 42mm Entfernung sind stets wesentlich breiter als beim Nachweis hinten. Mit abnehmendem Ausfallswinkel (bis 0°) nimmt die Breite der Verteilung unabhängig vom

Nachweisort zu.

- Der Primärstrahl ist konvergent oder divergent, die Intensitätsverteilung ist weiterhin rechteckförmig. Für die Einfallswinkelverteilung wurde eine

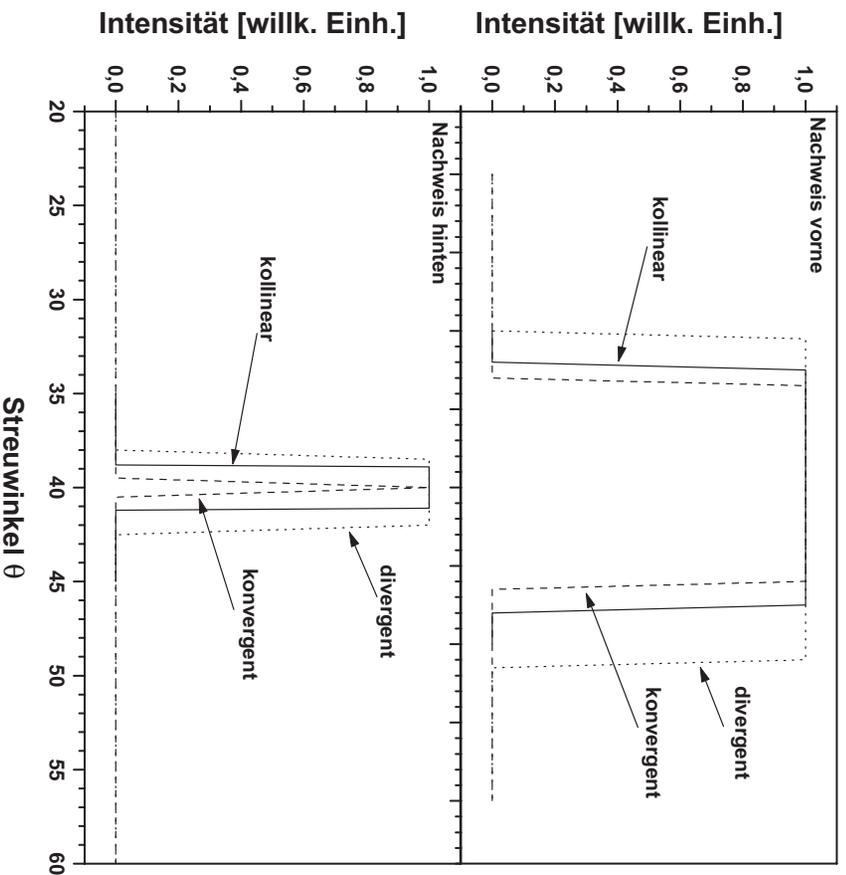


Abb. A.9: Winkelverteilungen bei spiegelähnlicher Oberfläche. Der Primärstrahl ist entweder divergent, konvergent oder kollinear. (siehe Text).

Breite von $\pm 2^\circ$ angenommen, der Ausfallswinkel ist 60° . Wie zu erwarten war, führt unabhängig vom Nachweisort ein konvergenter Strahl zu einer schmäleren und ein divergenter Strahl zu einer breiteren Verteilung als ein kollinearer Primärstrahl (vgl. Abb. A.9). Außerdem ist eine Asymmetrie erkennbar: Bei divergentem Strahl gibt es mehr Streuung in höhere Streuwinkel als in kleinere Streuwinkel. Bei konvergentem Strahl ist der Trend umgekehrt.

3. Nimmt man eine gaußförmige Intensitätsverteilung des Primärstrahls an, so werden die Randbereiche im Vergleich zu einer rechteckförmigen Verteilung unterdrückt. Dies ist am Beispiel von $\theta_{in} = 80^\circ$ und $\theta_{out} = 60^\circ$ beim Nachweis in $42mm$ Entfernung in Abbildung A.10 verdeutlicht. Die Win-

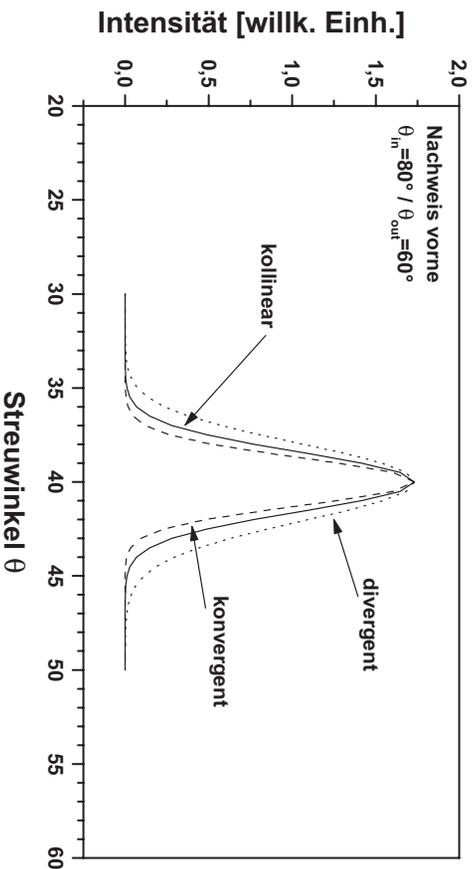


Abb. A.10: Winkelverteilungen bei spiegelähnlicher Oberfläche. Der Primärstrahl ist entweder divergent, konvergent ($\pm 2^\circ$) oder kollinear, die Intensitätsverteilung im Primärstrahl ist gaußförmig (siehe Text).

kelverteilungen sind ebenfalls gaußförmig, die Asymmetrien sind reduziert.

A.4.2.4.2 Korrigierte Oberfläche

Zur Simulation einer korrigierten Oberfläche wird eine gaußförmige Verteilung der Ausfallswinkel um eine Vorzugsrichtung angenommen (repräsentativ: $\sigma = 5^\circ$). In Abbildung A.11 sind die zur Abbildung A.10 analogen Berechnungen mit gaußförmiger Intensitätsverteilung im Primärstrahl dargestellt. Außerdem ist für einen kollinearen Primärstrahl die Winkelverteilung bei Nachweis in $270mm$ Entfernung aufgetragen. Die Winkelverteilungen sind erwartungsgemäß breiter. Die Standardabweichung einer angepaßten Gaußkurve entspricht dem σ der angenommenen Verteilung der Ausfallswinkel (5° , s.o.). Sowohl die Effekte der Divergenz bzw. Konvergenz als auch des unterschiedlichen Nachweisortes

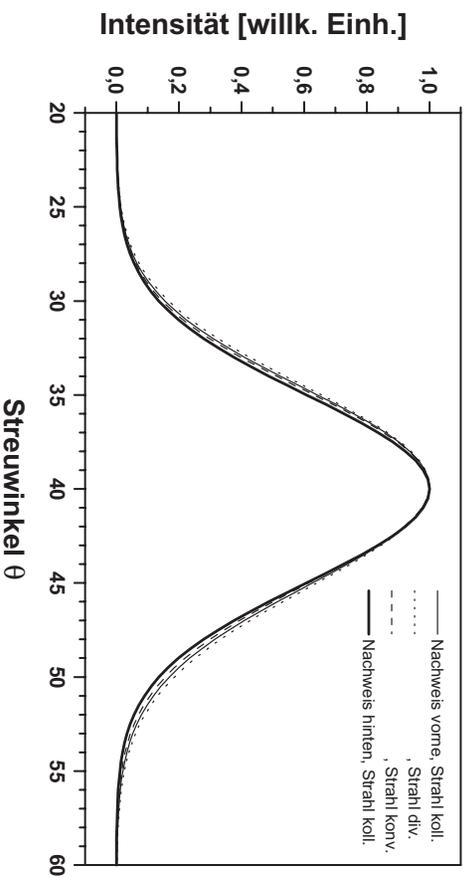


Abb. A.11: Winkelverteilungen bei gaußförmiger Verteilung der Ausfallswinkel um eine Vorzugsrichtung. Der Primärstrahl ist entweder divergent, konvergent oder kollinear, die Intensitätsverteilung im Primärstrahl ist gaußförmig (siehe Text).

sind derart reduziert, daß kaum noch Unterschiede beobachtbar sind. Die Unterschiede werden jedoch mit abnehmender Breite der Ausfallswinkelverteilung größer.

A.4.2.4.3 Asymmetrische Intensitätsverteilungen

Welche Auswirkungen hat eine asymmetrische Intensitätsverteilung im Primärstrahl? Um davon einen Eindruck zu erhalten, wird für einen kollinearen Primärstrahl eine rechteckförmige Intensitätsverteilung mit einer sägezahnförmigen Verteilung verglichen. Die Verteilung der Ausfallswinkel ist wieder gaußförmig ($\sigma = 2^\circ$) um eine Vorzugsrichtung von 60° . Der Nachweis findet bei 279mm (hinten) statt. Durch die starke Asymmetrie im Primärstrahl wird das Zentrum der Winkelverteilung um etwa 0.5° verschoben und die Winkelverteilung leicht asymmetrisch. Die Effekte sind jedoch gering.

A.4.2.4.4 Fazit

Nach den durchgeführten Untersuchungen läßt sich somit festhalten:

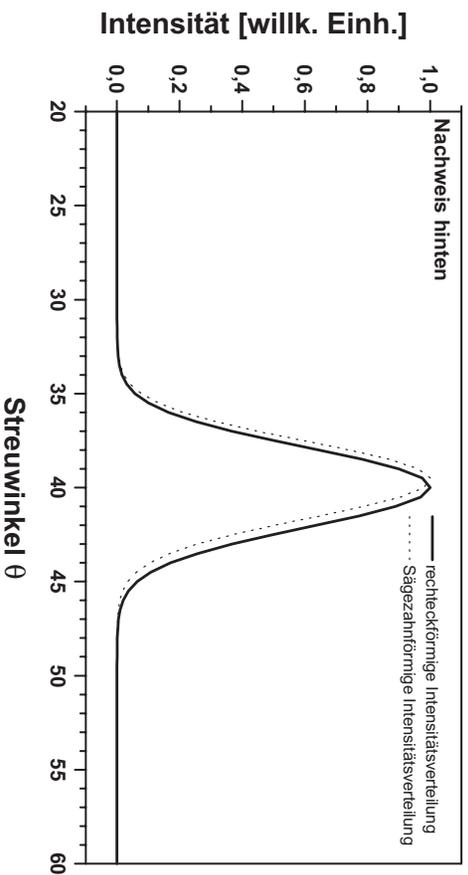


Abb. A.12: Winkelverteilungen bei gaußförmiger Verteilung der Ausfallswinkel um eine Vorzugsrichtung. Die Intensitätsverteilung im Primärstrahl ist rechteckförmig bzw. sägezahnförmig, d.h. stark asymmetrisch (siehe Text).

– Eine **spiegelähnliche Oberfläche** führt zu umso breiteren Winkelverteilungen je näher der Nachweis an der Oberfläche stattfindet. Konvergenz und Divergenz ($\pm 2^\circ$) des Primärstrahls pflanzen sich im gestreuten Strahl fort, bewirken aber auch eine Asymmetrie der Winkelverteilung. Eine gaußförmige Intensitätsverteilung über den Primärstrahldurchmesser reduziert den Einfluß der Randbereiche des Primärstrahls, dementsprechend sind die Effekte der Konvergenz und Divergenz reduziert.

– Bei einer **Oberfläche, deren Streuverhalten durch eine gaußförmige Verteilung der Ausfallswinkel um eine Vorzugsrichtung** charakterisiert werden kann, und zusätzlicher gaußförmiger Intensitätsverteilung über den Primärstrahldurchmesser werden sowohl die Effekte der Konvergenz und Divergenz ($\pm 2^\circ$) als auch der unterschiedlichen Entfernung des Nachweises von Oberfläche mit zunehmender Breite der Ausfallswinkelverteilung reduziert. Bei einer Breite von $\sigma = 5^\circ$ sind die Unterschiede mit der verwendeten Apparatur nicht meßbar. Eine sehr starke Asymmetrie der Intensität im Primärstrahl (sägezahnförmig) führt zu einer Verschiebung

der Winkelverteilung (0.5°).

A.4.2.4.5 Einfluß des Akzeptanzwinkels

Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, variiert der Akzeptanzwinkel je nach Nachweismethode und Position des TOF2. Für den Nachweis in 279mm Entfernung von der Oberfläche kann er aus Abbildung A.5 bestimmt werden. Nimmt man eine Breite der nahezu rechteckförmigen Intensitätsverteilung von etwa 8Sk an, so ergibt sich ein Akzeptanzwinkel von 3.6° , der sehr gut mit dem berechneten von 3.8° (vgl. Abs. 2.4.2) übereinstimmt. Der Akzeptanzwinkel führt dazu, daß die gemessenen Winkelverteilungen breiter sind als die tatsächlichen und daß Änderungen in den Winkelverteilungen, die unterhalb des Akzeptanzwinkels liegen, nicht mehr aufgelöst werden können. Diese Effekte können jedoch aus den Rohdaten entfaltet werden, wenn die Winkelverteilung des idealerweise kollinearen und punktförmigen Primärstrahls bekannt ist.

A.5 Ankunftszeitverteilungen/Geschwindigkeitsverteilungen

Zunächst wird auf die Bestimmung von Ankunftszeitverteilungen und deren Fehler eingegangen. Die Geschwindigkeitsverteilungen berechnen sich aus den Ankunftszeitverteilungen unter verschiedenen Annahmen durch eine Jacobi-Transformation. Dies wird anschließend erläutert.

A.5.1 Ankunftszeitverteilungen und Fehleranalyse

Um Ankunftszeitverteilungen unterschiedlicher Experimente vergleichen zu können, werden sie auf den Kollisionszeitpunkt bezogen. Man bestimmt also die Flugzeit der Teilchen bis zum Nachweis. Es muß wieder zwischen nachbeschleunigten und nicht nachbeschleunigten Teilchen unterschieden werden.

A.5.1.1 Nachweis ohne Nachbeschleunigung

Nicht nachbeschleunigte Teilchen werden z.B. bei maximaler Zeitaufösung in 5ns -Schritten (vgl. Abs. 2.7) im Vielkanalzähler registriert. Das Flugzeitspektrum spiegelt direkt die Ankunftszeitverteilung wider. Die Flugzeitverteilung ist die Differenz zwischen Ankunftszeitverteilung und Kollisionszeitpunkt und ist

im wesentlichen mit dem mittleren Fehler bei der Bestimmung des Kollisionszeitpunktes behaftet. Hinzu kommt ein systematischer Fehler, wenn Kontrolldetektor und Streuoberfläche in Strahlrichtung gegeneinander versetzt sind (vgl. Kap. 2, Abb. 2.7). Bei einem Versatz von $1/10\text{mm}$ ergibt dies z.B. (Extremfall) für C_{60}^+ mit $E_{coll} = 100\text{eV}$ eine Abweichung von 20ns .

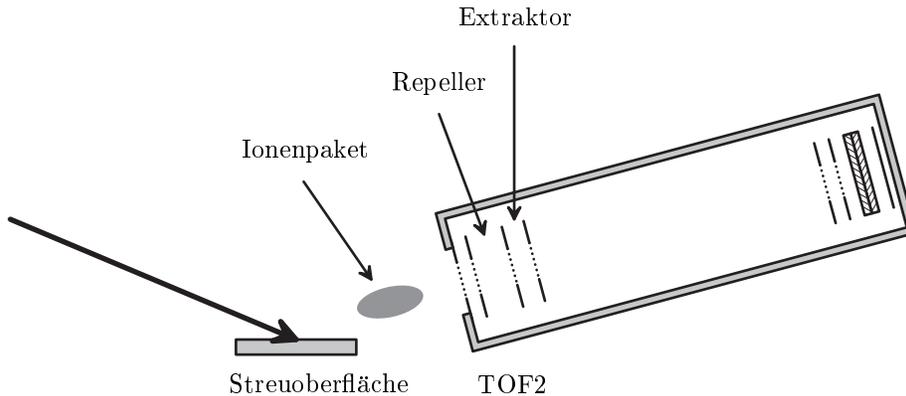


Abb. A.13: Skizze zur Veranschaulichung der Verhältnisse bei der Wiederbeschleunigung von Ionen. Das Ionenpaket hat in der Regel eine größere räumliche Ausdehnung als der Repellerbereich.

A.5.1.2 Nachweis mit Nachbeschleunigung

Bei nachbeschleunigten Teilchen ist in der Regel die räumliche Ausdehnung des Ionenpakets nach dem Oberflächenstoß größer als der Repellerbereich (6.35mm , vgl. Abs. 2.4.1) in der Ionenquelle des TOF2 (s. Abb. A.13). D.h., um eine vollständige Ankunftszeitverteilung zu erhalten, müssen zu verschiedenen Zeiten Schnitte durch die räumliche Verteilung der Ionen gelegt werden (s. Abb. A.14). Jedem Schnitt wird ein Nachbeschleunigungszeitpunkt, der durch einen Trigger gegeben ist, zugeordnet. Aus diesen Schnitten und der zugeordneten Zeit läßt sich eine Ankunftszeitverteilung zusammensetzen. Da sämtliche zu diesem Zeitpunkt im Repeller sich befindlichen Ionen die gleiche Zuordnung erhalten, findet eine Mittelung über das Zeitintervall, das durch die Repellerlänge bestimmt ist, statt. Dies limitiert die zeitliche Auflösung dieser Methode. In Abbildung A.14 ist diese Methode eindimensional dargestellt. Das Ionenpaket driftet mit konstanter Geschwindigkeit von der Oberfläche zum Repeller. Dabei verbreitert es sich. Da die Ionenquelle und damit auch der Repeller ortsfest sind, wird durch das

Nachbeschleunigen jeweils ein Teil aus der zu dieser Zeit vorliegenden Verteilung herausgeschnitten (Schattierter Bereich in Abb. A.14). Die Ankunftszeitver-

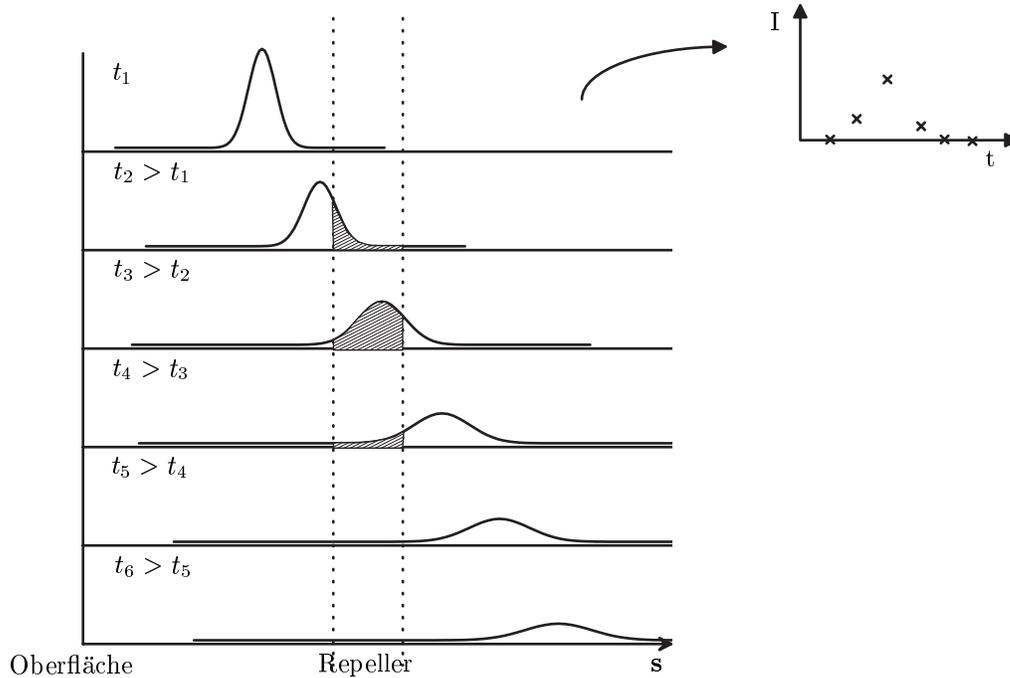


Abb. A.14: Bestimmung der Ankunftszeitverteilungen gestreuter Ionen durch Nachbeschleunigen.

lungen sind durch mehrere Faktoren beeinflusst:

1. Der Primärstrahl ist nicht monoenergetisch und hat eine Verteilung der Kollisionszeitpunkte. Desweiteren wird die Ankunftszeitverteilung zusätzlich verbreitert durch unterschiedliche Flugstrecken bei großen Einfallswinkeln und nicht punktförmigem Durchmesser des Ionenstrahls (s. Abb. A.6).
2. Unterschiedliche Stoßparameter führen zu Stoßprozessen mit unterschiedlichen Energieverlusten und Streuwinkeln. Dies ist der eigentlich interessierende Prozeß.
3. Gestreute Teilchen können erneut unterschiedliche Flugstrecken (s.o.) bis zur Wiederbeschleunigung haben.

Es kann nicht unterschieden werden, ob eine unterschiedliche Ankunftszeit von einer anderen Flugstrecke und/oder einem unterschiedlichen Stoßparameter des gestreuten Teilchens herrührt. Eine Entfaltung der Faktoren ist ebenfalls nicht

möglich. Daher ist nur das Vergleichen von Mittelwerten/Extremwerten von Ankunftszeitverteilungen nachbeschleunigter Ionen und von Verteilungen bei identischen Streubedingungen sinnvoll. So kann z.B. bei der Streuung von C_{60}^+ aus dem Vergleich der Ankunftszeitverteilung von zurückgestreutem C_{60}^+ mit derjenigen von zurückgestreutem C_{60}^- oder mit den Ankunftszeitverteilungen der Fragmente auf mögliche unterschiedliche Prozesse beim Oberflächenstoß oder danach geschlossen werden (siehe Kap. 5, Abb. 5.3).

Der Fehler bei der Bestimmung der mittleren Flugzeit setzt sich zusammen aus den Standardabweichungen der Mittelwerte für die Verteilungen der Kollisionszeit (s.o.) und der Ankunftszeit.

A.5.2 Geschwindigkeitsverteilungen und Fehleranalyse

Von den Ankunftszeitverteilungen $I(t)$ gelangt man zu den Geschwindigkeitsverteilungen $F(v)$, indem man eine Jacobi-Transformation durchführt. Über eine weitere Transformation kann man auch zu Verteilungen der kinetischen Energie gelangen. Es wird wieder zwischen nachbeschleunigten und nicht nachbeschleunigten Teilchen unterschieden.

A.5.2.1 Nachweis ohne Nachbeschleunigung

Die Geschwindigkeit v der Teilchen ist gegeben durch

$$v = \frac{L}{t}, \quad (\text{A.1})$$

wobei t die Flugzeit und L die Flugstrecke ist. Daraus folgt für das Differential

$$dv = -\frac{L}{t^2} dt. \quad (\text{A.2})$$

Das Integral bleibt unter der Transformation erhalten. D.h. die Anzahl der Teilchen ($I(t)dt$), die im Zeitintervall $(t, t + dt)$ durch eine Einheitsfläche treten, ist gleich der Anzahl der Teilchen mit einer entsprechenden Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$, die durch die gleiche Einheitsfläche treten. Es ist also

$$F(v)dv = I(t)dt \quad (\text{A.3})$$

Mit Gl. A.2 folgt

$$F(v)dv = -I(t)\frac{t^2 dv}{L} \quad (\text{A.4})$$

oder

$$F(v) = -\frac{I(t)t^2}{L} \propto I(t)t^2 \quad (\text{A.5})$$

Das bedeutet, man gelangt von der Flugzeit-/Ankunftszeitverteilung zur Geschwindigkeitsverteilung, indem man die Flugzeitverteilung im wesentlichen mit t^2 multipliziert und die x-Achse entsprechend Gleichung A.1 transformiert. Dies gilt für einen flußempfindlichen Nachweis/Detektor [15]. Auf die gleiche Art mathematischer Transformation gelangt man mit

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (\text{A.6})$$

und

$$dv = -\frac{dE}{\sqrt{2mE}} \quad (\text{A.7})$$

zur Energieverteilung

$$G(E) \propto \frac{F(v)}{mv}. \quad (\text{A.8})$$

Die Fehler, die bei der Bestimmung von Ankunftszeitverteilungen gemacht werden (s.o.), pflanzen sich fort. Hinzu kommt der Fehler bei der Bestimmung der Flugstrecke L . Er wird auf $\pm 2mm$ abgeschätzt.

A.5.2.2 Nachweis mit Nachbeschleunigung

Im Gegensatz zum Nachweis nicht nachbeschleunigter Teilchen wird in diesem Fall ein konstantes Volumen (der Inhalt des Repellerbereichs) detektiert, d.h. der Nachweis ist dichteempfindlich [15]. Dadurch gibt es Änderungen in der Transformation, sie kann nur unter bestimmten Annahmen durchgeführt werden. Im folgenden wird die mathematische Herleitung dieser Transformation für den ein-dimensionalen Fall erläutert.

Die Anzahl der Teilchen, die einem Schnitt zu einem Nachbeschleunigungszeitpunkt entspricht (vgl. Abs. A.5.1), sei $I(t_{Puls})$. Sie ist gegeben durch

$$I(t_{Puls}) = \int_{s_{rep}}^{s_{rep} + \Delta s} \rho(s, t_{Puls}) ds. \quad (\text{A.9})$$

s_{rep} ist der Abstand zwischen Kammermitte und Repellerplatte der Ionenquelle. ρ ist die Dichte der Ionen entlang der Strahlachse des TOF2 zum Zeitpunkt des Nachbeschleunigens. Dem Intervall $(s_{rep}, s_{rep} + \Delta s)$ entspricht ein Geschwindigkeitsintervall

$$(v, v + \Delta v) = \left(\frac{s_{rep}}{t_{Puls}}, \frac{s_{rep} + \Delta s}{t_{Puls}} \right). \quad (\text{A.10})$$

D.h. die gemessene Intensität zu einem Nachbeschleunigungszeitpunkt $I(t_{Puls})$ ist identisch mit derjenigen für das entsprechende Geschwindigkeitsintervall $I(v, v + \Delta v)$, also

$$I(t_{Puls}) = I(v, v + \Delta v) = \int_v^{v+\Delta v} F(v)dv. \quad (\text{A.11})$$

Andererseits folgt aus Gl. A.9 und der Substitution $s = vt$, $ds = tdv$:

$$I(t_{Puls}) = \int_v^{v+\Delta v} \rho(s(v), t_{Puls})t_{Puls}dv. \quad (\text{A.12})$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen A.11 und A.12 folgt somit

$$\rho(s, t_{Puls})t_{Puls} = F(v). \quad (\text{A.13})$$

$\rho(s, t_{Puls})$ kann nicht gemessen werden, deshalb muß für die weitere mathematische Behandlung eine Näherung gemacht werden. Falls $\Delta s \ll s_{rep}$ ist, so kann $\rho(s, t_{Puls})$ als konstant über Δs angenommen werden, also

$$\rho(s, t_{Puls}) \approx c(t_{Puls}). \quad (\text{A.14})$$

Damit folgt aus Gl. A.9

$$I(t_{Puls}) = \int_{s_{rep}}^{s_{rep}+\Delta s} \rho(s, t_{Puls})ds \approx c(t_{Puls})\Delta s. \quad (\text{A.15})$$

Somit ist

$$\rho(s, t_{Puls}) \approx \frac{I(t_{Puls})}{\Delta s} \quad (\text{A.16})$$

und schließlich

$$F(v) \propto I(t_{Puls})t_{Puls} \propto \frac{I(t_{Puls})}{v}. \quad (\text{A.17})$$

Das bedeutet, für einen dichteempfindlichen Detektor erhält man die Geschwindigkeitsverteilung $F(v)$ aus der Ankunftszeitverteilung $I(t)$ durch Multiplikation mit der Zeit t oder durch Division der Ankunftszeitverteilung mit der Geschwindigkeit v und entsprechender Transformation der x-Achse (s. Gl. A.1).

Abschließend sind noch zwei Fragen zu klären:

1. Wie gut ist die Näherung $\Delta s \ll s_{rep}$ im Experiment erfüllt?
2. Was ändert sich beim Übergang zum realen, dreidimensionalen Fall?

Zunächst zur Näherung: Δs entspricht der Repellerlänge. Wenn also die Repellerlänge sehr viel kleiner ist als der Abstand zwischen Kammermitte und Repellerplatte, dann ist die Näherung gerechtfertigt. Die Repellerlänge beträgt 6.35mm , während der Abstand von der Kammermitte zum Repeller 42mm groß ist. D.h. die Näherung ist unter diesen Bedingungen sicherlich nur bedingt erfüllt. Sie gilt jedoch umso besser, je weiter die Ionenquelle von der Kammermitte entfernt ist (maximal 97mm), da das Ionenpaket nach dem Stoß an der Oberfläche mit der Zeit räumlich auseinander läuft und damit die Dichteänderung über eine feste Strecke (Repellerlänge) innerhalb des Ionenpakets geringer wird. Welche Auswirkungen auf die Geschwindigkeitsverteilungen sind zu erwarten? Durch die Näherung wird bei der Transformation die Dichte über diesen Bereich Δs gemittelt, damit wird es unmöglich Strukturen in der Geschwindigkeitsverteilung nachzuweisen, die unterhalb dieses Bereichs liegen. Außerdem werden die Verteilungen breiter bestimmt als sie tatsächlich sind. Haben dagegen die originalen Ankunftszeit- oder Geschwindigkeitsverteilungen ein breites Maximum, so wird dieses in seiner Lage korrekt wiedergegeben.

Im dreidimensionalen Fall ist zu berücksichtigen, daß die Ionendichte im Repeller eine Volumendichte ist. Es gibt also nicht nur Änderungen der Dichte entlang der Strahlachse sondern auch senkrecht dazu. Ionen, die nicht auf der Strahlachse liegen, haben u.U. andere Flugstrecken zurückgelegt und haben deswegen auch andere Geschwindigkeiten. Legt man zudem die tatsächlichen geometrischen Verhältnisse (s. Abs. A.4.2) zugrunde, insbesondere die Ausdehnung des Streuzentrums, so ist für den realen Fall eine Transformation nicht durchführbar. Die eindimensionale Betrachtung ist daher als Näherung oder Referenz für die reale Situation zu erachten.

Durch die Wahl einer kleineren Öffnung zur Ionenquelle des TOF2 (Sie ist derzeit kreisförmig mit einem Durchmesser von 8mm , vgl. Abs. 2.4.1) kann die Meßgenauigkeit dahingehend verbessert werden, daß man dem eindimensionalen Fall näher kommt. Der Nachteil davon ist, daß die Intensität quadratisch mit dem Radius der Öffnung abnimmt. Als zukünftige Entwicklungsmöglichkeit bietet sich als Kompromiß eine schlitzförmige Öffnung an, die senkrecht zur Streuebene steht. Dadurch wird das Transformationsproblem zweidimensional und die Intensität wird nicht so stark reduziert. Voraussetzung dafür ist aber eine genügend hohe Intensität außerhalb der Streuebene und ausreichende Primärstrahlintensität.

Literatur

- [1] R.D. Beck, P. Weis, G. Bräuchle, J. Rockenberger, *Rev. Sci. Instr.*, **66**(8), 4188 (1995)
- [2] P. Weis, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1995)
- [3] W.C. Wiley, I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 1150 (1955)
- [4] Behlke Electronic GmbH, Frankfurt a.M., Fast High Voltage Transistor Switches, HTS-Serie
- [5] P.J. O'Connor, G.E.Leroi, J. Allison, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2**, 322 (1991)
- [6] D.A. Dahl, *SIMION 3D Version 6.0 User's Manual*, INEL-95/0403, Rev. 4, (August 1995)
- [7] A.W. Moore, in *Chemistry and Physics of Carbon*, **11**, P.L. Walker jr., P.A. Thrower (Hrsg.), M. Dekker, New York (1973)
- [8] R.D. Beck, P. Weis, J. Rockenberger, M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3638 (1996)
- [9] O. Hansen, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, (Oktober 1996)
- [10] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, 1985 (Einführung in LEED und Auger-Spektroskopie)
- [11] G.E. McGuire, *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*, Plenum Press, New York, London
- [12] G. Bräuchle, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1996)
- [13] R. Wellmann, private Mitteilung
- [14] Maple V Release 5, Version 5.00, 27. Nov. 1997, Waterloo Maple Inc.
- [15] M.M. Kappes, S. Leutwyler, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, Hrsg. G. Scoles, Oxford University Press, New York (1988)
- [16] R. Souda, K. Yamamoto, *Nucl. Instr. Meth. B*, **125**, 256 (1997)

- [17] R. Souda, K. Yamamoto, W. Hayami, B. Tilley, T. Aizawa, Y. Ishizawa, *Surf. Sci.*, **324**, L349 (1995)
- [18] S.N. Mikhailov, L.C.A. van den Oetelaar, H.H. Brongersma *Nucl. Instr. Meth. B*, **93**, 210 (1994)
- [19] L.C.A. van den Oetelaar, S.N. Mikhailov, H.H. Brongersma *Nucl. Instr. Meth. B*, **85**, 420 (1994)
- [20] S. Kato, K. Josek, E. Taglauer, *Vacuum*, **42**, 253 (1991)
- [21] P.G. Bertrand, J.W. Rabalais, in *Low Energy Ion-Surface Interactions*, Edited by J.W. Rabalais, John Wiley & Sons Ltd., 1994
- [22] R.S. Williams, in *Low Energy Ion-Surface Interactions*, Edited by J.W. Rabalais, John Wiley & Sons Ltd., 1994
- [23] V.I. Veksler, *Soviet Physics JETP*, **17**, 9 (1963)
- [24] W. Heiland, E. Taglauer, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 38*, Chapter **7**, 287 (1978)
- [25] W. Sozka, *Progress in Surf. Sci.*, **53**, 273 (1996)
- [26] N.Hatke, A. Hoffknecht, S. Hustedt, J. Limburg, I.G. Hughes, R. Hoekstra, W. Heiland, R. Morgenstern, *Nucl. Instr. Meth. B*, **115**, 165 (1996)
- [27] R.L. Kelly, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, (1987)
- [28] R. Smith, *Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces*, Cambridge University Press, 1997
- [29] S. Hausmann, C. Höfner, T. Schlathölter, H. Franke, A. Närmann, W. Heiland, *Nucl. Instr. Meth. B*, **115**, 31 (1996)
- [30] P. Sigmund, L. Glazov, *Nucl. Instr. Meth. B*, **136-138**, 47 (1998)
- [31] A.A. Dzhurakhalov, F.F. Umarov, *Nucl. Instr. Meth. B*, **136-138**, 1092 (1998)
- [32] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, Inc., 1996

- [33] M.C. Yang, C. Kim, H.W. Lee, H. Kang, *Surf. Sci.*, **357-358**, 595 (1996)
- [34] D.E. Harrison Jr., *Critical Reviews in Solid State Material Science*, **14**, 1 (1988)
- [35] R. Smith, D.E. Harrison, Jr., B.J. Garrison, *Phys. Rev. B*, **40**, 93 (1989)
- [36] D.W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **46**, 1948 (1992)
- [37] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985
- [38] R.D. Beck, C. Warth, K. May, M.M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 557 (1996)
- [39] V. Piacente, G. Gigli, P. Scardala, A. Giustini, D. Ferro, *J. Phys. Chem.*, **99**, 14052 (1995)
- [40] C. Yeretizian, K. Hansen, R.L. Whetten, *Science*, **260**, 652 (1993)
- [41] P. Weis, J. Rockenberger, R.D. Beck, M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3629 (1996)
- [42] K.R. Lykke, P. Wurz, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3191 (1992)
- [43] M. Vana, F. Aumayr, HP. Winter, *Physica Scripta*, **T73**, 318 (1997)
- [44] F. Aumayr, G. Betz, T.D. Märk, P. Scheier, HP. Winter, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **174**, 317 (1998)
- [45] H. Eder, F. Aumayr, HP. Winter, *NIM B*, **154**, 185 (1999)
- [46] E.E.B. Campbell, G. Ulmer, B. Hasselberger, H.-G. Busmann, I.V. Hertel, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6900 (1990)
- [47] A. Bekkerman, B. Tsipinyuk, S. Verkhoturov, E. Kolodney, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8652 (1998)
- [48] R.A. Baragiola, in *Low Energy Ion-Surface Interactions*, Edited by J.W. Rabalais, John Wiley & Sons Ltd., 1994
- [49] K. Tsumori, W.R. Koppers, R.M.A. Heeren, M.F. Kadodwala, J.H.M. Beijersbergen, A.W. Kleyn, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6390 (1997)

- [50] H. Shao, D.C. Langreth, P. Nordlander, *Phys. Rev. B*, **49**, 13948 (1994)
- [51] W. Bloss, D. Hone, *Surf. Sci.*, **72**, 277 (1978)
- [52] V.V. Khvostov, M.B. Guseva, V.G. Babaev, O.Y. Rylova, *Surf. Sci.*, **169**, L253 (1986)
- [53] R.C. Tatar, S. Rabii, *Phys. Rev. B*, **25**, 4126 (1982)
- [54] C.F. Hague, G. Indlekofer, U.M. Gubler, V. Geiser, P. Oelhafen, H.-J. Güntherodt, J. Schmidt-May, R. Nyholm, E. Wuillod, Y. Baer, *Synth. Met.*, **8**, 131 (1983)
- [55] C. Sommerhalter, T.W. Matthes, T. Glatzel, A. Jäger-Waldau, M.C. Lux-Steiner, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 286 (1999)
- [56] P. Nordlander, H. Shao, D.C. Langreth, *NIM B*, **78**, 11 (1993)
- [57] H. Shao, D.C. Langreth, P. Nordlander, in *Low Energy Ion-Surface Interactions*, Edited by J.W. Rabalais, John Wiley & Sons Ltd., 1994
- [58] B. Hellsing, V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.*, **274**, 411 (1992)
- [59] J. Los, J.J.C. Geerlings, *Phys. Rep.*, **190**, 133 (1990)
- [60] B.H. Cooper, E.R. Behringer, in *Low Energy Ion-Surface Interactions*, Edited by J.W. Rabalais, John Wiley & Sons Ltd., 1994
- [61] N. Lorente, A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, *Surf. Sci.*, **429**, 46 (1999)
- [62] E.A. Garcia, E.C. Goldberg, M.C.G. Passeggi, *Surf. Sci.*, **325**, 311 (1995)
- [63] H. Steger, J. Holzapfel, A. Hielscher, W. Kamke, I.V. Hertel, *Chem. Phys. Lett.*, **234**, 455 (1995)
- [64] O.V. Boltalina, E.V. Dashkova, L.N. Sidorov, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 253 (1996)
- [65] S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 233 (1987)

- [66] A. Bekkerman, B. Tsipinyuk, E. Kolodney, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **185/186/187**, 773 (1999)
- [67] J. Rockenberger, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, (Februar 1995)
- [68] S. Maruyama, M.Y. Lee, R.E. Haufler, Y. Chai, R.E. Smalley, *Z. Phys. D*, **19**, 409 (1991)
- [69] P. Wurz, K.R. Lykke, *J. Chem. Phys.*, **95**, 7008 (1991)
- [70] P. Sandler, C. Lifshitz, C.E. Klots, *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 445 (1992)
- [71] P. Demirev, G. Brinkmalm, J. Eriksson, R. Papaleo, P. Håkansson, B.U.R. Sundqvist, *Phys. Rev. B*, **50**, 9636 (1994)
- [72] P. Stampfli, T.D. Märk und K. Hansen, O. Echt, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 459 (1999)
- [73] S. Matt, O. Echt, M. Sonderegger, R. David, P. Scheier, J. Laskin, C. Lifshitz, T.D. Märk, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 379 (1999)
- [74] R.D. Levine, R.B. Bernstein *Molekulare Reaktionsdynamik*, B.G. Teubner Stuttgart (1991)
- [75] C.E. Klots, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 73 (1991)
- [76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, 363 (1975), Intern. Ed., W.B. Saunders Company
- [77] C.E. Klots, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2513 (1990)
- [78] R. Mitzner, E.E.B. Campbell, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2445 (1995)
- [79] K. Hansen, E.E.B. Campbell, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5012 (1996)
- [80] W.A. Chupka, C.E. Klots, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **167/168**, 595 (1997)
- [81] J. Laskin, C. Lifshitz, *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 564 (1997)
- [82] J. Laskin, B. Hadas, T.D. Märk, C. Lifshitz, *Int. J. Mass Spetrom. Ion Processes*, **177**, L9 (1998)

-
- [83] J. Lemaire, M. Heninger, R. Marx, G. Mauclaire, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **189**, 93 (1999)
- [84] P. Scheier, B. Dünser, R. Wörgötter, M. Lezius, R. Robl, T.D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **138**, 77 (1994)
- [85] T. Fiegele, O. Echt, F. Biasioli, C. Mair, T.D. Märk, *to be published*
- [86] F. Biasioli, T. Fiegele, C. Mair, G. Senn, S. Matt, R. David, M. Sonderegger, A. Stamatovic, P. Scheier, T.D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **192**, 267 (1999)