Aufladungsexperimente an gespeicherten Nanopartikeln mit Synchrotronstrahlung

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Michael Grimm
aus Berlin

Würzburg 2005

Eingereicht am: 31.03.2005
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Rühl
2. Gutachter: Prof. Dr. I. Fischer
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. E. Rühl
2. Prüfer: Prof. Dr. I. Fischer
3. Prüfer: PD Dr. O. Dopfer
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 20.05.2005

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

Kurzfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von gespeicherten Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung. Dafür wurde eine neue Apparatur aufgebaut. In dieser befindet sich ein dreidimensionaler elektrodynamischer Quadrupolspeicher, mit dem die positiv geladenen Nanopartikel berührungsfrei und ortsfest gespeichert werden. Mit Hilfe eines Streulichtnachweises werden die Eigenbewegungen der Partikel gemessen und daraus das Ladungs- zu Masseverhältnis ermittelt. Durch gezielte Umladung können die absolute Ladung und die Masse der Partikel mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.
Die gespeicherten Partikel wurden mit Synchrotronstrahlung am Elektronenspeicherring BESSY II untersucht. Bei niedrig geladenen Partikeln wurden Aufladungsexperimente mit variabler Photonenenergie durchgeführt. Dabei kann die Emission von einzelnen Elektronen beobachtet werden. Die totale Sekundärelektronenausbeute wurde für verschiedene Photonenenergien ermittelt. Sie gleicht den Werten, die durch Messungen mit Elektronenbeschuss bekannt sind.
Die Partikel wurden weiterhin bis zum maximal erreichbaren Ladungszustand aufgeladen. Dieser Gleichgewichtszustand liegt unterhalb der theoretischen Erwartungen. Bei den hochgeladenen Partikeln wurden nach Abschalten der Synchrotronstrahlung Entladevorgänge beobachtet, die für das verminderte Ladungsgleichgewicht verantwortlich sind. Die Entladung wird als Ionen-Feldemission interpretiert, möglicherweise hervorgerufen durch den elektrischen Durchschlag im Teilchenmaterial.
Das Aufladungsverhalten der Partikel bei verschiedenen Ladungszuständen wurde mit Hilfe von Messungen an der O 1s-Kante untersucht. Bei niedrigen Ladungszuständen liefert der Ladestrom die bekannten Röntgenabsorbtionsstrukturen von Siliziumdioxid. Stark geladene Partikeln werden dagegen vor allem im Bereich der resonanten O 1s-Anregung durch schnelle Augerelektronen aufgeladen, während Photoelektronen aus dem O 1s-Kontinuum nicht mehr zur Aufladung beitragen. Deren kinetische Energie ist zu gering, um dem Coulombfeld des Partikels zu entkommen.

Schlagworte:
Aufladung, elektrodynamische Speicherung, Entladung, Falle, Ladungsbegrenzung, Sekundärelektronen, Sekundärelektronenausbeute, Siliziumdioxid, Streulichtnachweis, Synchrotronstrahlung, Massenbestimmung, Nanopartikel, Photoelektronen, Quadrupolspeicher

Abstract

Subject of this thesis is the investigation of single trapped nanoparticles using soft X-rays. For this purpose a new apparatus has been developed and characterized. The heart of this apparatus is a three-dimensional electrodynamic quadrupole trap that allows us to store charged nanoparticles well located and without any contact to a substrate. The detection of scattered light, which is modulated by the secular motion frequencies of the stored particle, is used to derive the charge-to-mass ratio. The determination of changes in the charge state due to electron emission is used to determine the absolute charge and mass with high accuracy.

The particles were studied using synchrotron radiation at the electron storage ring BESSY II. A set of charging experiments were performed, where particles at low charge state were irradiated with different photon energies in the soft X-ray regime. In these experiments the emission of single electrons is observed. The total secondary-electron emission yield is determined at several photon energies. The values are comparable to the secondary emission after electron impact.

Other experiments were performed at highest achievable charge state of the particles. This equilibrium state was found to be far below theoretical predictions. For highly charged particles we found a discharge current after the illumination with synchrotron radiation is terminated. This current is responsible for the low equilibrium charge state. The discharge is assumed to result from ion field emission potentially due to the electric breakdown in the particle material.

Charging curves at different charges states of the particle in the regime of the oxygen 1s-edge were recorded. At low charge states the characteristic X-ray absorption fine structure of silicon dioxide is observed. Highly charged particles are efficiently charged by resonant Auger processes in the regime of the resonant O 1s-excitation, whereas there is no charging in the regime of the O 1s-continuum. Evidently, the kinetic energy of these electrons is too small to escape from the attractive Coulomb field of the particle.

key words:
charging, electrodynamic trapping, discharge, charging limit, secondary electrons, secondary electron emission yield, silicon dioxide, scattered light detection, synchrotron radiation, mass determination, nanoparticle, photo electrons, quadrupole trap

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **11**
1.1 Experimente an Nanopartikeln 11
1.2 Zielsetzung und Inhalt dieser Arbeit 13

2 Grundlagen des Experiments **15**
2.1 Speicherung von geladenen Partikeln 16
2.2 Der Streulichtnachweis 18
2.2.1 Lichtstreuung an sphärischen Partikeln 18
2.2.2 Modulation des Streulichtsignals 20
2.3 Bestimmung von Ladungszustand und Masse 21
2.4 Synchrotronstrahlung 22
2.5 Prozesse zur Aufladung gespeicherter Nanopartikel 29
2.5.1 Röntgenabsorption 29
2.5.2 Sekundärelektronenemission 32
2.5.3 Begrenzung der Aufladung 36

3 Aufbau des Experiments **39**
3.1 Der Quadrupolspeicher 40
3.2 Das Vakuumsystem 41
3.3 Das Gestell 43
3.4 Der optische Nachweis 44
3.5 Messdatenerfassung und Auswertung 45
3.6 Die MCP-Detektoren 46

4 Messungen zur Charakterisierung der Apparatur **49**
4.1 Verwendete Partikel 49
4.2 Streulichtsignal und Frequenzanalyse eines gespeicherten Teilchens 50
4.3 Genauigkeit der Messmethode 52
4.4 Ladungs- und Massebestimmung 55
4.5 Justierung der Falle zur Synchrotronstrahlung 57
4.6 Kalibrationen 59
4.6.1 Photonenenergie 60
4.6.2 Photonenfluss 61

5 Ergebnisse und Diskussion **65**
5.1 Aufladung niedrig geladener Partikel mit monochromatischer Synchrotronstrahlung . . . 65
5.1.1 Photo- und Sekundärelektronenemission . . . 65
5.1.2 Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen . . . 71
5.2 Aufladung und Entladung bei hoher Partikelladung . . . 75
5.3 Spektroskopische Untersuchungen . . . 80

6 Zusammenfassung und Ausblick **85**
6.1 Ergebnisse der Messungen . . . 85
6.2 Ausblick . . . 87

A Das Messprogramm **89**

B Konstanten und Einheiten **93**

Literaturverzeichnis **95**

Eigene Arbeiten und Konferenzbeiträge **105**

Danksagung **107**

Lebenslauf **109**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Skizze des Experiments 15
2.2 Schematische Elektrodenstruktur eines Quadrupolspeichers 17
2.3 Wichtige physikalische und geometrische Grössen bei der Lichtstreuung 18
2.4 Streuintensitäten $i_\perp$ und $i_\parallel$ in Abhängigkeit des Streuwinkels θ . . 19
2.5 Schematische Darstellung der Modulation des Streulichtsignals . . 21
2.6 Strahlungsfeld kreisbeschleunigter geladener Partikel 23
2.7 Grundriss des Synchrotronspeicherrings BESSY II 24
2.8 Schematische Darstellung des Strahlrohres UE52-SGM 28
2.9 Zerfallsmechanismen nach Innerschalenanregung 30
2.10 Doppelter Auger-Zerfall und resonante Auger-Prozesse 31
2.11 Energieabhängigkeit der Sekundärelektronenausbeute 34
2.12 Energiespektrum der Sekundärelektronen 35

3.1 Schema der Experimentieranordnung 39
3.2 Schnittdarstellung des Quadrupolspeichers 40
3.3 Kugelsymmetrischer UHV-Rezipient 42
3.4 Apparaturgestell mit Vakuumrezipient 43
3.5 Schematische Darstellung des optischen Nachweises 44
3.6 Aufbau der MCP-Detektoren 47
3.7 Schematische Funktionsweise der MCP-Detektoren 48

4.1 REM-Aufnahmen der verwendeten Partikel 49
4.2 Streulichtsignal eines gespeicherten Teilchen 51
4.3 Fouriertransformation des Streulichtsignals 52
4.4 Streuung der Frequenzmessung eines gespeicherten Partikels bei verschiedenen Messzeiten 54
4.5 Aufladungsmessung eines Teilchens zur Massebestimmung 55
4.6 Schematische Abbildung der Fallenjustierung 58
4.7 Messungen zur Fallenjustage 59
4.8 Wasserionenspektrum 60
4.9 Stromkurve am Refokussierspiegel des Strahlrohres UE52-SGM . . 62

5.1 Aufladungskurve eines Partikels bei $h\nu = 500$ eV 66
5.2 Zur Absorption von Röntgenstrahlung in SiO_2 68
5.3 Totale Sekundäreleektronenausbeute bei verschiedenen Photonenenergien 69
5.4 Totale Sekundärelektronenausbeute in Abhängigkeit der Energie . 70
5.5 Aufladungskurve eines Partikels bei der Bestrahlung mit 500 eV Photonen bei konstantem Fluss 72
5.6 Ladestrom in Abhänigkeit des Oberflächenpotentials 74
5.7 Aufladungsverhalten eines Partikels bei Bestrahlung mit 100 eV Photonen 75
5.8 Zeitabhängiger Ladungszustand eines hoch geladenen Partikels mit und ohne Synchrotronbeleuchtung 77
5.9 Entladungsverhalten eines Partikels nach Aufladung durch Synchrotronstrahlung 78
5.10 Entladestrom des Partikels aus Abbildung 5.9 79
5.11 Aufladungsmessung eines Teilchens zur Massebestimmung 81
5.12 Aufladekurven und Ladeströme eines gespeicherten SiO_2-Partikels als Funktion des Ladungszustandes im Bereich der O K-Kante . . 83

A.1 Hauptfenster des Messprogramms 90

Tabellenverzeichnis

2.1 Technische Daten des Elektronenspeicherrings BESSY II 25

3.1 Brennweiten und Abstände des Streulichtnachweises aus Abb. 3.5 45
3.2 Messzeiten für Abtastpunkte und kompletten Datensatz 46
3.3 Beschaltung und Nachweisart der MCP Detektoren 46

4.1 Eigenschaften der verwendeten SiO_2-Partikel 50
4.2 Abhängigkeit der Frequenzauflösung von der Messzeit T_{sampl} . . . 53
4.3 Zusammenstellung der Daten aus Abbildung 4.4 55
4.4 Ergebnisse der Aufladungsmessung aus Abbildung 4.5 56
4.5 Peakpositionen aus Abb. 4.8 61

5.1 Höhe der Aufladungsschritte und deren Häufigkeit bei verschiedenen Photonenenergien 67
5.2 Experimentell ermittelte Sekundärelektronenparamenter für SiO_2 71
5.3 Ergebnisse der Aufladungsmessung aus Abbildung 5.11 82

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Experimente an Nanopartikeln

Nanopartikel sind das Bindeglied zwischen Clustern und makroskopischer kondensierter Materie. Damit befinden sie sich im physikalisch und chemisch interessanten Übergangsbereich zwischen atomaren Eigenschaften und Festkörpereigenschaften. Ihre besonderen elektronischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften sind Gegenstand von aktuellen Forschungsarbeiten, in denen die Partikel in Lösung oder auf einem Substrat untersucht werden [1]. Andere Arbeiten bedienen sich auch der Spektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung, mit der man z.B. Strukturinformationen der untersuchten Partikel gewinnen kann [2].

Aufladungseffekte von Staubpartikeln spielen eine besondere Rolle in der Astrophysik [3]. Die wichtigsten Ladeströme werden durch UV-Strahlung, den Einfang von Plasmateilchen oder Sekundärelektronenemission durch geladene Primärteilchen hervorgerufen. Die Partikel können dabei sowohl positiv als auch negativ geladen werden. Die Partikelladung führt z.B. dazu, dass über der Mondoberfläche schwebende Staubpartikel beobachtet werden können [4]. Derartige Aufladungen wurden im Labor sowohl mit Elektonenbeschuss [5] als auch mit einer UV-Lampe an Mikropartikeln nachgewiesen [6]. Ausserdem dominiert die Photoemission z.B. die Aufheizung von interstellaren Gaswolken [7, 8]. Die Untersuchung photoelektrischer Aufladeeffekte in Abhängigkeit der Anregungsenergie ist wichtig für Modellrechnungen, z.B. die Bedeutung von Staub bei der Entstehung eines Sonnensystems.

Von grossem Interesse sind auch die optischen Eigenschaften von nanoskopsicher Materie. So gelten Siliziumnanopartikel als Quelle der Extended Red Emission, einer Emissionsbande im roten sichtbaren Spektralbereich von etwa 600 - 850 nm [9].

Nanopartikel spielen zudem eine grosse Rolle in der interstellaren Chemie. Die unerwartet hohe Konzentration an molekularem Wasserstoff wird Adsorption und Reaktion von atomarem Wasserstoff auf Partikeloberflächen zugeschrie-

ben. Messungen, die diese Reaktion belegen, wurden bisher nur an ausgedehnten Oberflächen durchgeführt [10].

Auch in der Erdatmosphäre ist die Aufladung von Staubteilchen von Bedeutung, da sie z.B. einen beträchtlichen Teil der elektrischen Ladung der umgebenden Plasmen tragen können. Somit können sie die Dynamik der atmosphärischen Plasmen und die Reaktionskinetik von chemischen Prozessen in der oberen Atmosphäre beeinflussen.

Die Abhängigkeit solcher Prozesse von der Partikelgrösse, Partikelform, Bedeckung, Temperatur, Druck und Ladungszustand liegt auf der Hand.

Die Aufladung und Photoionisation von Nanopartikeln im Valenzschalenbereich wurden in den letzten Jahren sowohl theoretisch als experimentell untersucht [11, 12, 13]. Diese Experimente wurden an Ensemblen von Partikeln, deponiert auf einem Substrat, durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird ein anderer Weg beschritten: ein einzelnes, isoliertes Partikel wurde über lange Zeiträume untersucht. Dadurch erhält man die Messwerte im Zeitmittel statt im Scharmittel. Die Ladung und Masse des gespeicherten Partikels lassen sich zudem mit hoher Genauigkeit bestimmen.

Seit den Pionierarbeiten von Paul [14] und Wuerker [15] zur elektrodynamischen Speicherung von geladenen Partikeln gab es eine Reihe von verschiedenen Experimenten. Dabei wurden sowohl feste Partikel verschiedener chemischer Zusammensetzung als auch flüssige Aerosolpartikel untersucht. Die Fragestellungen reichten dabei von der Bestimmung von Ladung und Masse [16], des Brechungsindexes [17], über Fluoreszenz- [18], Photoemissions- [19] und IR-Absorptionsverhalten [20] bis hin zur Anwendung der Raman-Spektroskopie [21]. Andere Experimente beschäftigten sich mit dem Aufheizen und der Temperaturbestimmung von gespeicherten Partikeln [22]. Trotz der Fülle von Möglichkeiten gab es bisher keine nennenswerte Experimente, in denen gespeicherte Nanopartikel mit Synchrotronstrahlung im Hinblick auf ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht wurden. In Ansätzen wurden Speicherexperimente an makroskopischen Sphären genutzt, um mit Hilfe harter Röntgenstrahlung strukturelle Informationen von elektromagnetisch gespeicherten, unterkühlten metallischen Schmelzen über weite Temperaturbereiche mit Hilfe der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) zu erhalten [23]. Derartige Untersuchungen erfordern die berührungslose Positionierung der Partikel, da der Kontakt mit einem Substrat zur spontanen Nukleation führt.

1.2 Zielsetzung und Inhalt dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, erstmals die Untersuchungsmöglichkeiten an subtstratfrei gespeicherten Nanopartikeln mit den Anregungsmöglichkeiten von monochromatischer Synchrotronstrahlung variabler Energie zu kombinieren. Zu diesem Zweck wurde eine neue Apparatur aufgebaut. Kernstück dieser Apparatur ist eine dreidimensionale Quadrupolfalle, in dem ein einzelnes, geladenes Nanopartikel gespeichert wird und über lange Zeiträume (bis zu einigen Tagen) für Experimente zur Verfügung steht. Mit Hilfe eines empfindlichen Streulichtnachweises kann die spezifische Ladung Q/M des Partikels mit einer Genauigkeit von besser als 10^{-4} gemessen werden. Durch gezielte Umladung des Partikels kann auch dessen Ladung Q und Masse M absolut bestimmt werden.

Als Testpartikel wurden zunächst kommerziell erhältliche, sphärische Silziumdioxid-Partikel mit einem Durchmesser von 500 nm verwendet. Die Vorteile dieser Partikel sind die nahezu perfekte Kugelform und die Monodispersität. Sie eigenen sich daher für die zunächst notwendigen Test- und Charakterisierungsmessungen. Ähnliche Partikel lassen sich auch in verschiedenen Grössen und auch mit verschiedenen Bedeckungen (z.B. Metallhüllen) einstellbarer Dicke synthetisieren [24]. Diese Partikel, aber auch flüssige Aerosolpartikel sind potentielle Kandidaten für nachfolgende Experimente an der Appartur.

In den ersten Experimenten wurden die Partikel langsam schrittweise bei verschiedenen Photonenenergien durch Elektronenemission positiv aufgeladen. Dabei kann bei geringer Partikelladung ($Q < 1000\ e$) der kleinste Aufladungsschritt, die Emission eines einzelnen Elektrons, aufgelöst werden. Die Analyse der Aufladungsschritte zeigt, dass schwach geladene Partikel am effizientesten durch Sekundärelektronenemission aufgeladen werden. Diese findet nach der Photoabsorption im Partikel statt und zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Sekundäremission nach Elektronenbeschuss.

Desweiteren wurde die Coulomb-begrenzte Aufladung der Partikel untersucht. Bei moderaten Ladungszuständen ($Q < 40000\ e$) kann das Partikel bis zu einem Oberflächenpotential aufgeladen werden, das der Photonenenergie äquivalent ist. Bei noch höheren Ladungzuständen treten Entladeprozesse auf, die das Oberflächenpotential mindern und das Erreichen des theoretisch möglichen Wertes verhindern. Die möglichen Ursachen für die Entladung werden diskutiert.

Ausserdem wurden die Auflademechanismen im Bereich der Innerschalenanregung, am Beispiel der Sauerstoff $1s$-Kante, untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass, wiederum bei moderatem Ladungszustand, der Aufladestrom dQ/dE die Absorptionseigenschaften des Partikelmaterials wiedergibt. Bei höheren Ladungszuständen tragen dagegen nur Elektronen, die aus normalen und resonanten Auger-Prozessen stammen, zur Aufladung bei. Die Photoelektronen besitzen bei den gewählten Anregungsenergien eine zu geringe kinetische Energie um das attraktive Coulombfeld des Partikel zu überwinden.

Kapitel 2

Grundlagen des Experiments

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Aspekte für die durchgeführten Experimente beschrieben. Ein geladenes Partikel wird elektrodyna-

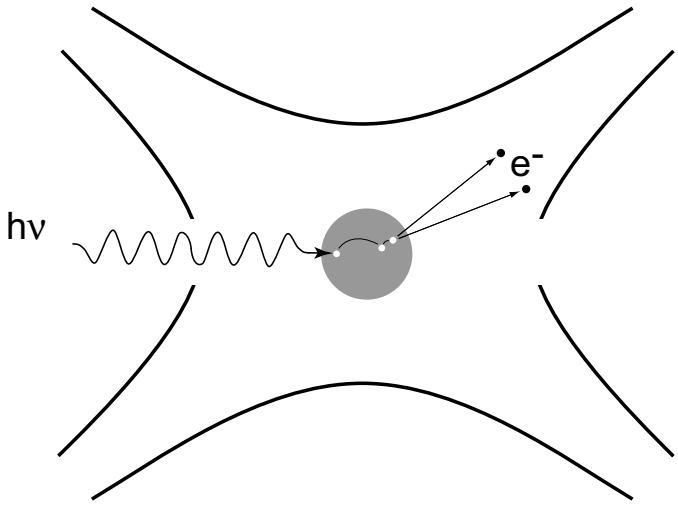

Abbildung 2.1: Skizze des Experiments. Ein gespeichertes Partikel wird mit Synchrotronstrahlung aufgeladen. Die Aufladung durch Elektronenemission wird über den Ladungszustand detektiert und in Abhängigkeit vom Ladungszustand, vom Photonenfluss und der Photonenenergie untersucht.

misch gespeichert (Kapitel 2.1) und mit Hilfe eines Streulichtnachweises (Kapitel 2.2) kontrolliert (Abb. 2.1). Das Partikel wird hinsichtlich seiner Ladung und seiner Masse (Kapitel 2.3) charakterisiert. Nach der Charakterisierung wird das Partikel weicher Röntgenstrahlung (Kapitel 2.4) ausgesetzt. Die dabei wirksamen Aufladungsmechanismen (Kapitel 2.5) werden in Abhängigkeit des Lichtflusses und der Photonenenergie untersucht. Die Partikel werden dabei bis zum maximalen Oberflächenpotential aufgeladen (Kapitel 2.5.3).

2.1 Speicherung von geladenen Partikeln

Grundvoraussetzung für die substratfreie Untersuchung einzelner Nanopartikel ist deren berührungsfreie und ortsfeste Speicherung. Ein Überblick über verschiedene Speichertechniken und deren Anwendungen wird in [25] und [26] gegeben. Die in dieser Arbeit untersuchten Partikel werden in einem dreidimensionalen elektrodynamischen Quadrupolspeicher gespeichert. Dieser ist mit einem empfindlichen Streulichtnachweis kombiniert. Damit lassen sich Ladung und Masse der gespeicherten Partikel zerstörungsfrei bestimmen.

Partikel können in einem Raumpunkt gespeichert werden, wenn sie eine rücktreibende, linear mit dem Abstand r ansteigende Kraft $F = -cr$ erfahren. Für geladene Partikel ist das der Fall, wenn sie sich in einem elektrischen Multipolfeld bewegen. Elektrische Felder mit höheren Multipolanteilen realisieren Potentiale, die Kastenpotentialen nahe kommen. In ihrem Inneren können sich die Partikel frei bewegen, an den Rändern werden sie aber adiabatisch reflektiert. Im folgenen wird der Fall des Quadrupolfeldes näher betrachtet.

Das Potential des elektrischen Quadrupolfeld ist in karthesischen Koordinaten x, y, z durch

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2}(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \tag{2.1}$$

gegeben. r_0 ist der kürzeste Abstand vom Fallenmittelpunkt zur Ringelektrode. Φ_0 ist ein zeitabhängiges elektrisches Potential, das sich aus einem Gleichspannungsanteil U_0 und einem Wechselspannungsanteil mit der Amplitude V_0 und der Kreisfrequenz Ω zusammensetzt. Eine stabile Speicherung eines Partikels ist dann gegeben, wenn das Potential am Speicherort r_0 ein Minimum aufweist. Dies ist der Fall, wenn die Laplace-Gleichung $\Delta\Phi(r_0) = 0$ erfüllt ist. Damit ergibt sich für die Konstanten der Raumkoordinaten die Beziehung $\alpha + \beta + \gamma = 0$. Die Lösung dieser Gleichung legt die Elektrodengeometrie fest. Um eine zylindersymmetrische Geometrie bezüglich der z-Achse zu erhalten, werden $\alpha = \beta = 1$ gesetzt und damit ist $\gamma = -2$. Diese Bedingungen erfüllen Elektrodenoberflächen mit dem hyperbolischen Profil

$$r^2 - 2z^2 = \pm r_0^2, \tag{2.2}$$

wobei die Polarkoordinaten $x^2 + y^2 = r^2$ und $r_0^2 = 2z_0^2$ verwendet werden. Das Quadrupolfeld an der Elektrodenanordnung in Abbildung 2.2 ist durch

$$\Phi = (U_0 - V_0 \cos(\Omega t))(2z^2 - r^2)/2z_0^2 \tag{2.3}$$

gegeben.

Der Einschuss der Partikel, deren Beobachtung und Manipulation erfordern eine entsprechend angepasste und offene Anordnung. Die notwendigen Speicherbedingungen können auch mit vergleichsweise einfachen Elektrodenanordnungen erreicht werden [27, 28]. Die in dieser Arbeit verwendete Speichergeometrie wird

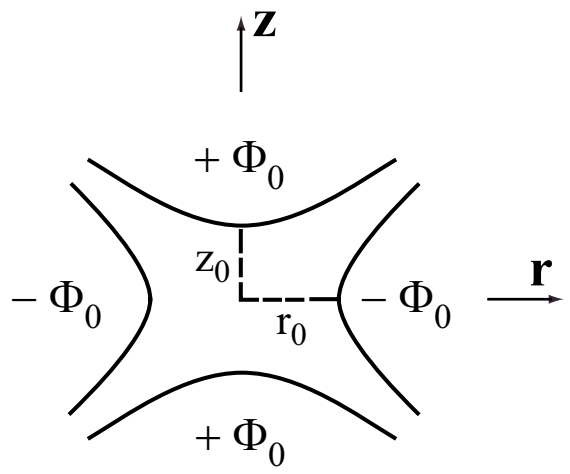

Abbildung 2.2: Schematische Elektrodenstruktur eines Quadrupolspeichers. Die Anordnung besteht aus oberer und unterer Deckelektrode sowie der Ringelektrode. Alle Elektroden besitzen eine hyperbolische Oberfläche. Dargestellt ist das zweiphasige Anlegen des elektrischen Potentials $\Phi_0 = U_0 - V_0 \cos(\Omega t)$.

im Abschnitt 3.1 vorgestellt. Für diese Geometrie ergibt sich aus einer numerischen Simulation für den Quadrupolparameter $z_0 = 5,50\,\mathrm{mm}$. Desweiteren wird in dieser Arbeit $U_0 = 0$ gewählt.

Die Bewegung geladener Teilchen lässt sich unter adiabatischen Bedingungen in guter Näherung als Oszillation in einem effektiven harmonischen Potential

$$V_{\mathrm{eff}} = \frac{1}{2} M(\omega_z^2 z^2 + \omega_r^2 r^2) \tag{2.4}$$

beschreiben. Die Eigenfrequenzen ω_z (polare Richtung) und ω_r (radiale Richtung) sind über die Beziehungen

$$\omega_z = \sqrt{2}(Q/M)V_0/(z_0^2\Omega) \tag{2.5}$$

und

$$\omega_z = 2\omega_r \tag{2.6}$$

mit dem Ladungs- zu Masseverhältnis Q/M des gespeicherten Partikels verbunden. Mit den bekannten Grössen Ω, V_0, z_0 erhält man durch die Messung von ω_r und ω_z Zugang zur spezifischen Ladung des Partikels

$$Q/M = \sqrt{2}\omega_r \Omega z_0^2/V_0 \tag{2.7}$$

und

$$Q/M = \frac{\sqrt{2}}{2}\omega_z \Omega z_0^2/V_0. \tag{2.8}$$

Diese Betrachtungen gelten unter der Voraussetzung der Adiabazität. Sie ist gegeben, wenn die Mikrobewegung des Partikels, die der anregenden Kreisfrequenz Ω folgt, klein ist gegen die Amplituden der Schwingungen mit den Eigenfrequenzen ω_r und ω_z. In den Experimenten wurden deshalb möglichst kleine Bewegungsamplituden realisiert. Eine detaillierte Beschreibung der Methode findet man in [29, 16].

2.2 Der Streulichtnachweis

2.2.1 Lichtstreuung an sphärischen Partikeln

Für den zerstörungsfreien und berührungslosen Nachweis von gespeicherten Partikeln eignen sich optische Methoden, wie die elastische (Mie- und Rayleighstreuung) und die inelastische (Ramanstreuung) Lichtstreuung. Bei der hier vorgestellten Methode wird die elastische Streuung von polarisiertem Licht für den Nachweis verwendet. Die Problematik der Lichtstreuung an sphärischen Partikeln wurde erstmals von Gustav Mie gelöst [30]. Einen ausführlichen Überblick zur Streutheorie findet man in [31].

Ist die winkelabhängige Streulichtverteilung des Partikels bekannt, kann die am Detektor zu erwartende Streulichtleistung berechnet werden. In Abbildung 2.3

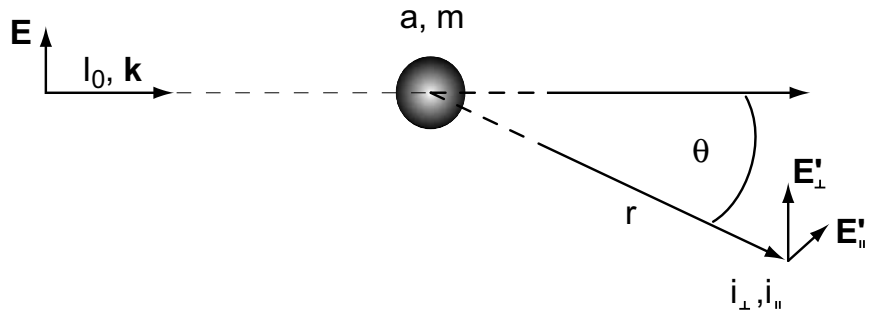

Abbildung 2.3: Wichtige physikalische und geometrische Grössen bei der Lichtstreuung. Das einfallende, polarisierte Licht mit der Intensität I_0, dem Wellenzahlvektor $\mathbf{k}$ und der Wellenlänge λ trifft auf das Partikel mit dem Radius a. Die gestreute Intensität I wird unter den Winkeln θ und φ im Abstand r beobachet. Erfolgt die Beobachtung in der Streuebene (aufgespannt durch einfallendes Licht, Streuzentrum und Beobachtungsrichtung) gilt $\varphi = 0$. Das gestreute Licht ist analog dem einfallenden Licht polarisiert. Der zur Streuebene senkrechte Anteil ist $i_\perp$ und der parallele Anteil ist $i_\parallel$.

sind die wichtigsten physikalischen und geometrischen Grössen zur Lichtstreuung schematisch dargestellt. Licht mit der Intensität I_0 breitet sich entlang der Richtung $\mathbf{k}$ aus und trifft auf das Partikel mit dem Radius a und dem komplexen Brechungsindex $m = n - \mathrm{i}\tilde{n}$. Die Beobachtung des Streulichtes erfolgt unter dem

Streuwinkel θ. Die am Teilchen gestreute Intensität I, beobachtet im Abstand r, ist

$$I = \frac{I_0}{k^2 r^2} F(\theta, \varphi). \tag{2.9}$$

$k = 2\pi/\lambda$ ist der Betrag des Wellenzahlvektors $\mathbf{k}$ und $F(\theta, \varphi)$ ist eine dimensionslose Funktion. θ ist der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichtes und der Beobachtungsrichtung. Der Azimutwinkel φ wird senkrecht zur Streuebene gemessen. Im benutzten optischen Nachweis (vgl. Abschnitt 3.4) erfolgt die Beobachtung in der Streuebene und somit ist $\varphi = 0$. Die Funktion $F(\theta, \varphi)$ muss für die jeweilige Streugeometrie berechnet werden.

Die gespeicherten Partikel werden mit senkrecht polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm beleuchtet. Für die verwendeten SiO_2-Partikel kann die Absorption bei dieser Wellenlänge vernachlässigt werden. Für den Brechungsindex gilt dann $m \approx n$. Für die Beziehung 2.9 erhält man dann den Ausdruck

$$I = \frac{i_\perp}{k^2 r^2} I_0. \tag{2.10}$$

Die winkelabhängigen Streuintensitäten $i_\perp$ und $i_\parallel$ sind in Abbildung 2.4 dar-

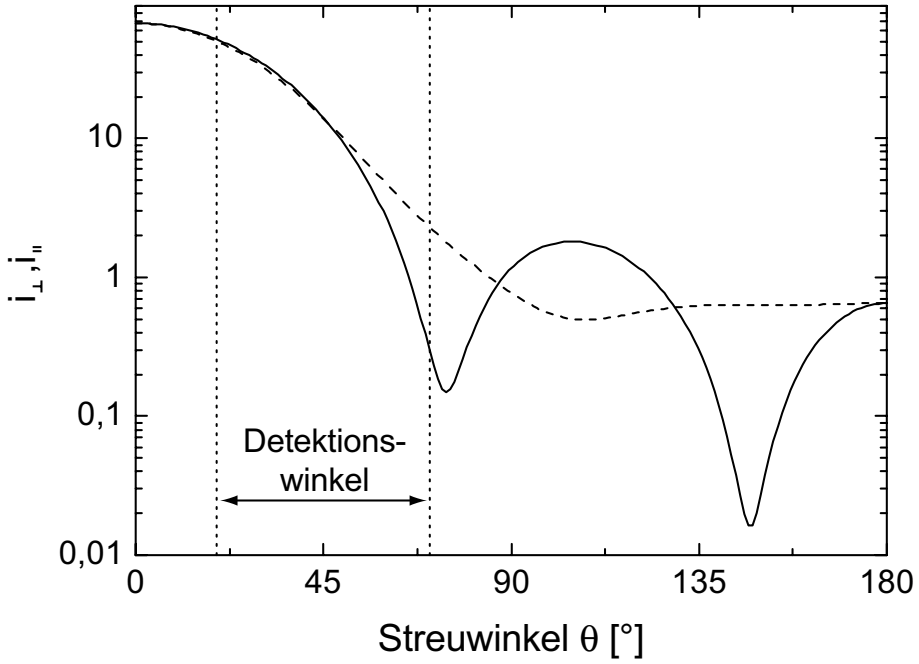

Abbildung 2.4: Streuintensitäten $i_\perp$ (durchgezogene Linie) und $i_\parallel$ (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Streuwinkels θ. Die Berechnung erfolgte mit einem Programm nach der Mie-Theorie. Als Parameter gingen $\lambda = 532$ nm, $x = 2,95$ und $n = 1,46$ in die Berechnung ein. Die senkrechten Striche markieren den Detektionsbereich im verwendeten optischen Nachweis ($19,4°$ - $70,6°$).

gestellt ($i_\perp$ und $i_\parallel$ sind Betragsquadrate von Matrixelementen der komplexen Amplitudenfunktion $S(\theta, \varphi)$, die die Amplitude und die Phase einer gestreuten Welle beschreibt [31]). Die Berechnung erfolgte mit einem Programm gemäss der Mie-Theorie [32]. Für die Berechnung wurde ein Radius von $a = 250$ nm und als Brechungsindex $n = 1,46$ für die SiO_2-Partikel angenommen [33]. Der Grössenparameter $x = 2\pi a/\lambda$ ergibt sich damit zu $x = 2,95$. Der Öffnungswinkel, in dem die am Speicher montierte Plankonvexlinse das Streulicht sammelt, reicht von $19,4°$ bis $70,6°$. In diesem Winkelbereich ergibt sich für $i_\perp$ ein Mittelwert von 19. Die Linse ist etwa 24 mm vom Fallenzentrum entfernt. Der wirksame Durchmesser A der Linse, mit Berücksichtigung von Abbildungsfehlern, beträgt etwa 21 mm. Damit ist der detektierbare Raumwinkel $\Omega_{\text{det}} = A/r^2 = 0,6$ sr. Für die am Detektor ankommende Streulichtleistung $P_{\text{S}} = IA$, ergibt sich mit Gleichung 2.10 der Ausdruck

$$P_{\text{S}} = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \cdot i_\perp \cdot \Omega_{\text{det}}. \tag{2.11}$$

Bei einer Laserintensität von $I_0 = 40\ \text{kW/m}^2$ (entspricht den experimentellen Gegegebenheiten: 40 mW Ausgangsleistung in einem Strahldurchmesser von 1 mm) fallen demzufolge etwa 3,3 nW auf den Detektor.

2.2.2 Modulation des Streulichtsignals

Zur Bestimmung des Q/M-Verhältnisses werden die Eigenfrequenzen der Teilchenbewegung mit Hilfe eines modulierten Streulichtsignals gemessen. Das gespeicherte Partikel beschreibt in der Falle eine periodische Bewegung, die eine Überlagerung von drei orthogonalen Schwingungen (in r_x, r_y und z-Richtung) ist. Das Teilchen oszilliert durch das gaußförmige Intensitätsprofil

$$I(r) = \frac{2P_0}{\pi w^2} \cdot \mathrm{e}^{-2r^2/w^2} \tag{2.12}$$

des Nachweislasers (siehe Abb. 2.5). P_0 ist die Gesamtleistung im Strahl und w ist die radiale Ausdehnung des Strahlprofils (in der die ursprüngliche Amplitude an der Achse auf den Wert 1/e abgefallen ist [34]). Die Strahlmittenintensität bei $r = 0$ ist durch

$$I(0) = \frac{2P_0}{\pi w_0^2} \tag{2.13}$$

gegeben. Für die Bestimmung der Eigenfrequenzen ist die Modulation des Streulichtes entscheidend. Dafür muss das Teilchen auf seiner Bahn eine inhomogene Beleuchtung erfahren. Deshalb ist der Schwerpunkt der Teilchenbahn um r_{m} aus der Strahlmitte versetzt, die Oszillation findet in der Flanke des Profils statt. Die eindimensionale Teilchenbewegung in eine Raumrichtung kann als harmonische Schwingung mit $r(t) = r_{\text{m}} + r_{\text{max}} \cdot \cos(\omega t)$ beschrieben werden. Damit

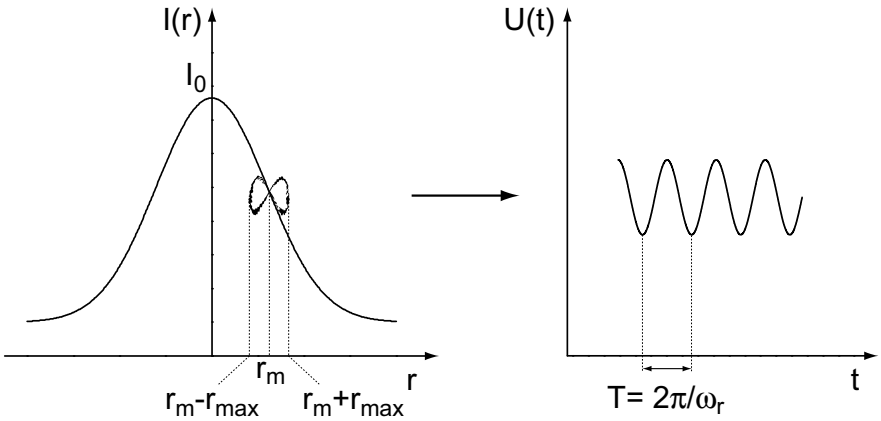

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Modulation des Streulichtsignals. Durch die periodische Oszillation in der Flanke eines Gaußschen Laserprofils wird das gestreute Licht mit den Eigenfrequenzen des Partikels moduliert und vom Detektor in ein zeitabhängiges Spannungssignal umgewandelt. Dargestellt ist der eindimensionale Fall in r-Richtung, in der Realität setzt sich die Teilchenoszillation aus drei orthogonalen Schwingungen zusammen.

wird die vom Partikel gestreute Intensität zeitabhängig. Die Photodiode, die das gestreute Licht detektiert, wandelt das gemessene Signal in eine zeitabhängige Spannung um. Diese ist mit den Eigenfrequenzen $\omega_{r,x}$, $\omega_{r,y}$ und ω_z moduliert, wobei $\omega_{r,x} = \omega_{r,y} = \omega_r$ ist. Mit einer Fourier-Transformation des Spannungssignals können die Eigenfrequenzen ermittelt werden (siehe Abschnitt 4.2).

2.3 Bestimmung von Ladungszustand und Masse

In der Literatur gibt es eine Reihe von Methoden, mit denen die Masse eines gespeicherten Partikels bestimmt werden kann. So lässt sich die Grösse von gespeicherten Partikeln z.B. mit Mie-Streuung [35] oder Dämpfung durch Gasreibung [36] bestimmen. Masse und Ladungszustand können beispielsweise durch Schwerkraftkompensation in der Falle [37] oder aus der Beobachtung der Teilchentrajektorie [38] ermittelt werden.

In dieser Arbeit wird die spezifische Ladung Q/M mit Hilfe des vom Teilchen gestreuten Lichtes gemessen. Den absoluten Ladungszustand und die Masse erhält man, wenn man eine der beiden Grössen unabhängig von der anderen bestimmen kann. Durch Ladungsänderung ΔQ wird der Ladungszustand Q ermittelt. Dies geschieht durch die Messung der Eigenfrequenzen ω_1 beim Ladungszustand Q

und ω_2 bei $Q + \Delta Q$. Daraus folgt

$$Q = \Delta Q \omega_1 / (\omega_2 - \omega_1). \tag{2.14}$$

Die Umladung des Partikels kann durch Beschuss mit hochenergetischen Elektronen erfolgen. Dabei kann ein im allgemeinen positiv geladenes Partikel entladen werden, wenn das Primärelektron stecken bleibt. Dies führt zu einer Ladungsänderung von $\Delta Q = -e$, wobei e die Elementarladung ist. Da dieser Fall sehr selten ist, kann im Frequenzspektrum die zugehörige Frequenzänderung mit grosser Sicherheit bestimmt werden. Wahrscheinlicher ist aber, dass das Primärelektron Sekundärelektronen produziert und die Partikelladung sich erhöht*. Die Ladungsänderung ist dann $\Delta Q = (N - 1)e$. Die Emission eines einzelnen Elektrons pro eintreffenden Primärelektrons kann auf diese Weise nicht gemessen werden, da sich der Nettoladungszustand nicht ändert. In den durchgeführten Experimenten wurden die Partikel mit Synchrotronstrahlung aufgeladen. Der Photonenfluss muss dabei so gering gewählt werden, dass die einzelnen Umladungsschritte zeitlich aufgelöst werden können, d.h. die Aufladung muss langsam erfolgen. Durch die auftreffenden Photonen können, je nach Energie der Photonen, Photoelektronen oder Augerelektronen gebildet werden. Ausserdem können Elektronen, die im Innern des Partikels entstehen, durch inelastische Stösse Sekundärelektronen produzieren. Dies führt zu unterschiedlichen Schritthöhen in der Frequenzmessung. Eine Ladungsänderung $\Delta Q = -e$ kann bei der Umladung mit Photonen nicht beobachtet werden. Deshalb benötigt man zur Bestimmung der Frequenzänderung, bei der eine Ladungsänderung von einer Elementarladung erfolgt, eine grosse Anzahl von Frequenzschritten. Das kleinste gemeinsame Vielfache dieser Schritthöhen entspricht dann $\Delta Q = e$. Eine andere Möglichkeit ist, die Photonenenergie so zu wählen, dass die Emission von einzelnen Elektronen überwiegt.

2.4 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung entsteht bei der Beschleunigung geladener Teilchen. Die Beschleunigung der Teilchen in Speicherringen erfolgt mit Hilfe von Magnetfeldern. Ist die Teilchenbewegung v klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit c ($\beta = v/c \ll 1$), so ist die Abstrahlcharakteristik der elektromagnetischen Strahlung dipolförmig mit maximaler Abstrahlung senkrecht zur resultierenden Lorentzkraft $\mathbf{F}_\mathrm{L}$ (siehe Abb. 2.6 a). Bei hohen Teilchengeschwindigkeiten ($\beta \approx 1$) verformt sich die Abstrahlcharakterisitik zu einer scharf nach vorn gerichteten Keule, die tangential zur Flugrichtung steht (Abb. 2.6 b). Dabei handelt es sich um aus dem Inertialsystem des geladenen Teilchens ins Laborsystem lorentztransformierte elektrische Dipolstrahlung [39]. Der halbe Öffnungswinkel Θ der

*Die Sekundärelektronenausbeute ist für die verwendeten SiO_2-Partikel für typische Elektronenenergien von einigen 100 eV grösser als 1.

Abstrahlcharakteristik ist

$$\Theta = \sqrt{1-\beta^2}. \tag{2.15}$$

Die abgestrahlte Leistung P eines geladenen Teilchens mit der Energie E ist

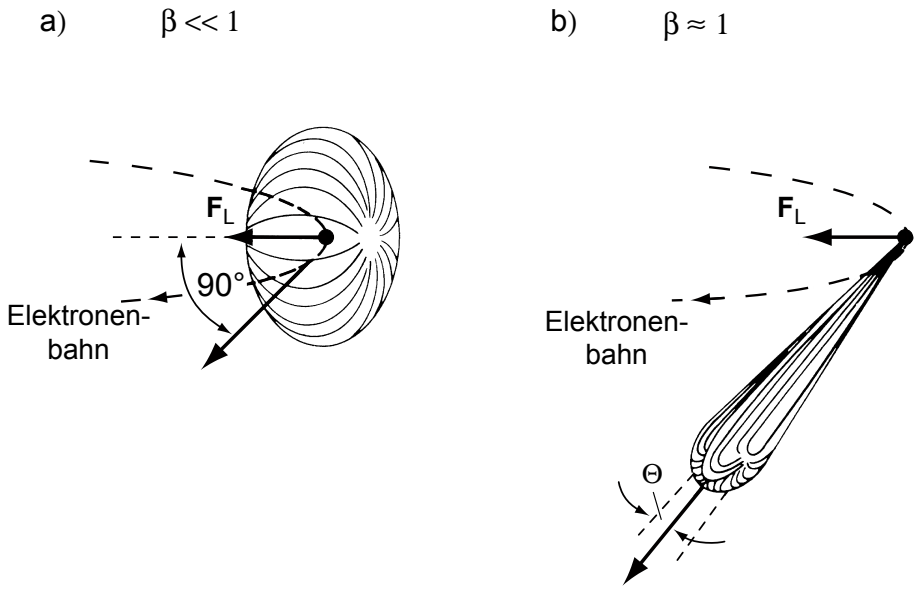

Abbildung 2.6: Elektromagnetische Abstrahlung bei der Kreisbeschleunigung geladener Partikel [40].

durch

$$P = \frac{2}{3}\frac{Q^2 c}{R^2}\left(\frac{E}{mc^2}\right)^4, \tag{2.16}$$

gegeben, wobei Q die Ladung (im Falle eines Elektrons die Elementarladung e), m die Masse des Teilchens und R der Bahnradius sind. Aus Gleichung 2.16 ist ersichtlich, dass Synchrotronstrahlung im wesentlichen bei beschleunigten Elektronen oder Positronen auftritt, bei Protonen kann sie, bei sonst gleichen Parametern, aufgrund der etwa 2000-mal grösseren Masse vernachlässigt werden. Der Energieverlust eines Elektrons pro Umlauf im Speicherring ist

$$\Delta E\ [\mathrm{keV}] = 88,5\frac{E^4\ [\mathrm{GeV}]}{R\ [\mathrm{m}]}. \tag{2.17}$$

Die Anwendung von Synchrotronstrahlung für Experimente erfolgte zunächst mit parasitär anfallender Strahlung an den Ablenkmagneten der Speicherringe grosser Teilchenbeschleuniger (Quellen der ersten Generation). Später wurden reine Synchrotronstrahlungsquellen genutzt (zweite und dritte Generation), in denen Strahlung hoher Qualität vor allem in sogenannten Insertion Devices (IDs) erzeugt wird. Die Experimente in dieser Arbeit wurden an der Strahlungsquelle

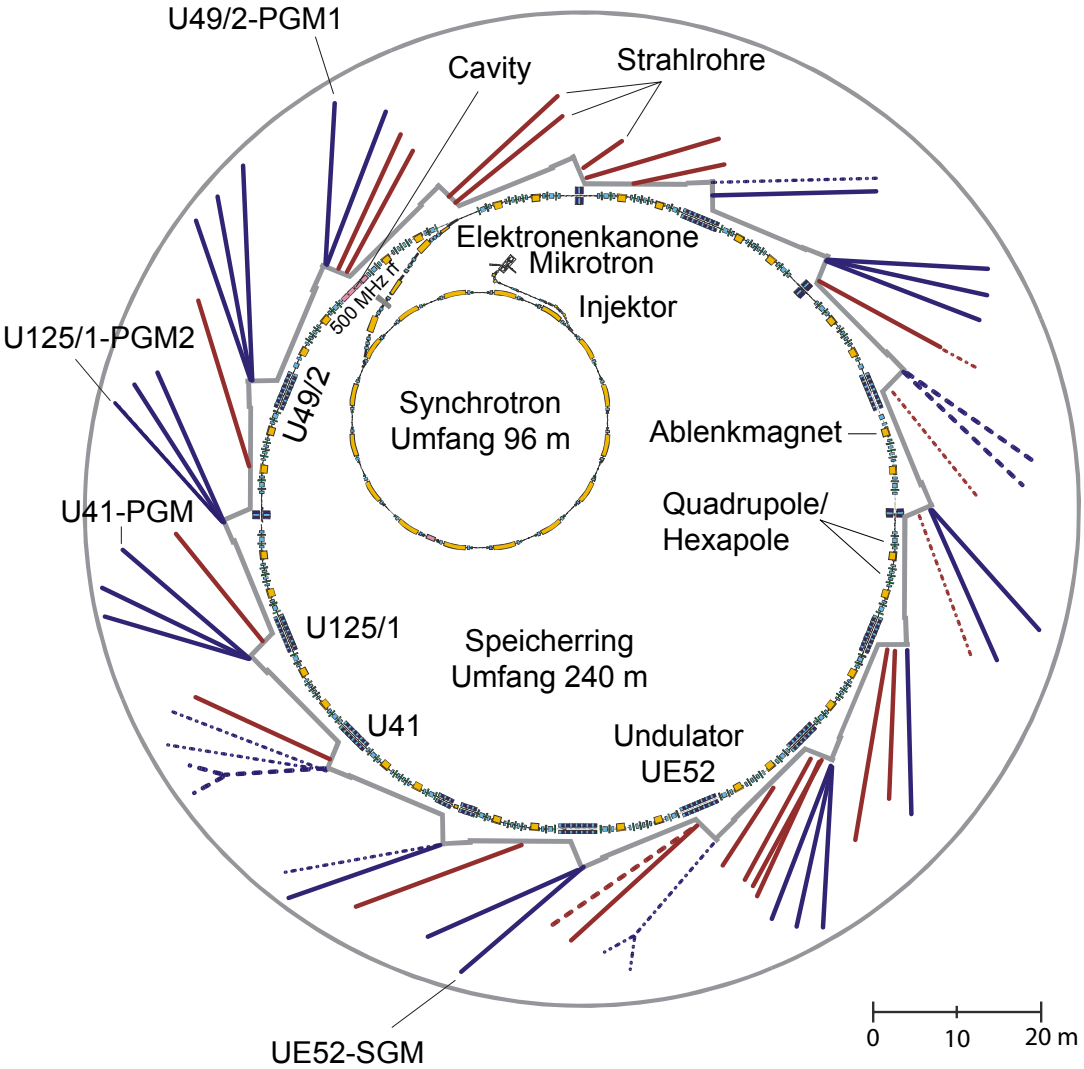

Abbildung 2.7: Grundriss des Synchrotronspeicherrings BESSY II. Die Elektronen werden im Synchrotron beschleunigt und dann in den Speicherring injiziert. Die Strahlung wird in Ablenkmagneten (Dipole) und Undulatoren erzeugt und in Strahlrohren zum Experiment geführt. Die in dieser Arbeit benutzten Strahlrohre sind beschriftet.

	BESSY II
Ringumfang	240 m
Elektronenenergie	1,7 GeV
natürliche Bandbreite $\Delta E/E$	$< 10 \cdot 10^{-4}$
Anzahl der Dipole	32
krit. Energie der Dipolstrahlung ε_c	2,5 keV
Energiebereich der nutzbaren Strahlung	IR $\ldots >$ 10 keV
Ringstrom	$\leq$ 250 mA

Tabelle 2.1: Technische Daten des Elektronenspeicherrings BESSY II.

BESSY II (dritte Generation) in Berlin-Adlershof durchgeführt. Der Grundriss von BESSY II mit Synchrotron, Speicherring, den IDs und den Strahlrohren ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Mit einer Elektronenkanone werden Elektronen produziert und im Mikrotron auf etwa 50 MeV vorbeschleunigt, bevor sie im Synchrotron auf 1,7 GeV Endenergie gebracht werden. Dies geschieht durch ein entsprechend synchronisiertes[†] hochfrequentes elektrisches Wechselfeld (daher die Bezeichnung Synchrotron). Danach werden die Elektronen in den Speicherring injiziert und dort mit einer periodischen Anordnung von Dipol-, Quadrupol-, und Hexapolmagneten auf einer geschlossenen Bahn gehalten. Die Dipolmagnete zwingen die Elektronen zurück auf die Kreisbahn, während die Quadrupol- und Hexupolmagnete fokussierende Eigenschaften besitzen. Der Strom der im Ring befindlichen Elektronen reicht bis zu 250 mA[‡]. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Parameter von BESSY II zusammengestellt. Der grosse Durchmesser des Speicherrings erklärt sich zum einem aus der E^4-Abhängigkeit der abgetrahlten Leistung (hohe Elektronenenergien werden in grossen Speicherringen erzeugt), zum anderen benötigen Quellen der dritten Generation eine Vielzahl von langen geraden Abschnitten für die Insertion Devices.

Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung

Der Energieverlust der Elektronen pro Umlauf wird in einem Hohlraumresonator, der sogenannten Cavity, ausgeglichen. Dort werden die Elektronen wieder auf ihre Sollenergie von 1,7 GeV beschleunigt. Dabei werden langsamere Elektronen stärker beschleunigt als schnelle, was zu einer energetischen Fokus-

[†]aus dem Griechischen: *sýn* (zusammen) und *chrónos* (Zeit), bedeutet das Herstellen von Gleichzeitigkeit.

[‡]gilt für Multi-Bunch-Betrieb, im Single-Bunch-Betrieb ist der Ringstrom etwa 10× kleiner.

sierung der Elektronenpakete führt. Der Resonator ist mit 500 Mhz getaktet, es gibt also alle 2 ns einen solchen Puls (Bunch) mit etwa 18 ps Länge. Bei einem Ringumfang von 240 m beträgt die Umlaufzeit von Elektronen mit Lichtgeschwindigkeit 800 ns. Die Bunchstruktur setzt sich also aus 400 äquidistanten Pulsen zusammen. Die Synchrotronstrahlung besitzt die gleiche Zeitstruktur wie die Elektronenpakete. Im Multi-Bunch-Betrieb wird der Speicherring im Hinblick auf Brillianz und Photonenfluss nur mit etwa 300 aufeinanderfolgenden Bunchen gefüllt, gefolgt von einer Bunchlücke von etwa 200 ns. Im Single-Bunch-Betrieb befindet sich nur ein einzelnes, ca. 50-200 ps breites Elektronenpaket im Ring. Dieser Betriebsmodus wird vor allem für Flugzeitspektroskopie benutzt, da nach dem anregendem Lichtpuls 800 ns zum Messen der entstandenen Produkte zur Verfügung steht, bevor der nächste Lichtpuls eintrifft.

Energiespektrum

Das Energiespektrum der Synchrotronstrahlung ist kontinuierlich und durch den Doppler-Effekt stark blauverschoben. Der Energiebereich reicht dabei von infraroter Strahlung (10^{-1} eV) bis hin zu harter Röntgenstrahlung (10^5 eV). Die Entstehung des kontinuierlichen Spektrums kann mit Hilfe von harmonischen Anteilen der Umlauffrequenz, die im Mikrowellenbereich liegt, erklärt werden. Die relativistische Transformation des Strahlungsfeldes vom Ruhesystem des Elektrons ins Laborsystem führt zu einem Intensitätsanteil von höheren harmonischen Ordnungen der Umlauffrequenz. Je höher die Elektronenenergie ist, desto höher ist dieser Anteil. Bei hohen Frequenzen nimmt die Liniendichte der emittierten Strahlung zu. Durch die hohe Liniendichte und eine gewisse Ausschmierung der Umlauffrequenz entsteht ein weisses Spektrum [40].

Die Anzahl der abgestrahlten Photonen ist dabei nahezu konstant, sie ändert sich über 5 Grössenordnungen der Photonenenergie um einen Faktor 100. Jenseits der kritischen Energie ε_c fällt sie dagegen dramatisch ab. Sie hängt von der Energie der Elektronen und dem Bahnradius ab:

$$\varepsilon_c \text{ [eV]} = 2218 \frac{E^3 \text{ [GeV}^3\text{]}}{R \text{ [m]}}. \tag{2.18}$$

Insertion Devices (IDs)

Alle Experimente in dieser Arbeit wurden an Undulatorstrahlrohren (ID-Beamlines) durchgeführt. Als Insertion Devices werden Wiggler und Undulatoren bezeichnet, die sich in den geraden Abschnitten des Speicherringes befinden. Sie bestehen aus einer Anordnung von N Dipolmagneten mit alternierenden Vorzeichen, die ein periodisches Magnetfeld zwischen ihren Polen erzeugen. Die Periodenlänge der Undulatoren bei BESSY II liegt zwischen 50 mm und 125 mm (z.B. ist beim Undulator U41 die Periodenlänge 41 mm). Die Ringelek-

tronen durchlaufen diese Magnetanordnung und werden dabei in der Ringebene ausgelenkt. In den Umkehrpunkten der Elektronenbahn sind die Synchrotronstrahlungskegel nach vorn gerichtet und überlagern sich. Beim Wiggler ist die Intensität die Summe aller nach vorn gerichteter Strahlungskegel, also N-fach erhöht gegenüber einem einzelnen Dipolmagneten. Beim Undulator ist die Elektronenbahn so flach, dass die Elektronen immer innerhalb des Strahlungskegels bleiben. Damit trägt auch die von der Longitidunalbeschleunigungskomponente hervorgerufene Dipolstrahlung bei, die Lichtintensität steigt mit N^2. Die Intensitätsverstärkung gilt jedoch nur für bestimmte Photonenenergien (man spricht von den Harmonischen des Undulators), während andere Energien unterdrückt werden. Die energetische Lage der Harmonischen lässt sich durch Verstellung des Magnetabstandes (Gap) verschieben. Die Polarisation ist ebenfalls erheblich höher als bei herkömmlicher Dipolstrahlung. Während die Strahlung von Dipolmagneten linear in der Ringebene polarisiert ist (horizontal), kann bei Undulatoren durch zusätzlich geeignete Magnetpaaranordnungen die Polaristion beeinflusst werden. Am Undulator UE52 kann z.B. zwischen horizontaler, vertikaler und zirkularer Polarisation gewählt werden. Beim Undulator sind die Strahlungskegel jedes einzelnen Elektrons korreliert, die Elektronen untereinander jedoch nicht. Undulatorstrahlung ist also nicht kohärent. Dies ist erst bei Strahlungsquellen der vierten Generation, dem sogenannten Freie-Elektronen-Laser (FEL), der Fall. Derartige Quellen sind derzeit in der Planungs- und Aufbauphase.

Strahlrohre

Während die Elektronen im Speicherring durch die Dipolmagnete auf die Kreisbahn gezwungen werden, gelangt die von Dipolen und IDs emittierte Strahlung in lange Strahlrohre, die tangential an den Ring angeschlossen sind. Abbildung 2.8 zeigt schematisch das optische Layout des Strahlrohres UE52-SGM. An jedem Undulator sind in der Regel zwei (manchmal auch drei) Strahlrohre angeschlossen. Der Spiegel M_1 wird auch als Switching-Mirror-Unit (SMU) bezeichnet. Er lenkt das Licht ins gewünschte Strahlrohr. Dort trifft es, nach passieren des Eintrittsspaltes, auf den Monochromator. Als dispersives Element dient bei diesem Strahlrohr ein sphärisches Gitter G (Spherical Grating Monochromator, SGM). Andere Monochromatoren verwenden ebene Gitter (Planar Grating Monochromator, PGM). Am UE52-SGM gibt es drei Gitter mit verschiedenen Liniendichten (900, 1200 und 1500 l/mm). Das gewünschte Gitter, je nach Energiebereich, muss mit Hilfe einer Mechanik in den Strahlengang gebracht werden. Die Kombination aus Vorspiegel M_2 und Gitter G sorgt für eine gleich bleibende Strahllage am Experiment während der Bewegung der optischen Elemente. Mit Hilfe der Spalte und dem Refokussierspiegel M_4 wird die Strahlung fokussiert. Typische Fokallängen reichen von ca. 10 cm bis ca. 90 cm. Das Licht im Fokus ist nicht vollständig monochromatisch, es besitzt

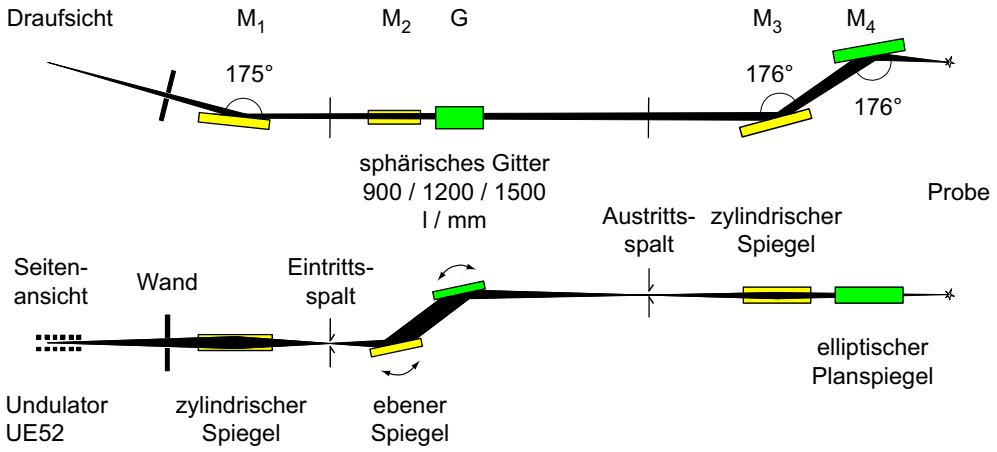

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Strahlrohres UE52-SGM. Die Undulatorstahlung wird mit einem sphärischen Gitter monochromatisiert und mit dem Refokussierspiegel M_4 fokussiert. Die Entfernung von der Wand bis zum Fokus am Ort der Probe beträgt ca. 19 m.

noch Anteile höherer Gitterordnungen, also Licht mit doppelter und dreifacher eingestellter Photonenenergie. Dies macht sich insbesondere bei kleinen Photonenenergien bemerkbar und muss beim Auswerten berücksichtigt werden. Alle Spiegel sind für eine optimale Reflexion mit Gold bedampft. Am Spiegel M_4 kann der Strom der durch die Strahlung emittierten Elektronen gemessen werden. Da er das letzte optische Element vor dem Experiment ist, kann dieser Strom zur Kalibration des Photonenflusses benutzt werden. Alle optischen Elemente im Strahlrohr sind in der Regel mit Kohlenstoff (dabei handelt es sich um „gecracktes“ CO aus dem Edelstahl der Vakuumkammern) und einer Oxidschicht bedeckt. Ausserdem werden durch die Synchrotronstrahlung Nitride aus dem Restgas gebildet, die sich auf den optischen Elementen absetzen. Das führt, insbesondere bei Messungen im Bereich der Absorptionskanten von C und O, zu starken Einbrüchen im Photonenfluss. Dies muss mit Hilfe des Spiegelstromes beim Auswerten der Messergebnisse berücksichtigt werden. Die Photonenenergien der Undulatorstrahlrohre bei BESSY II liegen im Bereich von 50 eV bis 1500 eV und haben ein Auflösungsvermögen $E/\Delta E$ von typischerweise 2000 bis 14000. Je nach Strahlrohr sind maximale Photonenflüsse von 10^9 - 10^{12} Photonen/s bei der gegebenen Bandbreite der Photonen für das Experiment nutzbar.

2.5 Prozesse zur Aufladung gespeicherter Nanopartikel

In den folgenden Abschnitten werden Mechanismen vorgestellt, die zur Aufladung der Partikel in den durchgeführten Experimenten beitragen. Das sind zum einen Prozesse infolge der Röntgenabsorption, wie z.B. die Photoionsisation und der Auger-Effekt. Zum anderen wurde die Emission von Sekundärelektronen beobachtet. Die Theorie dazu wird zunächst für den Fall des Elektronenbeschusses betrachtet, tatsächlich wird das Primärelektron aber im Inneren des Partikels erzeugt.

2.5.1 Röntgenabsorption

Beim Durchgang durch Materie erfährt die Röntgenstrahlung eine exponentielle Schwächung gemäss dem Lambert-Beer-Gesetz: $I = I_0 \mathrm{e}^{-\mu x}$, wobei μ der Absorptionskoeffizient und x die im Material zurückgelegte Wegstrecke ist. Die wichtigsten Schwächungsmechanismen sind der Photoeffekt sowie die elastische und inelastische Streuung. Zur Absorption und Streuung tragen im wesentlichen die Elektronen bei, der Anteil der Kerne ist zu vernachlässigen. Da die Streuung nicht zur Aufladung beiträgt, wird hier nur der Photoeffekt näher betrachtet.

Die Entdeckung des photoelektrischen Effektes und dessen Deutung erfolgte bereits Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts [41, 42]. Er lieferte die Grundvoraussetzung zum Verständnis des atomaren Aufbaus, insbesondere der Elektronenhülle.

Photo- und normaler Auger-Effekt

Beim Photoeffekt gibt ein Röntgenquant der Energie $h\nu$ seine Energie an ein Atomelektron ab und schlägt es mit einer kinetischen Energie

$$E_{\mathrm{kin}} = h\nu - E_b \tag{2.19}$$

aus dem Atom heraus. E_b ist die Bindungsenergie des Elektrons. Zurück bleibt das ionisierte Atom (Ion). Steigt die Photonenenergie an, so kann auch ein Elektron aus einer inneren Schale des Atoms entfernt werden (z.B. aus der K- oder L-Schale). Das Atom befindet sich dann in einem hochangeregten Zustand, der typischerweise innerhalb von ca. 10^{-14} s zerfällt. Abbildung 2.9 zeigt drei mögliche Zerfallsmechanismen. Bei der Röntgenfluoreszenz (s. Abb. 2.9 a), füllt ein Elektron aus einer äusseren Schale das entstandene Loch und die Energiedifferenz wird durch die Emission eines Photons abgegeben. Zurück bleibt ein einfach ionisiertes Atom. Dieser Strahlungsübergang ist abhängig von der Kernladungszahl Z und tritt vorwiegend bei schweren Atomen auf ($Z \geq 30$) [43]. Bei leichten Elementen, wie z.B. Si und O, findet vorzugsweise ein strahlungsloser Prozess statt.

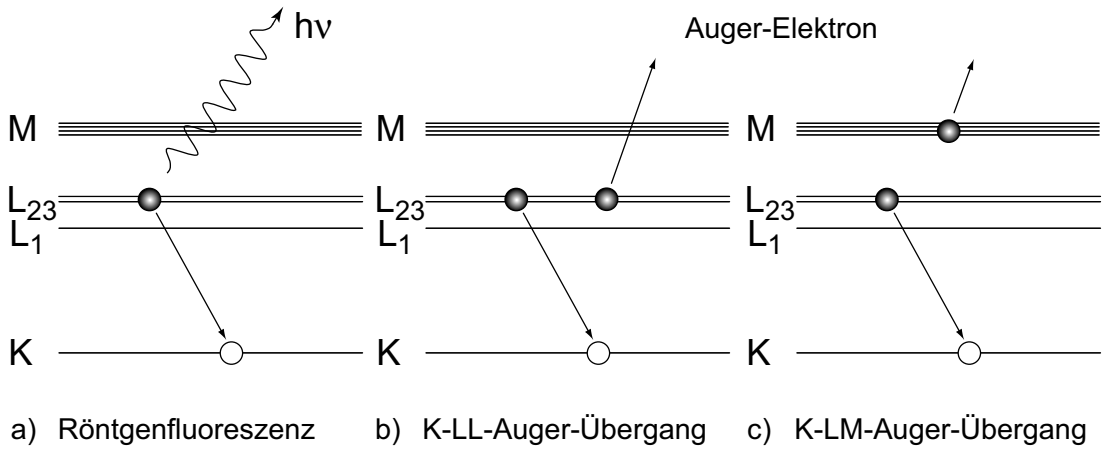

Abbildung 2.9: Zerfallsmechanismen nach Innerschalenanregung. Das enstandene Loch in der K-Schale wird mit einem schwächer gebundenen Elektron gefüllt. Die freiwerdende Energie kann als Fluoreszensstrahlung abgegeben (a) oder auf ein anderes Elektron übertagen werden (b und c). Dieses wird dann ebenfalls emittiert.

Dabei wird das entstandene Loch ebenfalls von einem schwächer gebundenen Elektron gefüllt, die freigewordene Energie wird aber auf ein weiteres Elektron übertragen. Dieses wird emittiert und besitzt wie bei der Röntgenfluoreszenz eine für das Atom typische kinetische Energie. Sie ergibt sich in erster Näherung („frozen core“-Modell) aus der Differenz der Bindungsenergie des anfänglichen Lochzustandes E_1 und den Bindungsenergien E_2, E_3 der beteiligten Elektronen zu: $E_{\text{Auger}} = E_1 - E_2 - E_3$. Dieser Effekt wurde von Meitner [44] und Robinson [45] zuerst beobachtet und zunächst als innerer Photoeffekt interpretiert. Tatsächlich gelten beim Auger-Effekt aber andere Auswahlregeln als beim Photoeffekt. Auger, nach dem dieser Effekt benannt ist, beobachtete, dass Photo- und Auger-Elektron vom gleichen Atom emittiert werden und die Energie der Auger-Elektronen zwar mit der Ordnungszahl Z steigt, von der Energie der ionisierenden Strahlung aber unabhängig ist. Die Benennung der Auger-Übergänge erfolgt nach der Röntgennotation. Bei einem K-LL-Übergang (s. Abb. 2.9 b) füllt ein Elektron aus der L-Schale das entstandene Loch in der K-Schale und ein anderes Elektron aus der L-Schale wird emittiert. Bei einem K-LM-Übergang (s. Abb 2.9 c) füllt ebenfalls ein Elektron der L-Schale das entstandene Loch, während ein Elektron der M-Schale emittiert wird. Zurück bleibt ein doppelt ionisiertes Atom.

Die beiden dargestellten Übergänge sind exemplarisch ausgewählt, es gibt noch weitere Auger-Übergänge. Man spricht z.B. von einem Coster-Kronig-Übergang, wenn beide Elektronen und der anfängliche Lochzustand in derselben Hauptschale (z.B. in der L-Schale) liegen.

Doppelter Auger-Zerfall

Wird durch die Röntgenstrahlung ein Loch in einer Innerschale produziert, so können bei der Relaxation eines äusseren Elektrons in dieses Loch auch zwei schwächer gebundene Elektronen gleichzeitig emittiert werden (s. Abb. 2.10 a). Dieser sogenannte doppelte Auger-Zerfall wurde das erste Mal bei der Photoionisation des Edelgases Neon experimentell nachgewiesen. Das Verhältnis, der beim doppelten Auger-Zerfall gebildeten dreifach geladenen Endprodukte (Ne^{3+}) zu den aus dem einfachen Auger-Zerfall stammenden doppelt geladenen Produkte (Ne^{2+}) beträgt etwa 8% [46]. Koinzidenzmessungen am Edelgas Argon zeigen, dass nach der Photoionisation der $2p$-Schale, der L-MMM Doppel-Auger-Zerfall etwa 20% zur Gesamtintensität der detektierten Augerelektronen beiträgt [47]. Die kinetische Energie der auslaufenden Elektronen ergibt sich analog zum normalen Auger-Prozess aus der Differenz der Bindungsenergie des Lochzustandes und den Bindungsenergien der emittierten Elektronen. Die verfügbare Energie ist kontinuierlich auf beide Elektronen verteilt [48].

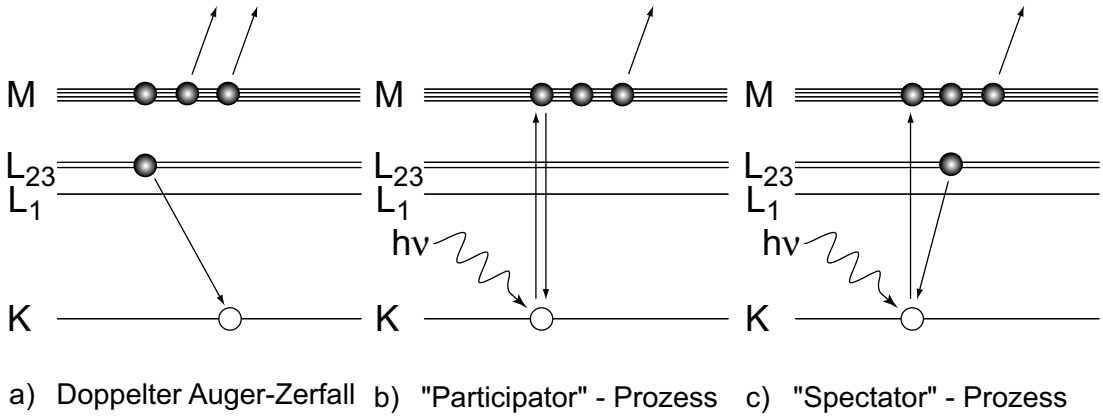

Abbildung 2.10: Doppelter Auger-Zerfall (a) und resonante Auger-Prozesse (b und c). Beim doppelten Auger-Zerfall füllt ein äusseres Elektron das Innerschalenloch. Durch die frei werdende Energie können zwei schwach gebundene Hüllenelektronen gleichzeitig emittiert werden. Zurück bleibt ein dreifach geladenes Ion (a). Beim resonanten Auger-Prozess wird ein Innerschalenelektron in einen äusseren, unbesetzten, gebundenen Zustand angeregt. Beim „Participator“-Prozess fällt dasselbe Elektron in den Lochzustand zurück (b), beim „Spectator“-Prozess füllt ein anderes, tiefer liegendes Elektron das Loch. In beiden Fällen wird ein Valenzelektron aufgrund der frei gewordenen Energie emittiert. Das Endprodukt ist einfach geladen.

„Shake-up“ und „Shakeoff“ Prozess

Neben dem Photoeffekt und dem Auger-Effekt können Prozesse auftreten, bei denen das Ion in einem angeregtem Zustand verbleibt. Dieser Doppel-

lochzustand entsteht durch die Ionisation eines Innerschalenelektrons und die zusätzliche Anregung eines anderen Elektrons in einen gebundenen Zustand. Die dafür notwendige diskrete Energie geht dem auslaufenden Elektron verloren und führt zu sogenannten Satellitenlinien unterhalb der Hauptlinien im Photoelektronenspektrum. Wird das vom Photon angeregte Elektron emittiert und ein anderes Elektron zusätzlich angeregt, so wird dies als „Shake-up“-Prozess bezeichnet. Wird dagegen das mit dem Photon wechselwirkende Elektron in einen gebundenen Zustand angeregt und ein anderes Elektron wird emittiert, so spricht man vom „Conjugate Shake-up“-Prozess. Bei ausreichend hoher Photonenenergie besteht zudem die Möglichkeit, dass neben dem Innerschalenelektron noch ein weiteres Elektron das dann zweifach geladene Ion verlässt. Bei dieser Doppelionisation, als „Shakeoff“-Prozess bezeichnet, teilen sich die beiden Elektronen die kinetische Energie, so dass im Photoelektronenspektrum eine kontinuierliche Intensitätsverteilung auftritt [49].

Resonante Auger-Prozesse

Unterhalb der Ionisationsschwellen von Innerschalenzuständen finden resonante Auger-Prozesse statt. Dabei wird ein Innerschalenelektron durch ein Röntgenphoton in einen unbesetzten und gebundenen (Rydberg ähnlichen) Zustand angeregt (s. Abb. 2.10 b und c). Relaxiert das angeregte Elektron selbst in das entstandene Loch zurück, so spricht man vom „Participator“-Prozess. Füllt dagegen ein anderes, im allgemeinen energetisch tiefer liegendes Elektron den Lochzustand, so handelt es sich um einen „Spectator“-Prozess. In beiden Fällen wird die frei werdende Energie auf ein schwach gebundenes Elektron übertragen, das emittiert wird. Aufgrund der unterschiedlichen Relaxation ist die kinetischen Energie des auslaufenden Elektrons beim „Participator“-Prozess grösser als beim „Spectator“-Prozess. Im Gegensatz zum normalen und doppelten Auger-Prozess, bei denen mehrfach geladene Produkte gebildet werden, ist das Endprodukt beim resonanten Auger-Prozess vorwiegend einfach geladen. Es gibt aber auch beim resonanten Auger-Prozess Relaxationskanäle, die zur Emission von mehreren Elektronen führen [50]. Photoelektronen aus resonanten Prozessen sind im allgemeinen die Elektronen mit der höchsten kinetischen Energie.

2.5.2 Sekundärelektronenemission

Trifft ein Primärelektron der Energie E auf eine Festkörperoberfläche, so kann es entlang seines Weg ins Innere des Körpers Sekundärelektronen erzeugen. Die Wahrscheinlichkeit der Sekundärelektronenemission wird durch ihre Ausbeute

$$\delta = \frac{\text{Anzahl der austretenden Elektronen}}{\text{Anzahl der auftreffenden Elektronen}}$$

charakterisiert, die die mittlere Anzahl der pro Primärelektron emittierten Sekundärelektronen angibt. Den Hauptanteil der emittierten Sekundärelektronen bilden die sogenannten eigentlichen Sekundärelektronen, deren kinetische Energie typischerweise < 50 eV ist. Zu den übrigen Sekundärelektronen gehören Auger-Elektronen sowie elastisch und inelastisch zurückgestreute Primärelektronen [51].

Die Produktion von Sekundärelektronen ist ein komplizierter Prozess [52, 53], und wird wie folgt angenommen: Primärelektronen mit genügend grosser Energie E produzieren im Inneren des Körpers sogenannte heisse Elektronen, deren Energie über dem thermischen Gleichgewicht des Körpers liegt. Auf ihrem Weg durch den Körper erleiden diese Elektronen Energieverluste durch inelastische Stösse. Um den Körper verlassen zu können, muss die Energie der Elektronen grösser als die Austrittsarbeit des Materials sein. Die Ausbeute der Sekundärelektronen wird deshalb sowohl von den Oberflächeneigenschaften als auch von den Volumeneigenschaften des Körpers beeinflusst [54]. Die Energieverluste der Elektronen sind in einem Dielektrikum kleiner als in einem Metall, da die Wechselwirkung von Elektronen mit einem Dielektrikum kleiner ist. Deswegen ist bei nichtleitenden Materialien die Sekundärelektronenausbeute im allgemeinen höher als bei Metallen und erreicht meist Werte grösser als 1.

Über den funktionellen Zusammenhang zwischen Ausbeute an Sekundärelektronen und der Energie der Primärelektronen gibt es zahlreiche theoretische [54, 55] und experimentelle [56] Untersuchungen. Der typische Verlauf der Ausbeute als Funktion der Energie ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Ausbeute steigt zunächst bis zu einem flachen Maximum linear an und fällt bei höheren Energien wieder ab. Die beiden Schnittpunkte, bei denen $\delta = 1$ ist, bezeichnet man als E_0^{I} und E_0^{II} (siehe Abb. 2.11). Die Energieabhängigkeit der Ausbeute ist nach [57] durch

$$\delta(E) = \mathrm{e}^2 \left(\frac{E}{E_\mathrm{m}}\right) \delta_\mathrm{m} \cdot \exp\left[-2\left(\frac{E}{E_\mathrm{m}}\right)^{1/2}\right] \tag{2.20}$$

gegeben. Die sogenannte Sternglass'sche Kurve enthält als freie Parameter die maximale Ausbeute δ_m und die zugehörige Energie E_m. Sie sind für die wichtigsten Elemente und zahlreiche Verbindungen tabelliert [58, 59]. Diese Beziehung gibt die Ausbeuten für kleine Energien recht gut wieder, für grosse Energien werden die Ausbeuten allerdings unterschätzt. Eine bessere Näherung wird in [60] mit

$$\delta(E) = 4\delta_\mathrm{m} \frac{E/E_\mathrm{m}}{(1 + E/E_\mathrm{m})^2} \tag{2.21}$$

vorgeschlagen.

Da die Anzahl an heissen Elektronen bei kleinen Energien proportional der Primärelektronenenergie ist, erhöht sich zunächst die Ausbeute. Die Abnahme bei höheren Energien kommt dadurch zustande, dass dort der Grossteil der heissen Elektronen tief unter der Oberfläche erzeugt wird. Die Anzahl dieser Elektronen steigt zwar weiter mit der Energie an, deren mittlere freie Weglänge zwischen zwei

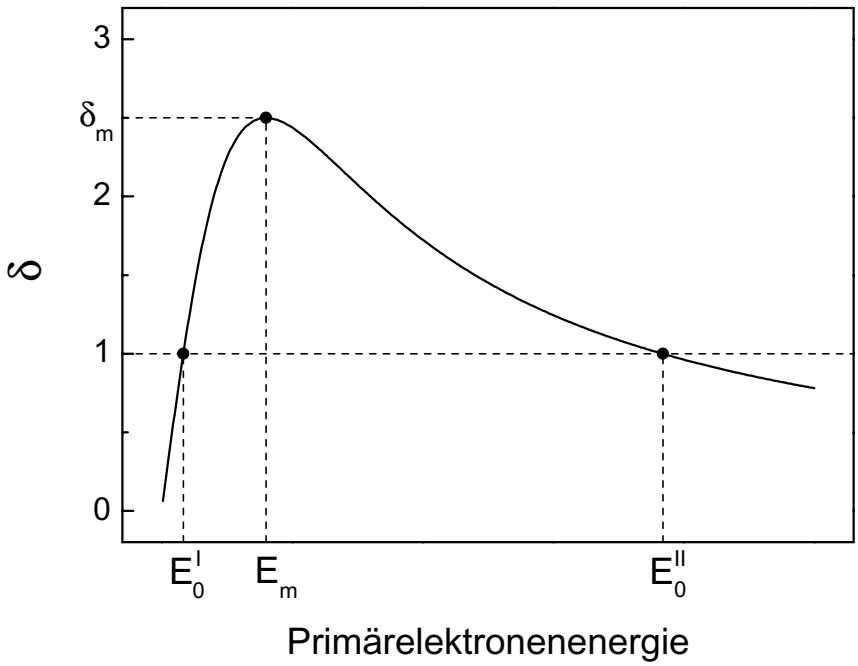

Abbildung 2.11: Typischer Verlauf der Sekundärelektronenausbeute in Abhängigkeit der Primärelektronenenergie.

inelastischen Stössen nimmt aber ab. Auf ihrem Weg zur Oberfläche verlieren sie zuviel Energie und können dann aus dem Material nicht mehr austreten. Im Gegensatz dazu, ist die Ausbeute an Elektronen bei kleinen Partikeln ($2a \leq 40$ Å) stark gegenüber makroskopischen Proben erhöht, da nahezu alle erzeugten Elektronen ohne Energieverlust austreten können [61, 62].

Bei positiv geladenen Partikeln muss die Energie der Sekundärelektronen gross genug sein, um dem attraktiven Feld des Partikels zu entkommen. Bei einem sphärischen Partikel ergibt sich das Oberflächenpotential aus dem Radius a und der Ladung Q zu:

$$\Phi = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 a}. \tag{2.22}$$

Die Sekundärelektronenausbeute ist dann durch

$$\delta = \delta_0 \cdot \int_{e\Phi}^{\infty} f_{\mathrm{SE}}(E)\ dE \tag{2.23}$$

gegeben, wobei δ_0 die Ausbeute bei einen ungeladenen Körper und $f_{\mathrm{SE}}(E)$ die Energieverteilungsfunktion der Sekundärelektronen sind. In [51] werden die ge-

messenen Energiespektren mit Hilfe einer Maxwell-Verteilung beschrieben:

$$f_{\mathrm{SE}}(E_{\mathrm{SE}}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}E_{\mathrm{SE}}^{p}} \cdot \sqrt{\frac{E_{\mathrm{SE}}}{2E_{\mathrm{SE}}^{p}}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{SE}}}{2E_{\mathrm{SE}}^{p}}}. \tag{2.24}$$

Die wahrscheinlichste Energie E_{SE}^{p} hängt nur unwesentlich von der Primärelektronenenergie ab und beträgt etwa 1,8 eV. Bei höheren Energien weicht die Verteilung allerdings von den gemessenen Energiespektren deutlich ab [51]. In [60] ist mit

$$f_{\mathrm{SE}}(E_{\mathrm{SE}}) = \frac{\frac{1}{2}E_{\mathrm{SE}}/E_{\mathrm{SE}}^{p\ 2}}{\left(1+\frac{1}{2}\left(E_{\mathrm{SE}}/E_{\mathrm{SE}}^{p}\right)^{2}\right)^{3/2}} \tag{2.25}$$

eine Energieverteilung angegeben, die die gemessenen Energiespektren sehr gut wiedergibt. Die beiden Verteilungen sind in Abbildung 2.12 graphisch dargestellt.

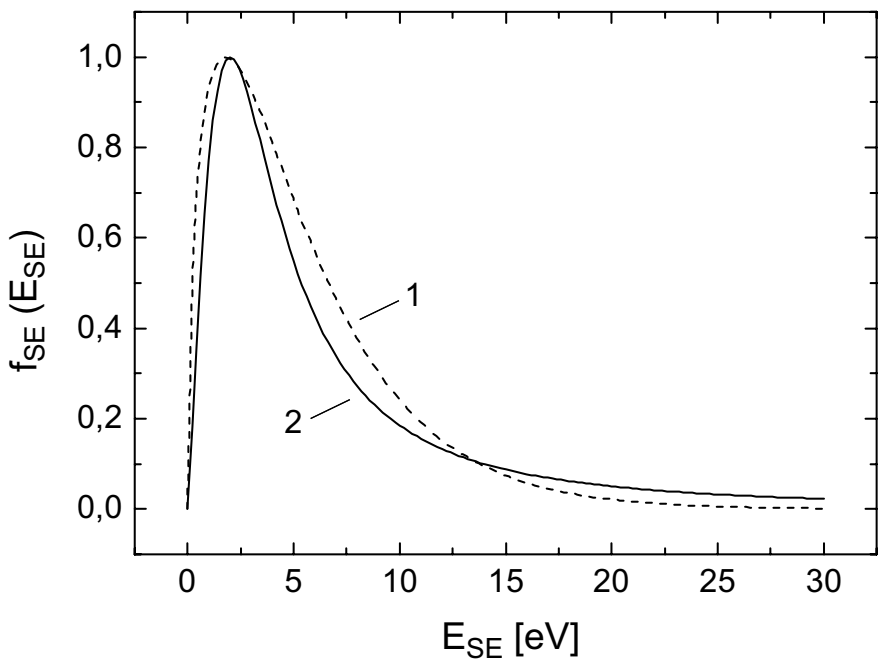

Abbildung 2.12: Theoretisches Energiespektrum der Sekundärelektronen.
Kurve 1: Maxwell-Energieverteilung mit $E_{\mathrm{SE}}^{p} = 1,8$ eV (nach Gl. 2.24).
Kurve 2: Energieverteilung nach [60] mit $E_{\mathrm{SE}}^{p} = 2$ eV (nach Gl. 2.25).

Bei der Bestimmung der totalen Sekundärelektronenausbeute σ, muss die Anzahl der inelastisch rückgestreuten Elektronen η berücksichtigt werden [63]. Die totale Ausbeute ist dann

$$\sigma(E) = \eta + \delta(E). \tag{2.26}$$

Die Anzahl der rückgestreuten Elektronen wird mit $\eta = 0,3$ als konstant angenommen [64]. Diese Überlegungen gelten für Sekundäremission durch Elektronenbeschuss. Die in dieser Arbeit beobachtete Sekundärelektronenemission wird durch die Einwirkung von Synchrotronstrahlung hervorgerufen. Diese erzeugt das Primärelektron im Inneren des Partikels, welches dann die Energie des Photons besitzt. Auf seinem Weg an die Oberfläche erzeugt es durch Energieverluste Sekundärelektronen analog den Vorstellungen bei Elektronenbeschuss. Rückgestreute Elektronen gibt es in diesem Fall nicht ($\eta = 0$).

In den hier vorgestellten Experimenten können nur Ereignisse detektiert werden, die zu einer Ladungsänderung des gespeicherten Partikels führen (siehe Abschnitt 2.3). Zur Bestimmung von σ müssen aber auch Ereignisse, die nicht zu einer Ladungsänderung führen, berücksichtigt werden. Das ist möglich, weil die Wahrscheinlichkeitsverteilung der austretenden Sekundärelektronen als Poissonverteilung bekannt ist [52]. Die Häufigkeit, dass n Sekundärelektronen bei N Ereignissen austreten, kann mit Hilfe von

$$N(n) = N\frac{\sigma^n}{n!}\mathrm{e}^{-\sigma} \tag{2.27}$$

bestimmt werden. Die totale Sekundärelektronenausbeute lässt sich dann mit

$$\sigma = \sum_{n=0}^{\infty} nN(n) \quad / \quad \sum_{n=0}^{\infty} N(n) \tag{2.28}$$

berechnen.

Im Gegensatz zu Standardmethoden mit makroskopischen Proben, kann beim hier vorgestellten Experiment der Fall $N(1)$ bei Elektronenbeschuß nicht gemessen werden, da bei der Emission von einem Elektron (hervorgerufen durch ein Primärelektron) keine Ladungsänderung stattfindet. Dagegen ist $N(0)$ messbar, da ein einwirkendes Primärelektron ohne die Emission von Sekundärelektronen zu einer messbaren Ladungsänderung $\Delta Q = -e$ führt. Bei Beschuss mit Photonen lässt sich $N(0)$ nicht messen, kann aber mit Hilfe von Gleichung 2.27 bestimmt werden.

2.5.3 Begrenzung der Aufladung

Das maximal erreichbare Oberflächenpotential $\Phi_{\max}$ eines Partikels wird zunächst durch die Photonenenergie der ionisierenden Strahlung bestimmt. Nach Gleichung 2.19 besitzen die frei werdenden Elektronen eine kinetische Energie, die der Photonenenergie $h\nu$ gemindert um die Austrittsarbeit E_b, entspricht. Wird ein Partikel mit Photonen einer festen Energie und konstantem Fluss bestrahlt, so wird es sich zunächst aufladen. Mit steigendem Oberflächenpotential sinkt die Anzahl der Elektronen, deren kinetische Energie ausreicht, um dem positiven Feld des Partikels zu entkommen. Erreicht das Oberflächenpotential einen Wert, der

der Photonenenergie entspricht, so können im Idealfall (wenn man $E_b \approx 0$ setzt) Elektronen gebildet werden, deren kinetische Energie gleich dem Oberflächenpotential ist. Diese können das Partikel dann nicht mehr verlassen. Es stellt sich, auch bei weiterer Beleuchtung, ein Zustand gleicher Ladung ein. Das erreichbare Oberflächenpotential ist somit $\Phi_{\max} \leq h\nu/e$. Wird die Photonenenergie erhöht, lädt sich das Partikel weiter auf, bis es den neuen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Damit kann im Prinzip jeder gewünschte Ladungszustand eingestellt werden.

Das Oberflächenpotential kleiner negativ geladener Körper kann durch Feldemission von Elektronen begrenzt sein [65]. Durch eine hohe Oberflächenfeldstärke

$$F = \frac{\Phi}{a} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q}{a^2} \tag{2.29}$$

wird die Austrittsarbeit an der Oberfläche herabgesetzt, so dass sogar thermische Elektronen durch die Potentialschwelle tunneln und aus dem Material austreten können. Den ersten Beobachtungen der sogenannten Feldemission [66] folgten zahlreiche theoretische Beschreibungen. Für Metalle wird der Feldemissionsstrom mit Hilfe der Fowler-Nordheim-Gleichung beschrieben [67]. Für halbleitende und dielektrische Materialien ist der Emissionsstrom durch die vereinfachte Fowler-Nordheim-Gleichung

$$I = A \cdot \mathrm{e}^{-B/F} \tag{2.30}$$

gegeben [68]. A und B sind dabei Materialkonstanten. Die kritische Feldstärke für Metalle liegt bei einigen 10^{10} V m^{-1}. Bei nichtleitenden und dielektrischen Materialien durchdringt das elektrische Feld den Körper. Dabei wird die Potentialschwelle weiter verringert, so dass die Feldemission schon bei geringeren Feldstärken einsetzen kann. Messungen an Nanodiamant-Filmen und Kohlenstoffnanopartikeln ergaben Schwellen für die Elektronen-Feldemission von etwa $2 \cdot 10^6$ V m^{-1} [69] bzw. etwa $1 - 3 \cdot 10^6$ V m^{-1} [70]. Experimente an negativ geladenen, gespeicherten Glas-Mikropartikeln lieferten einen Schwellwert von ca. $2 \cdot 10^8$ V m^{-1} für die Feldemission von Elektronen [71].

Bei positiv geladenen Körpen kann das Oberflächenpotential ähnlich der Feldemission von Elektronen durch Emission von Ionen beschränkt werden [60]. Die Oberflächenatome können durch die Oberflächenfeldstärke F ionisiert werden, indem sie Elektronen durch Tunneln ins Material verlieren. Die entstandenen positiven Ionen werden von der positiven Materialoberfläche abgestossen und verursachen einen negativen Strom, der das Partikel entlädt. Die erforderliche Feldstärke für metallische Körper ($F \approx 10^{10}$ V m^{-1}) kann allerdings nur bei sehr kleinen Partikeln erreicht werden, da die durch die Felder verursachte Zugspannung mit der Zerreissfestigkeit vergleichbar ist und grössere Partikel deshalb fragmentieren [72]. Für dielektrische Körper kann die Schwelle dagegen ebenfalls herabgesetzt sein.

Das Oberflächenpotential kleiner dielektrischer Körper ist nach [73] durch den rein elektrischen Durchschlag begrenzt. Oberhalb eines kritischen Wertes für das

elektrische Feld setzen Leitungsvorgänge ein, obwohl diese Materialen Isolatoren sind. Die Leitfähigkeit wird durch Lawinen von Elektronen verursacht, die vom Valenzband ins Leitungsband durch Feldemission emittiert wurden und durch die Feldstärke Stossprozesse mit anderen Elektronen und dem Gitter erleiden [74]. Man vermutet, dass diese Elektronen aus dem Material austreten oder neutrale Oberflächenatome ionisieren können, die dann wiederum von der Oberfläche abgestossen werden und zur Entladung des Partikels beitragen. Somit sollte sowohl bei negativ als auch bei positiv geladenen Körpern eine Entladung stattfinden, die das Oberflächenpotential begrenzt. Für das Partikelmaterial SiO_2 sind elektrische Festigkeiten von $4 - 7 \cdot 10^8$ V m^{-1} tabelliert [74].

Kapitel 3

Aufbau des Experiments

Experimentieranordnung

In diesem Kapitel werden die Hauptbestandteile des Experiments vorgestellt. Abbildung 3.1 zeigt ein schematisches Bild der Experimentieranordnung. Mit-

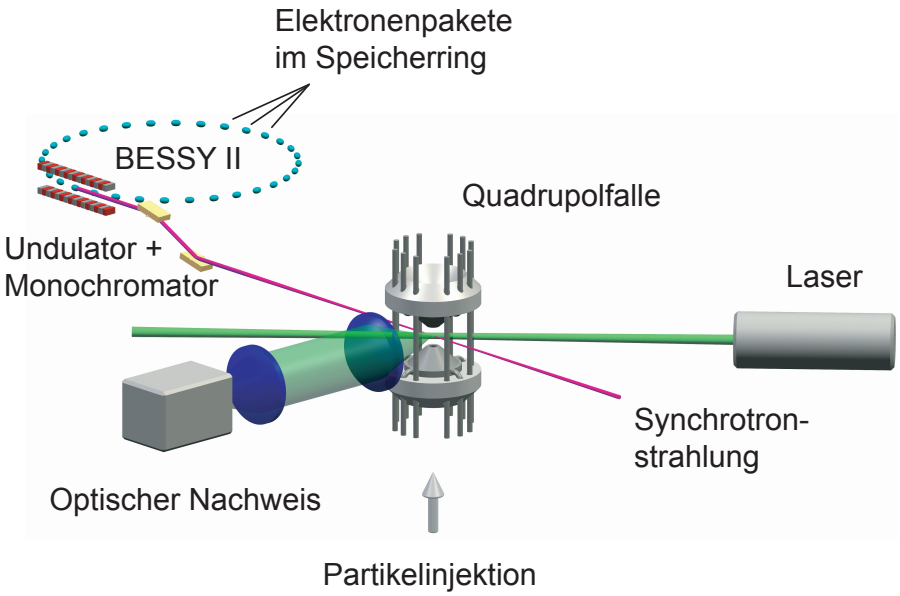

Abbildung 3.1: Schema der Experimentieranordnung.

telpunkt des Experiments ist der Quadrupolspeicher, der sich in einem Ultrahochvakuumrezipient befindet. Die Partikel werden von unten in die Falle injiziert und mit einem Laser beleuchtet. Mit Hilfe des optischen Nachweises werden die Bewegungsfrequenzen der gespeicherten Partikel gemessen und daraus das

Verhältnis von Ladung zu Masse (Q/M) ermittelt. Die Aufladungsexperimente mit monochromatischer Synchrotronstrahlung fanden an Undulatorstrahlrohren am Speicherring BESSY II statt. Die Apparatur ist kompakt und mobil, so dass auch Experimente an anderen Speicherringen oder an einem Freie-Elektronen-Laser (FEL) durchgeführt werden können. Die wichtigsten Komponenten werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.1 Der Quadrupolspeicher

Das Herzstück des experimentellen Aufbaus ist der dreidimensionale Quadrupolspeicher in Abbildung 3.2. Der Speicher besteht aus 2 Deckelelektroden und einer

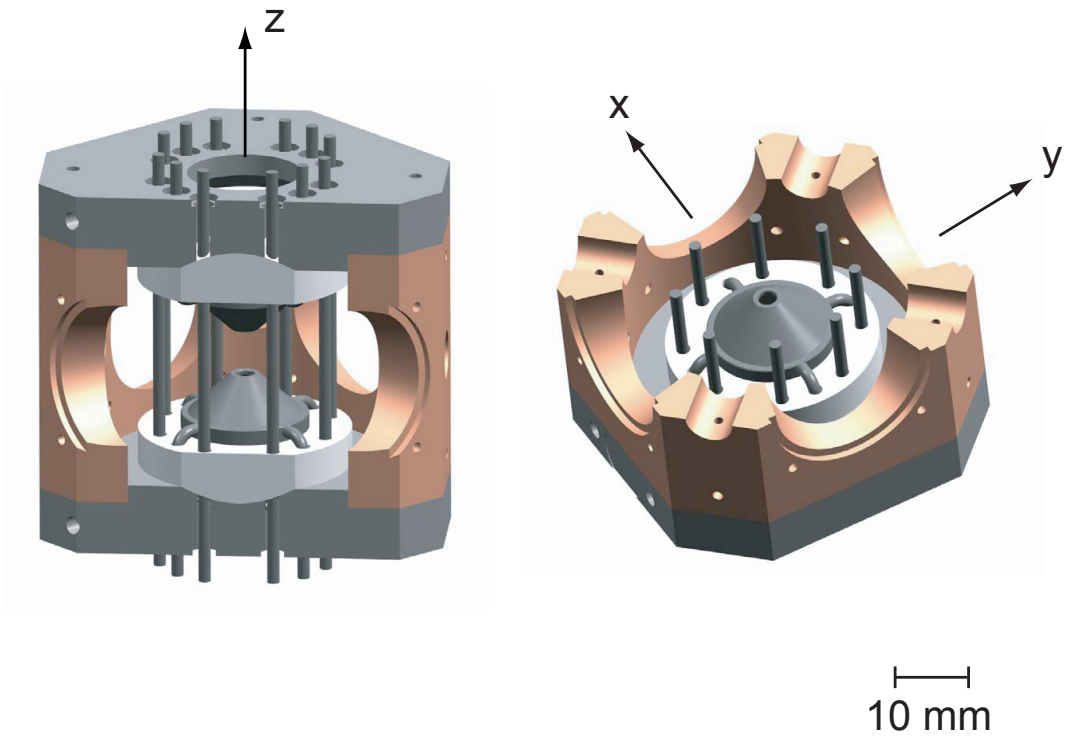

Abbildung 3.2: Vertikale und horizontale Schnittdarstellung des Quadrupolspeichers. Der Schnitt im linken Bild liegt parallel zur z-Achse. Man sieht die beiden Deckelelektroden und die ringförmige Anordnung der Stangen. Im rechten Bild erfolgt der Schnitt in der x-y-Ebene, senkrecht zur z-Achse.

ringförmigen Anordnung von 8 Stangen, welche die klassische Ringelektrode einer Paulfalle ersetzen [75]. Die konischen Deckelelektroden besitzen eine zentrische

Bohrung von 2,6 mm. Der kürzeste Abstand zwischen den beiden Elektroden beträgt 6,6 mm. Beide Elektroden sind aus Kupfer. Die Stangen sind aus Edelstahl und haben jeweils einen Durchmesser von 1,7 mm. Die Ringanordnung der Stangen hat einen Durchmesser von 25 mm. Die Speichergeometrie ist rotationssymetrisch bezüglich der z-Achse. Alle Elektroden sind durch Marcor und Degussit elektrisch voneinander isoliert. Die Elektroden befinden sich in einem achteckigen Kupferkörper. Auf den Hauptachsen und den 45°-Achsen befinden sich Bohrungen, die ein hohes Maß an Flexibilität für Manipulation und Diagnostik der gespeicherten Partikel ermöglichen. Der Nachweislaser, Detektion und der Synchrotronstrahl befinden sich in der x-y-Ebene ($\hat{=}\, r$-Ebene). Alle Metallteile innerhalb des Kupferkörpers sind mit Graphit geschwärzt um den Streulichtuntergrund zu minimieren. Der Einschuss der Partikel erfolgt von unten durch die Bohrung der Deckelelektrode. Unterhalb des Speichers ist ein Miniaturlautsprecher in einem Kunststoffgehäuse angebracht, der als Partikelreservoir und Injektor dient. Der Abstand zwischen Lautsprechermembran und Speichermitte beträgt 43 mm. Durch kurzzeitiges Anlegen einer Wechselspannung von ca. 2 kHz mit einer Amplitude von einigen Volt wird die Membran erregt. Die Teilchen werden aufgewirbelt und gelangen auf diese Weise in den Speicher. Während des Einfangprozesses wird der Kammerdruck auf ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erhöht. Dadurch werden die nach oben fliegenden Teilchen zusätzlich abgebremst und die Einfangeffizienz erhöht sich.

Die elektrische Versorgung des Speichers erfolgt wie in [29, 76]. An den miteinander verbundenen Deckelelektroden wird die Wechselspannung $2V_0 \cos(\Omega t)$ angelegt. Je nach Ladungszustand des Teilchens reichen die Werte für $2V_0$ von 150 V bis 1500 V und für $\Omega/2\pi$ von 600 Hz bis 9 kHz. Je zwei Stangen sind miteinander verbunden, dadurch entstehen vier Quadranten. Durch Anlegen von symmetrischen Gleichspannungen an die Quadranten kann das gespeicherte Partikel in x- und y-Richtung verschoben werden.

Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung des verwendeten Speichers wird in [29] gegeben.

3.2 Das Vakuumsystem

Die hier vorgestellten Experimente finden im Ultrahochvakuum (UHV) statt. Die Experimentierkammer ist eine Kugelkammer mit sechs DN160CF, acht DN63CF und zwölf DN40CF Flanschen (siehe Abbildung 3.3). Sie wurde in der Feinmechanikwerkstatt des Fachbereichs Physik der Universität Osnabrück gefertigt. Der Abstand zwischen den Dichtflächen zweier gegenüberliegender CF160 Flansche beträgt 310 mm. Alle verwendeten Pumpen und Messgeräte sind von der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH [77]. Die Kammer wird von einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe TMU 400M mit einem Saugvermögen von $S(\mathrm{N}_2) = 400$ l/s evakuiert. Die Pumpe kann mit einem pneumatischen Plattenventil von der Kam-

mer getrennt werden. Während der Experimente liegt der Druck typischerweise zwischen 10^{-7} mbar und 10^{-9} mbar. Als Vorpumpe dient eine ölfreie dreistufige Membranpumpe mit einem erreichbarem Enddruck von 1,5 mbar. Zwischen Vorpumpe und Turbomolekularpumpe befindet sich zusätzlich eine kleine Turbomolekularpumpe TPD 011 als Verdichterstufe. Die Kammer wird bis zum Enddruck der Membranpumpe bei geschlossenem Plattenventil über einen Bypass angepumpt. Dies verhindert, dass aufgewirbelte Staubteilchen in die Turbomole-

Abbildung 3.3: Kugelsymmetrischer UHV-Rezipient mit sechs DN160CF, acht DN63CF und zwölf DN40CF Flanschen. Der Abstand von den DN160CF Flanschen zur Kammermitte beträgt 155 mm.

kularpumpen gelangen können. Die Druckmessung erfolgt mit einem kombiniertem Pirani/Kaltkathodensensor PKR261 mit einem Messbereich von 1000 mbar bis $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Für Drücke $< 5 \cdot 10^{-9}$ mbar wird ein Sensor vom Typ IKR270 verwendet. Zusätzlich kann die Zusammensetzung des Restgases mit einem Massenspektrometer analysiert werden. Die Überwachung des Vordruckbereichs geschieht mit einem Piranimesskopf TPR261.

Über ein Feindosierventil können verschiedene Gase in die Kammer eingeleitet werden. Der Teilcheneinfang und das Dämpfen der Bewegungsamplitude erfolgen

mit Helium. Zur Energiekalibrierung des Monochromators werden Gase verwendet, die im gewünschten Energiebereich Absorptionseigenschaften besitzen. Die durch die Synchrotronstrahlung erzeugten Ionen bzw. Elektronen können mit den MCP-Detektoren nachgewiesen werden.

3.3 Das Gestell

Der Vakuumrezipient und die Komponenten des optischen Nachweises sind auf dem Apparaturgestell montiert, welches auf drei pneumatischen Füßen ruht. Mit Hilfe von Druckluft kann das Gestell angehoben und verschoben werden. Ein Fuß besitzt einen x-y-Verschiebetisch und der andere einen Tisch mit eindimensionaler Verschiebemöglichkeit. Der dritte Fuß kann frei auf der Unterlage gleiten und folgt somit den Bewegungen der anderen Füße. Jeder Fuß besitzt zudem

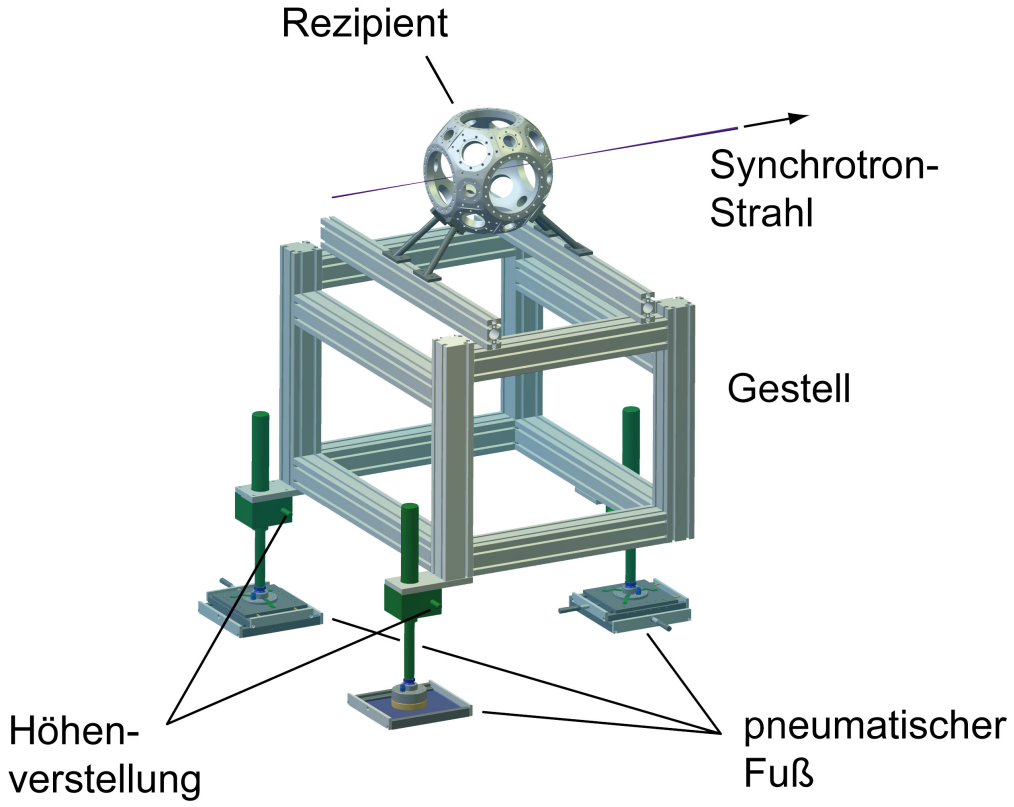

Abbildung 3.4: Apparaturgestell mit Vakuumrezipient. Das Gestell ruht auf drei pneumatischen Füßen mit deren Hilfe das Gestell im Mikrometerbereich verschoben und justiert werden kann. An jedem Fuß kann die Höhe auf Mikrometer genau verstellt werden.

eine Höhenverstellung, mit deren Hilfe die Fallenmitte auf die Strahlhöhe des

jeweiligen Strahlrohres justiert werden kann. Mit den Verschiebetischen und der Höhenverstellung lassen sich Bewegungen im μm-Bereich realisieren. Auf diese Weise lässt sich das gespeicherte Partikel horizontal und vertikal zum Synchrotronstrahl verschieben und justieren. Bei gleichzeitiger Aufnahme des Ladungszustandes kann das Strahlprofil des Synchrotronstrahls ausgemessen werden (siehe Kap. 4.5).

3.4 Der optische Nachweis

Der Nachweis der gespeicherten Partikel und die Bestimmung der Bewegungsfrequenz erfolgt durch vom Partikel gestreutes Laserlicht. Als Nachweislaser dient ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm und einer Leistung von $P = 40$ mW. Der Laser wird durch Fenster in die Vakuumkammer ein- und ausgekoppelt. Das vom Teilchen gestreute Licht wird in 45° Vorwärtsrichtung detektiert. Der Aufbau des optischen Nachweises ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Eine am Kupferkörper der Falle befestigte Plankonvexlinse $f_3 = 25$ mm sammelt das vom Teilchen gestreute Licht. Die Lin-

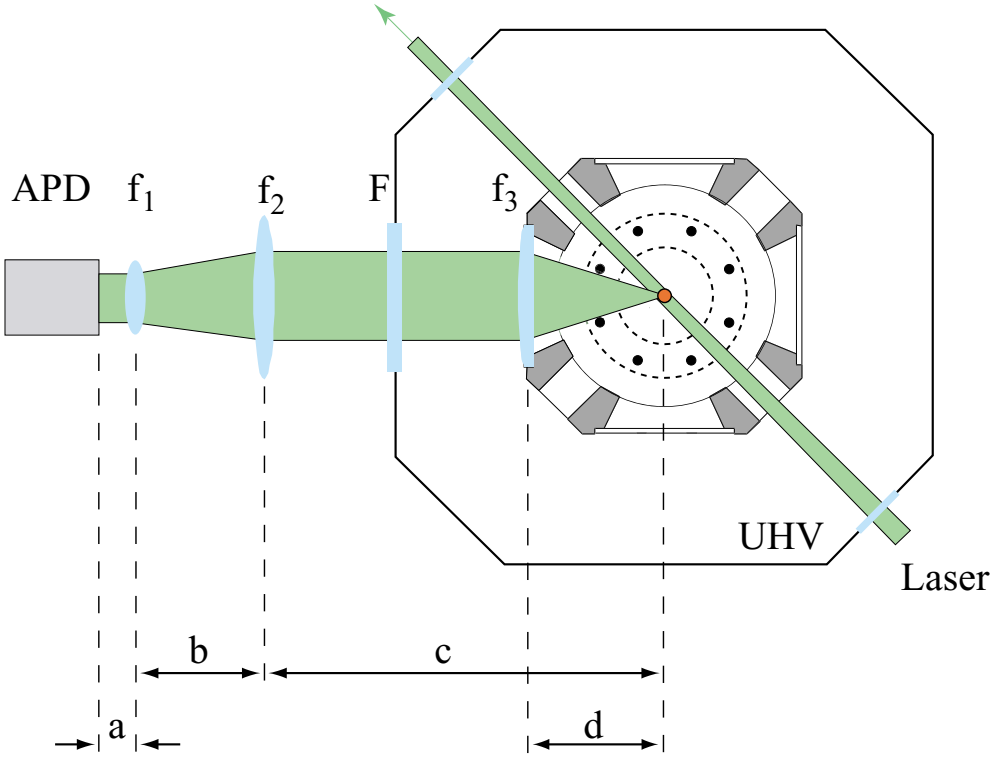

Abbildung 3.5: Schema des optischen Nachweises. Am Fallengehäuse ist eine Plankonvexlinse f_3 mit einer Brennweite von 25 mm angebracht. Das Streulicht des Teilchens wird in 45° Vorwärtsrichtung gesammelt und auf den Detektor abgebildet.

se erfasst einen Raumwinkel von 0,6 sr. Ein Flansch mit einem Quarzfenster F erlaubt die Detektion ausserhalb der Vakuumkammer. Mit zwei weiteren Linsen

Linse	Brennweite [mm]	Abstände	Länge [mm]
f_1	16	a	16
f_2	75	b	30
f_3	25	c	270
		d	24

Tabelle 3.1: Brennweiten und Abstände des Streulichtnachweises aus Abb. 3.5.

wird das gestreute Licht auf eine Avalanche-Photodiode (APD) C5460-01 der Firma Hamamatsu [78] abgebildet. Während des Einfangprozesses der Teilchen wird die APD durch eine CCD-Videokamera ersetzt und deren Bild auf einem Monitor verfolgt. Auf diese Weise lassen sich die Trajektorien der Teilchenbewegung beobachten. Die Brennweiten der einzelnen Linsen und deren Abstände sind in Tabelle 3.1 angegeben. Die aktive Fläche der APD hat einen Durchmesser von 3 mm und der spektrale Empfindlichkeitsbereich erstreckt sich von 400 nm bis 1000 nm. Der Detektionsbereich liegt zwischen 5 pW und 60 nW Lichtleistung. Bei geeigneter Beleuchtungsintensität lassen sich mit diesem Aufbau Partikel mit einem Radius von $a \geq 40$ nm nachweisen [76].

3.5 Messdatenerfassung und Auswertung

Das am APD-Ausgang anliegende Spannungssignal wird mit dem Datenerfassungssystem ADwin Gold [79] digitalisiert. Der Analogeingang des A/D-Konverters kann Signale im Bereich von ± 10 V verarbeiten. Die Anzahl der Abtastpunkte N für diesen Bereich kann frei gewählt werden. Für die anschliessende schnelle Fouriertransformation (FFT) muss die Anzahl allerdings gleich 2^{n} betragen. Die digitalisierten Daten werden mit einem LabVIEW-Programm [80] (siehe Anhang A) weiterverarbeitet. Mit diesem Programm kann die Messzeit pro Abtastpunkt t_{sampl}, also die Abtastfrequenz $f_{\mathrm{sampl}} = t_{\mathrm{sampl}}^{-1}$ variiert werden. Damit variiert auch die Messzeit für den kompletten Datensatz $T_{\mathrm{sampl}} = N/f_{\mathrm{sampl}}$ sowie die maximale detektierbare Bewegungsfrequenz $\omega_{\mathrm{max}} = \frac{1}{2} f_{\mathrm{sampl}}$, die sogenannte Nyquistfrequenz. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick für typische Einstellungen die für die Experimente verwendet wurden. Die Wahl der Messzeit richtet sich nach der Art des Experiments. Bei langsamer Aufladung des Teilchens, z.B. bei der Massebestimmung empfiehlt sich eine lange Messzeit je Abtastpunkt. Dies führt zu einer hohen Genauigkeit der gemessenen Bewegungsfrequenz und des daraus zu bestimmenden Q/M-Verhältnisses, da die Auflösung der Fouriertransformation proportional zur Größe des Datensatzes (also der Messzeit) ist. Für diese Messungen wurde in der Regel 250 μs pro Abtastpunkt gewählt. Erfolgen jedoch

N	t_{sampl} [μs]	f_{sampl} [kHz]	T_{sampl} [s]	ω_{max} [kHz]
2^{15}	25	40	0,8192	20
2^{15}	100	10	3,2768	5
2^{15}	250	4	8,192	2

Tabelle 3.2: Anzahl der Abtastpunkte, Messzeiten für Abtastpunkte und komplette Datensätze und Nyquistfrequenzen für die in den vorgestellten Experimente benutzten Einstellungen.

bei schnellen Aufladungsprozessen mehrere Änderungen der Bewegungsfrequenzen innerhalb der Messzeit eines Datensatzes, so kann die Bewegungsfrequenz des Teilchens durch die FFT nicht mehr exakt bestimmt werden. In diesem Fall muss die Messzeit entsprechend verkürzt werden.
Das Messprogramm erlaubt ausserdem die Ansteuerung von Undulatoren und Monochromatoren am Elektronenspeicherring BESSY II. Beim Scannen des Monochromators wird automatisch für jeden Messwert der Bewegungsfrequenz die Photonenenergie sowie der zugehörige Ringstrom und der Strom des Refokussierspiegels mitprotokolliert. Die Auswertung und Darstellung der Daten erfolgte mit ORIGIN 7.0 [81].

3.6 Die MCP-Detektoren

Für den Nachweis von einzelnen Elektronen, Ionen und VUV-Photonen wurden Vielkanalplatten-Detektoren verwendet. Diese Detektoren bestehen im wesentlichen aus drei aufeinander liegenden Vielkanalplatten (Multi-Channelplate, MCP), die mit vakuumfesten Kunstoffteilen auf dem Flansch aufgebaut sind (Abb. 3.6). Die MCPs haben einen Durchmesser von 34 mm und eine Dicke von ca. 0,5 mm.

Spannung am MCP 1	Spannung am MCP 3	Spannung am Gitter	Nachweis von
+500 V	+3500 V	0 V	Elektronen
−2800 V	0 V	0 V	Ionen
−2800 V	0 V	$eU_{\text{Gitter}} \geq h\nu$	Photonen

Tabelle 3.3: Beschaltungsmöglichkeiten der MCPs, des Gitters und daraus resultierende Empfindlichkeit des Detektors für Elektronen, Ionen oder Photonen.

Die aktive Fläche reduziert sich durch den Aufbau auf einen Durchmesser von etwa 30 mm. Die Platten besitzen eine Vielzahl von Mikrokanälen mit einem Durchmesser von 10 μm. Trifft ein Elektron, Ion oder hochenergetisches Photon

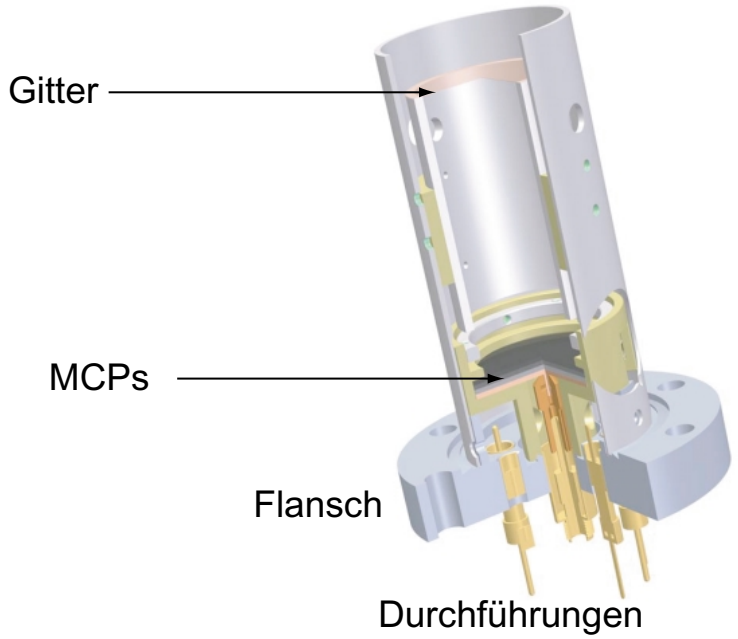

Abbildung 3.6: Schnittdarstellung durch einen MCP-Detektor. Die drei aufeinander liegenden MCPs sind in Kunstoffteilen auf einem DN40CF Flansch montiert. Die Kontaktierung erfolgt am MCP 1 und MCP 3 über die elektrischen Durchführungen. An das Gitter kann zusätzlich eine Spannung angelegt werden, um entsprechend geladene Teilchen vom Detektor fernzuhalten.

auf das erste MCP (MCP 1), so wird eine Stoßlawine erzeugt, die durch das zweite und dritte MCP (MCP 2 bzw. MCP 3) noch weiter verstärkt wird. Die Stromverstärkung pro MCP beträgt etwa 10^4. Um zu verhindern, dass das nachzuweisende Primärteilchen ungehindert durch die MCPs hindurchfliegen kann, sind die Mikrokanäle 8° gegen die Oberflächennormale geneigt. Zusätzlich sind die Neigungen 180° gegen die des darüberliegenden MCPs verdreht. Die Elektronenlawine wird am MCP 3 kapazitiv (C) ausgekoppelt und erzeugt an einem Widerstand R einen negativen Spannungspuls von ca. $10 - 30$ mV und ca. 2 ns Länge. Der ausgekoppelte Spannungspuls wird vorverstärkt, mit einem Diskriminator (Constant Fraction Discriminator, CFD) in einen Normpuls (NIM-Puls) umgewandelt und mit einer Zählerkarte aufgenommen. Die Dunkelzählrate der Anordnung im Arbeitsbereich ist ca. $5 - 30$ s^{-1}. Ungefähr 100 mm vor dem ersten MCP befindet sich ein Gitter, an das eine Spannung anglegt werden kann. Das Nachweisprinzip der MCP-Detektoren ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Durch unterschiedliche Beschaltungsweise kann ein MCP-Detektor für Elektronen, (positive) Ionen oder ausschliesslich für hochenergetische Photonen sensitiv sein. Legt man an das MCP 1 eine Spannung von + 500 V und an das MCP 3 eine Spannung von +3500 V an, so werden freie Elektronen zum MCP 1 beschleunigt

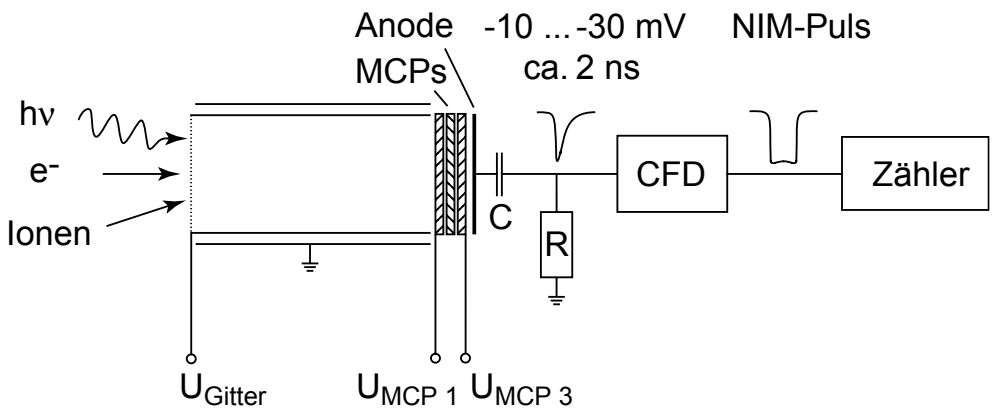

Abbildung 3.7: Schematische Funktionsweise der MCP-Detektoren.

und erzeugen dort eine Ladungslawine. Diese wird aufgrund der höheren positiven Spannung zum MCP 3 beschleunigt und verstärkt. Positive Ionen werden durch die positive Spannung am MCP 1 abgebremst und somit nicht nachgewiesen. Auf diese Weise erhält man einen Elektronendetektor (Fall 1 in Tabelle 3.3). Mit $U_{\mathrm{MCP\,1}} = -2800$ V (typischer Wert für Arbeitsbereich der MCPs) und $U_{\mathrm{MCP\,3}} = 0$ V ist der Detektor für Ionen sensitiv. Durch die hohe negative Spannung werden Elektronen vom MCP 1 fern gehalten, postive Ionen dagegen zum MCP 1 beschleunigt. Die entstehende Elektronenlawine wird von der negativen Spannung zum MCP 3 beschleunigt und verstärkt (Fall 2). Legt man zusätzlich an das Gitter eine Spannung $eU_{\mathrm{Gitter}} \geq h\nu$ so verhindert man, dass die von den Photonen erzeugten Ionen zum MCP 1 gelangen und nachgewiesen werden können. Auf diese Weise erhält man einen reinen Photonendetektor für kurzwellige Vakuum-UV- bzw. weiche Röntgenstrahlung.

Kapitel 4

Messungen zur Charakterisierung der Apparatur

In diesem Kapitel werden die verwendeten Partikel und typische Testmessungen vorgestellt. Zunächst müssen die aus der Streulichtmessung ermittelten Frequenzen den Eigenschwingungen des Partikels zugeordnet werden. Desweiteren wird die Genauigkeit der Messmethode diskutiert. Die Bestimmung von Ladung und Masse wird für ein Partikel exemplarisch vorgestellt. Ausserdem wird die Justierung der Falle zur Synchrotronstrahlung erläutert. Abschliessend wird die Kalibration von Photonenenergie und Photonenfluss der Synchrotronstrahlung beschrieben.

4.1 Verwendete Partikel

Die Messungen wurden mit Silikatkugeln (Monospher 500) der Firma MERCK durchgeführt [82]. Der Durchmesser wird mit $2a = 500 \pm 50$ nm angegeben.

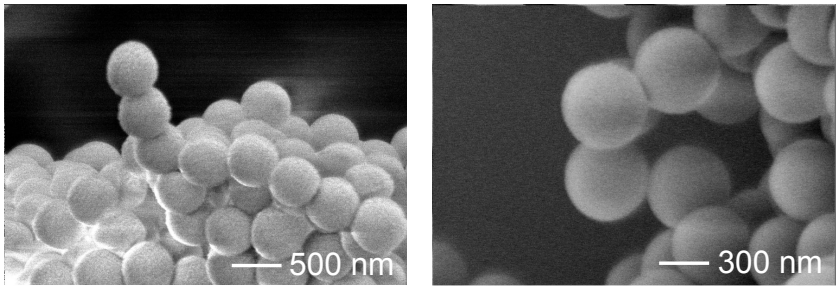

Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen der Silikatkugeln in verschiedenen Vergrösserungen. Die Partikel sind mit ca. 50 nm Gold bedampft.

Eigenschaften der Partikel	Angabe
Durchmesser	500 ± 50 nm
Porosität:	
Hg	keine Poren
He	Porendurchmesser 0,4 nm
Kristallstruktur	Röntgenamorph
Feststoffdichte	$2,0 \pm 0,1$ g cm^{-3}
Schmelzpunkt	> 2000 K
Oberfläche	Hydrophil
Glühverlust (1300 K)	8 %
Spurenverunreinigungen	< 1 ppm Schwermetalle

Tabelle 4.1: Herstellerangaben zu den wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten SiO_2-Partikel.

Die wichtigsten Angaben des Herstellers sind dem Datenblatt entnommen und in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Die Partikel wurden 24 Stunden bei ca. 200° C ausgeheizt und bis zum Befüllen der Quelle in einem Exikator aufbewahrt. Durch das Ausheizen verlieren die Partikel ca. 8 % ihrer Masse [29]. Dabei handelt es sich vermutlich um auf der Oberfläche physisorbiertes Wasser. Die Verwendung von ausgeheizten Partikeln erhöht die Wahrscheinlichkeit für das Einfangen von einzelnen Kugeln, während Agglomerate aus mehreren Kugeln praktisch nicht mehr gefangen werden.

Nach Herstellerangaben sind die Teilchen monodispers mit einer Durchmesservariation von 10 %. Dieses wurde anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) überprüft. Dabei wurde durch Ausmessen der Partikel eine Grössenverteilung von 498 ± 36 nm (2σ) ermittelt [29]. Mit der Unsicherheit der Dichte erhält man eine Variation in der Masse von 30 %, die Masse einer einzelnen Kugel liegt im Bereich von $0,9 \cdot 10^{-16}$ kg bis $1,7 \cdot 10^{-16}$ kg. Die Masse eines Partikels mit einem Durchmesser von 500 nm und einer Dichte von 2,0 g cm^{-3} ist $M = 1,31 \cdot 10^{-16}$ kg $= 131$ fg.

4.2 Streulichtsignal und Frequenzanalyse eines gespeicherten Teilchens

Die gespeicherten Partikel werden mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen optischen Nachweis kontrolliert und charakterisiert. Das Partikel wird mit dem Nachweislaser mit einer Leistung von etwa 40 mW beleuchtet und das gestreute Licht wird auf die APD abgebildet. Das Spannungssignal am Ausgang der APD wird mit dem A/D-Konverter als Datensatz von $2^{15} = 32768$ Punkten aufgezeichnet. Die Abbildung 4.2 zeigt einen Ausschnitt von 100 ms aus einem

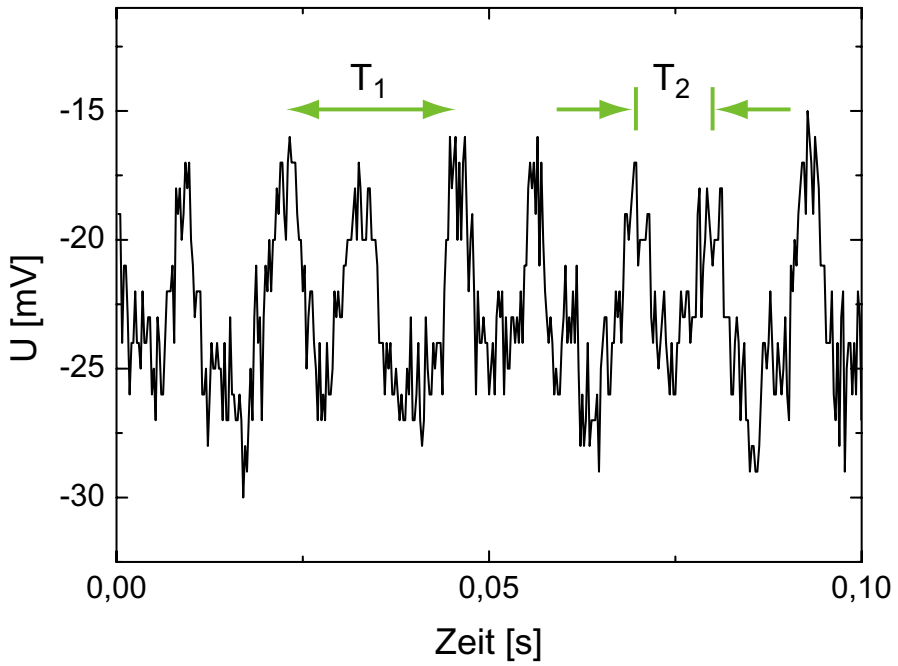

Abbildung 4.2: Streulichtsignal eines gespeicherten Teilchens. Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt von 100 ms aus einem Datensatz von 8,2 s. Das Signal ist mit den Periodendauern $T_1 = 0,0235$ s und $T_2 = 0,0117$ s moduliert.

Datensatz mit einer Messzeit von 250 μs pro Punkt. Man sieht eine deutliche Modulation des Spannungssignals mit verschiedenen Frequenzen. Es lassen sich zwei Schwingungsdauern T_1 und T_2 identifizieren und ablesen. Für $T_1 = 0,0235$ s ergibt sich eine Frequenz $T_1^{-1} = 42,55$ Hz und für $T_2 = 0,0117$ s erhält man $T_2^{-1} = 85,47$ Hz. Die maximale Signalhöhe des Streulichtsignales beträgt ca. -27 mV. Mit dem Verstärkungsfaktor des Detektors von $1,09 \cdot 10^7$ V/W [76] entspricht das einer Streulichtleistung von $P_S = 2,5$ nW. Das Streulichtsignal in Abbildung 4.2 stammt demnach von einem Einzelteilchen (siehe Kap. 2.2.1).

Die mit dem Messprogramm durchgeführte FFT des kompletten Datensatzes ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Das Spektrum enthält zwei Frequenzen $f_1 = 42,73$ Hz und $f_2 = 85,45$ Hz, die den Periodendauern T_1 und T_2 aus Abbildung 4.2 zugeordnet werden können. Die Modulation des Streulichts erfolgt aufgrund der Teilchenbewegung in der Falle durch das Gaußsche Strahlprofil des Nachweislasers. Die Frequenz f_1 entspricht der radialen Komponente $\omega_r/2\pi$ der Teilchenbahn und die Frequenz $f_2 = 2 \cdot f_1$ der polaren Komponente $\omega_z/2\pi$.

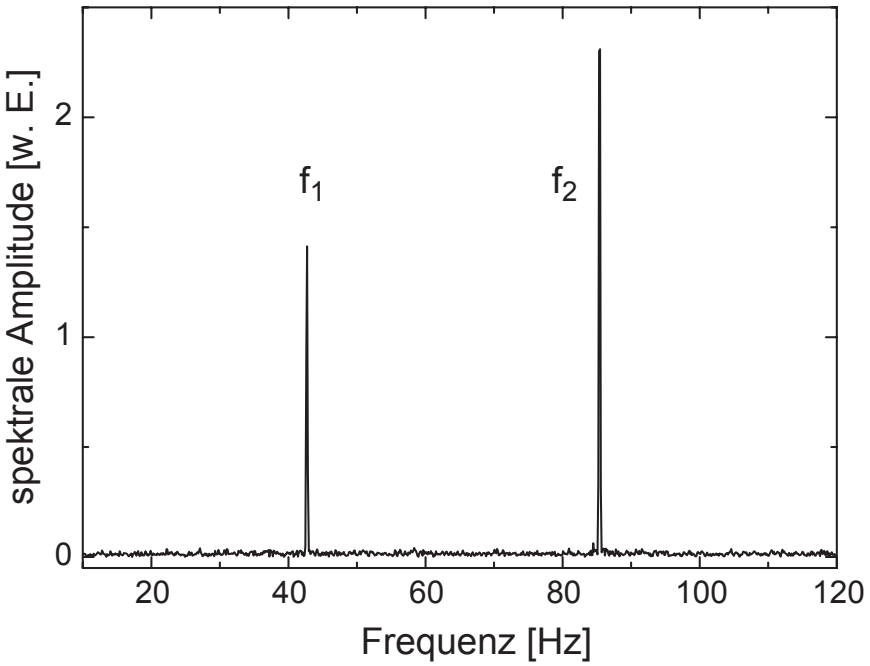

Abbildung 4.3: Fouriertransformation des Streulichtsignals aus Abbildung 4.2. Die Frequenzen f_1 und f_2 entsprechen den Periodendauern T_1 und T_2 und sind die radialen und polaren Bewegungskomponenten der Teilchenbahn.

4.3 Genauigkeit der Messmethode

In diesem Abschnitt wird die Genauigkeit der Messmethode diskutiert und die Fehler für die Ladungs- und Massebestimmung abgeschätzt.
Das Q/M- Verhältnis eines Partikels wird mit Gleichung 2.7 bzw. 2.8 ermittelt. In diese Gleichungen gehen die Fallenfrequenz Ω und die angelegte Hochspannungsamplitude $2V_0$ als bekannte Grössen und die Bewegungsfrequenzen ω_r und ω_z des Teilchens als Messgrössen ein. Die Fehler dieser Messgrössen bestimmen den Fehler bei der Bestimmung von Ladung Q und Masse M.
Die Fallenfrequenz $\Omega = 2\pi f_{\mathrm{HF}}$ wird von einem quartzstabilisierten Funktionsgenerator HAMEG 8103 erzeugt. f_{HF} wird vom Messprogramm direkt am Generator abgefragt und in das Datenfile gespeichert. Die Frequenzgenauigkeit wird mit $0,5 \cdot 10^{-6} \cdot f_{\mathrm{HF}} + 30\ \mu$Hz angegeben. Die relative Genauigkeit der Fallenfrequenz ist demnach $\Delta f_{\mathrm{HF}}/f_{\mathrm{HF}} = 0,5 \cdot 10^{-6} + (30\,\mu\mathrm{Hz}/f_{\mathrm{HF}})$. Für den in den Experimenten verwendeten Frequenzbereich ergibt sich ein Fehler von $\Delta f_{\mathrm{HF}}/f_{\mathrm{HF}} = 5 \cdot 10^{-7}$. Die Hochspanungsamplitude wird durch Verstärkung des Ausgangssignals des Funktionsgenerators erzeugt. Mit Hilfe eines Spannungsteilers wird eine Monitorspannung abgegriffen und mit einem 6,5 stelligen Multimeter KEITHLEY 2000 für jeden Messwert ω_r bzw. ω_z gemessen und abgespeichert. Auf diese Weise fallen mögliche Schwankungen der Bewegungsfrequenzen, die durch Schwankungen

der Hochspannung hervorgerufen werden können, bei der Berechnung von Q/M heraus. Der Fehler der Spannungsmessung wird mit ± (0,05 % vom Messwert + 0,03 % vom Messbereich) angegeben. Für typische Werte der Monitorspannung von 0,1 V bis 1 V bei einem Messbereich von 1,000000 V erhält man einen relativen Fehler in der Einzelmessung von ca. 10^{-3}. Dies ist dann auch die Ungenauigkeit der Q/M-Bestimmung in der Einzelmessung. In der Langzeitmessung erhöht sich die Genauigkeit der Spannungsmessung aufgrund der Statistik auf $1,8 \cdot 10^{-5}$.
Die Genauigkeit der Messung der Bewegungsfrequenz hängt von der Peakerkennung und der Messzeit T_{sampl} ab. Die Genauigkeit der Peakerkennung wird bestimmt von der Linienform der Apodisationsfunktion der FFT und vom Signal-Rausch-Verhältnis des Frequenzpeaks. Die relative Genauigkeit ist $5,8 \cdot 10^{-5}$. Eine ausführliche Darstellung zur FFT wird in [76] gegeben.
Die Auflösung der Bewegungsfrequenzmessung wird von der Messzeit T_{sampl} dominiert. Der minimal detektierbare Frequenzunterschied ergibt sich zu $\Delta\omega/2\pi = 1/T_{\text{sampl}}$. Tabelle 4.2 zeigt die Auflösung der Frequenzmessung in Abhängigkeit der Messzeit. Die maximal erreichbare Auflösung ist in allen drei Fällen $\Delta\omega/\omega_{\text{max}} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, es ist aber zu erkennen, dass für ein gegebenes ω die Auflösung $\Delta\omega/\omega$ mit steigender Messzeit zunimmt.

Messzeit pro Abtastpunkt	T_{sampl} [s]	$\omega_{\text{max}}/2\pi$ [kHz]	$\Delta\omega/2\pi$ [Hz]
25 μs	0,8192	20	1,22
100 μs	3,2768	5	0,305
250 μs	8,192	2	0,122

Tabelle 4.2: Abhängigkeit der Frequenzauflösung von der Messzeit T_{sampl}.

Um bei Experimenten Änderungen der Bewegungsfrequenzen durch Masse- oder Ladungsänderung von systematischen Einflüssen unterscheiden zu können, muss das Langzeitverhalten der Eigenfrequenzen untersucht werden. Abbildung 4.4 zeigt eine Langzeitmessung einer Bewegungsfrequenz wie sie beispielsweise in der Massebestimmung durchgeführt wird. Aufgetragen ist die gemessene Frequenz und deren Streuung bei verschiedenen Messzeiten pro Abtastpunkt sowie eine angepasste Gaußverteilung zur Bestimmung der Standardabweichung. In Abbildung 4.4 a beträgt die Messzeit 25 μs mit $\langle N \rangle = 403$ und in Abbildung 4.4 b ist die Messzeit 250 μs mit $\langle N \rangle = 433$. Die Daten aus Abbildung 4.4 sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Bei einer Abtastzeit von 25 μs beträgt die ermittelte Mittenfrequenz 42,81602 Hz mit einer Standardabweichung von 17,4 mHz. Dies ergibt eine relative Auflösung von $\Delta f/f = 4,1 \cdot 10^{-4}$. Durch eine längere Messzeit lässt sich die Auflösung in der Frequenzmessung verbessern. Mit 250 μs Messzeit erhält man eine Mittenfrequenz von 42,70263 Hz mit einer Standardabweichung von 2,4 mHz. Daraus ergibt sich eine relative Genauigkeit für die Frequenzmes-

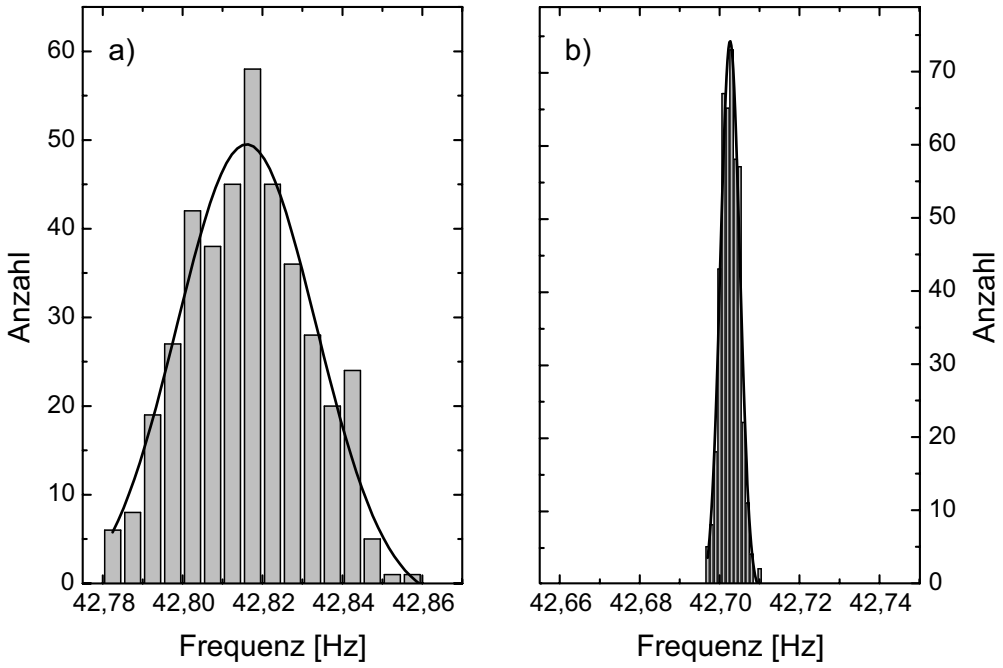

Abbildung 4.4: Streuung der Frequenzmessung eines gespeicherten Partikels bei verschiedenen Messzeiten. Mit einer Messzeit von 25 μs pro Abtastpunkt (Bild a) ergibt sich mit der Anpassung einer Gaußverteilung 42,81602 Hz als Mittelwert mit einer Standardabweichung von 17,4 mHz. Aufgetragen sind 403 Messwerte mit einer Intervallbreite von 5 mHz. In Bild b betrug die Messzeit 250 μs pro Abtastpunkt. Die Mittenfrequenz ergibt sich zu 42,70263 Hz mit einer Standardabweichung von 2,4 mHz. Dargestellt sind 433 Messwerte mit einer Intervallbreite von 1 mHz. Zur Veranschaulichung ist in beiden Abbildungen ein Frequenzfenster von 95 mHz gewählt.

sung von $\Delta f/f = 5,6 \cdot 10^{-5}$, die gleichbedeutend mit der Genauigkeit für $\Delta M/M$ bei der Massenbestimmung ist. Das bedeutet, dass Massenänderungen im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} einer Monolage von adsorbierten oder desorbierten Molekülen beobachtbar sind [83].

Der Radius eines gespeicherten Partikels ist

$$a = \left(\frac{3M}{4\pi\varrho}\right)^{1/3}. \tag{4.1}$$

Die Unsicherheit bei der Bestimmung des Radius setzt sich demnach aus den Fehlern der Partikelmasse und dem Fehler der Dichte zusammen. Der Fehler der Massebestimmung wird oben diskutiert und ist zu vernachlässigen. Die Dichte der verwendeten SiO_2-Partikel wird vom Hersteller mit $\varrho = (2,0 \pm 0,1)$ g cm^{-3} angegeben [82]. Das ergibt einen relativen Fehler von $\Delta\varrho/\varrho = 0,05$. Dieser geht allerdings nach Gleichung 4.1 nur zu einem Drittel ein. Die Genauigkeit der Radiusbestimmung ist dann $\Delta a/a = 1,7\%$.

Messzeit pro Abtastpunkt	f [Hz]	Δf [mHz]	$\Delta f/f$
25 μs	42,81602	17,4	$4,1 \cdot 10^{-4}$
250 μs	42,70263	2,4	$5,6 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der Daten aus Abbildung 4.4.

4.4 Ladungs- und Massebestimmung

Im folgenden wird die Vorgehensweise zur Bestimmung der Ladung und der Masse eines gespeicherten Partikels beschrieben. Das Teilchen wird mit monochro-

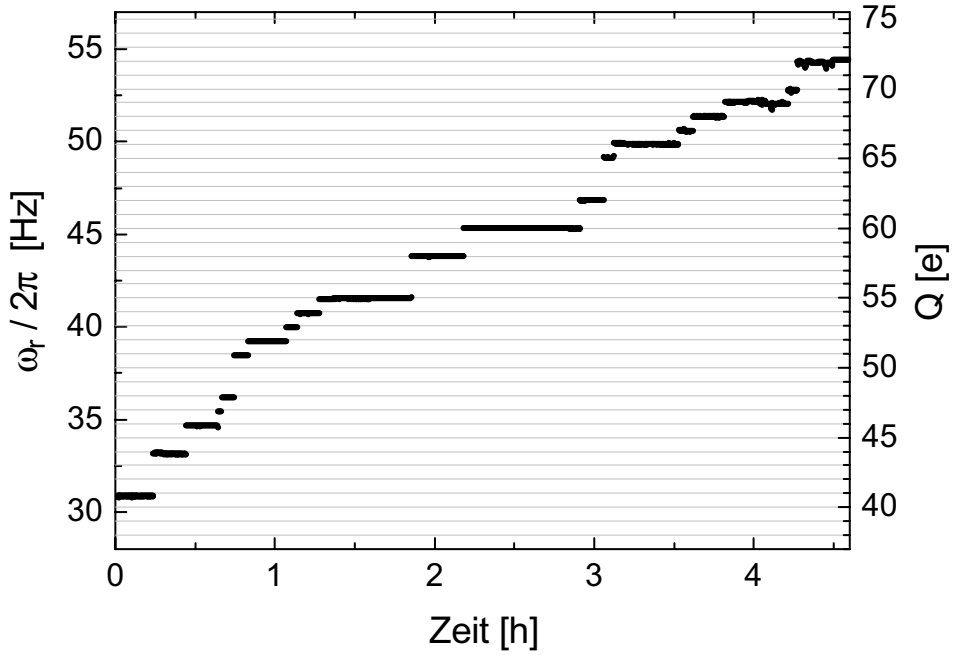

Abbildung 4.5: Aufladungsmessung eines gespeicherten Partikels zur Bestimmung seiner Masse. Aufgetragen sind die radiale Bewegungsfrequenz (linke Ordinate) und der zugehörige Ladungszustand (rechte Ordinate). Zur Aufladung wurde das Teilchen mit monochromatischer Synchrotronstrahlung bei $h\nu = 60$ eV bestrahlt. Die Zusammenstellung der Daten erfolgt in Tabelle 4.4.

matischer Synchrotronstrahlung mit einer Energie von $h\nu = 60$ eV beleuchtet und durch Elektronenemission positiv aufgeladen. Dabei wird die Eigenfrequenz des Teilchens als Funktion der Zeit gemessen. Eine solche Messung ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Messung erstreckt sich über einen Zeitraum von 4,5 Stunden. Während dieser Zeit treten 19 stufenweise diskrete Änderungen der Eigenfrequenz auf, die auf die Emission von einem oder mehreren Elektronen zurück zuführen sind. Tabelle 4.4 enthält die Ergebnisse dieser Messung. Für alle

i	f_i [Hz]	$\Delta f = f_{i+1} - f_i$ [Hz]	ΔN_i	$\Delta f_i / \Delta N_i$ [Hz]	N_i [e]
0	$30,843 \pm 0,022$	$2,288 \pm 0,035$	3	$0,763 \pm 0,012$	$41,0$
1	$33,131 \pm 0,027$	$1,519 \pm 0,030$	2	$0,760 \pm 0,015$	$44,0$
2	$34,650 \pm 0,014$	$0,764 \pm 0,016$	1	$0,764 \pm 0,016$	$46,0$
3	$35,414 \pm 0,008$	$0,752 \pm 0,011$	1	$0,752 \pm 0,011$	$47,0$
4	$36,166 \pm 0,008$	$2,279 \pm 0,010$	3	$0,760 \pm 0,003$	$48,0$
5	$38,445 \pm 0,006$	$0,748 \pm 0,008$	1	$0,748 \pm 0,008$	$51,1$
6	$39,193 \pm 0,005$	$0,751 \pm 0,008$	1	$0,751 \pm 0,008$	$52,1$
7	$39,944 \pm 0,006$	$0,757 \pm 0,010$	1	$0,757 \pm 0,010$	$53,1$
8	$40,701 \pm 0,008$	$0,802 \pm 0,018$	1	$0,802 \pm 0,018$	$54,1$
9	$41,503 \pm 0,016$	$2,299 \pm 0,019$	3	$0,766 \pm 0,006$	$55,1$
10	$43,802 \pm 0,010$	$1,508 \pm 0,015$	2	$0,754 \pm 0,008$	$58,2$
11	$45,310 \pm 0,011$	$1,516 \pm 0,018$	2	$0,758 \pm 0,009$	$60,2$
12	$46,826 \pm 0,014$	$2,294 \pm 0,023$	3	$0,765 \pm 0,008$	$62,2$
13	$49,120 \pm 0,018$	$0,726 \pm 0,031$	1	$0,726 \pm 0,031$	$65,2$
14	$49,846 \pm 0,025$	$0,730 \pm 0,039$	1	$0,730 \pm 0,039$	$66,2$
15	$50,576 \pm 0,030$	$0,752 \pm 0,037$	1	$0,752 \pm 0,037$	$67,2$
16	$51,328 \pm 0,021$	$0,762 \pm 0,075$	1	$0,762 \pm 0,075$	$68,2$
17	$52,090 \pm 0,072$	$0,663 \pm 0,083$	1	$0,663 \pm 0,083$	$69,2$
18	$52,753 \pm 0,042$	$1,548 \pm 0,109$	2	$0,774 \pm 0,055$	$70,1$
19	$54,301 \pm 0,101$				$72,1$

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Aufladungsmessung aus Abbildung 4.5. Die Frequenzänderung durch Umladung um eine Elementarladung ergibt sich zu $\Delta f^1 = \Sigma\Delta f_i / \Sigma\Delta N_i = 0,753$ Hz. Damit lässt sich zu jeder Bewegungsfrequenz f_i der Ladungszustand N_i des Teilchens bestimmen. Mit den Speicherbedingungen $\Omega/2\pi = 765$ Hz und $2V_0 = 1287,98$ V erhält man bei $i = 19$ eine spezifische Ladung von $Q/M = 0,109$ C/kg. Die Teilchenmasse ist $M = 1,058 \cdot 10^{-16}$ kg.

Ladungszustände i sind die Bewegungsfrequenzen f_i mit deren Standardabweichung sowie die Frequenzänderung $\Delta f = f_{i+1} - f_i$ benachbarter Stufen angegeben. Aus den Frequenzänderungen lässt sich die Ladungsänderung ΔN_i von einer Stufe zur nächsten bestimmen. Alle Frequenzänderungen müssen ganzzahlige Vielfache eines kleinsten gemeinsamen Vielfachen $\Delta f^1 = \Sigma\Delta f_i / \Sigma\Delta N_i$ sein, welches einer Ladungsänderung von einer Elementarladung $\Delta N = 1$ entspricht. Für die weiteren Berechnungen wird der Mittelwert Δf^1 herangezogen. Zunächst wird für jede Bewegungsfrequenz der Ladungszustand bestimmt. Es zeigt sich, dass die Änderung der Ladung mit der Annahme von ΔN_i übereinstimmt. Das bedeutet, dass Δf^1 tatsächlich der kleinste Frequenzschritt ist und gleichbedeutend mit der Emission eines einzelnen Elektrons ist. Mit Hilfe von Gleichung 2.7 kann nun für alle Frequenzen die spezifische Ladung Q/M berechnet werden. Die Speicherbedingungen der gezeigten Messung waren $\Omega/2\pi = 765$ Hz und $2V_0 = 1287,98$ V.

Für die Stufe $i = 19$ ergibt sich mit $f_{19} = 54,301$ Hz und $N_{19} = 72$ eine spezifische Ladung von $Q/M = 0,109$ C/kg. Die Masse des gespeicherten Partikels ist dann $M = N \cdot e/(Q/M) = 105,8$ fg. Ein sphärisches Teilchen mit einem Radius von $a = 250$ nm hat nach Herstellerangaben [82] eine Masse von 131 fg. Das untersuchte Partikel ist demnach ein Einzelteilchen mit einem Radius von $a = 233 \pm 4$ nm. Der Teilchenradius liegt etwa 7 Prozent unter dem vom Hersteller angegebenen mittleren Radius und innerhalb der Grössenverteilung der Partikel (siehe Kap. 4.1).

4.5 Justierung der Falle zur Synchrotronstrahlung

Die Justage der Fallenmitte, und damit des gespeicherten Teilchens, zum Synchrotronstrahl ist wesentliche Voraussetzung für die Aufladungsexperimente. Die Grobausrichtung der Falle zur Strahlachse erfolgt mit Hilfe eines Nivelliergerätes und einem Theodolit. Für eine erste Kontrolle der Justage eignet sich die 0. Gitterordnung der Dipolstrahlung. Das Gitter wirkt in diesem Fall wie ein Spiegel und nicht dispersiv. Die Ausrichtung der Falle erfolgt dann mit Hilfe des sichtbaren Teiles des Dipolspektrums.

Bei einer Teilchenbahn von einigen 10 μm und Spotgrößen im Fokus der Synchrotronstrahlung von ca. 20 μm $\times$ 30 μm ist zusätzlich eine Feinjustierung im μm-Bereich notwendig, um eine optimale Überlappung von Teilchenbahn und Synchrotronstrahl zu erreichen. Mit den pneumatischen Verstellfüßen und deren Höhenverstellung kann die Falle mit der nötigen Genauigkeit vertikal und horizontal verschoben werden.

Abbildung 4.6 zeigt schematisch die Anordnung der Justierfüße relativ zur Falle. Die Füße 1, 2 und 3, auf denen das Gestell ruht, bilden ein Dreieck, in dessen Mitte sich das Fallenzentrum befindet. Wird das Gestell z.B. am Fuß 2 verschoben, so beschreibt es eine Drehbewegung mit Fuß 3 als Drehpunkt. Die Fallenmitte bewegt sich dabei auf einem Kreisbogen s über der Sehne a (siehe Abb. 4.6). Der Kreisbogen ist durch $s = r\alpha$ bestimmt und für die Sehne gilt $a = 2r\sin(\alpha/2)$. Mit der Näherung $\sin\alpha \approx \alpha$ für kleine Winkel ergibt sich daraus die Beziehung $s = a$. Die Fallenmitte erfährt aufgrund der Geometrie nur die Hälfte der am Fuß 2 eingestellten Verschiebung. Mit einer Einstellgenauigkeit von ≥ 5 μm an den Verschiebefüßen folgt daraus, dass die Falle mit einer Genauigkeit von $\geq 2,5$ μm justiert werden kann. Analog dazu erlauben die Höhenverstellmöglichkeiten eine vertikale Justage der Fallenmitte mit der gleichen Genauigkeit.

Die Justierung der Falle erfolgt durch die Messung des Ladungszustandes $Q(t)$. Während dieser Messung wird die Fallenmitte mit Hilfe der Verstelleinrichtungen an den Füßen in äquidistanten Zeitschritten durch den Synchrotronstrahl

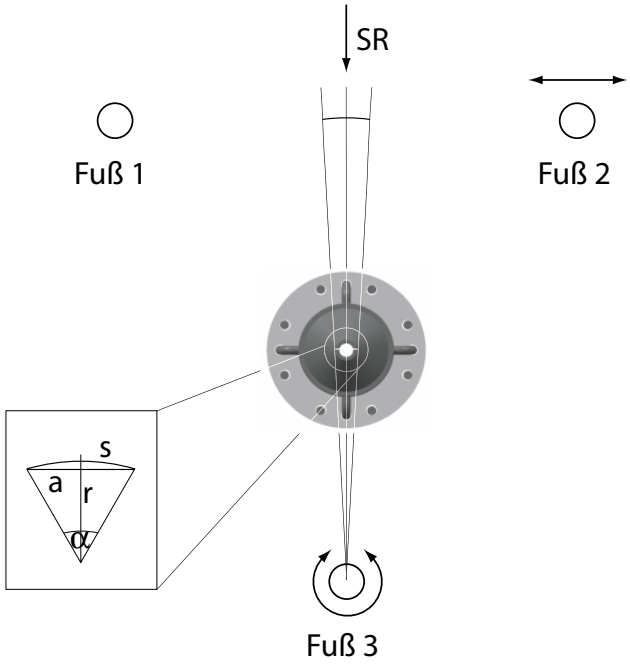

Abbildung 4.6: Schematische Abbildung der Fallenjustierung mit Hilfe der Verschiebefüße. Die Füße bilden ein Dreieck, in dessen Mitte sich das Fallenzentrum befindet. Durch Verschiebung am Fuß 2 erfährt das Gestell eine Drehung um den Winkel α mit Fuß 3 als Drehpunkt. Das Fallenzentrum bewegt sich dabei auf einem Kreisbogen s über der Sehne a.

verfahren. Die Ableitung des zeitabhängigen Ladungszustandes liefert dann einen ortsabhängigen Ladestrom.

Abbildung 4.7 a zeigt beispielhaft eine vertikale Justagemessung im Fokus des Strahlrohrs UE52-SGM. Am Anfang der Messung befindet sich das Partikel ausserhalb des Synchrotronstrahles, es findet keine Aufladung statt. Mit zunehmender Veränderung der Gestellhöhe wandert das Partikel weiter in den Strahl hinein. Damit steigt zunächst die Aufladungsgeschwindigkeit an. Bei weiterer Verschiebung wandert das Teilchen wieder aus dem Strahl heraus. Die Aufladegeschwindigkeit nimmt ab. Ist das Partikel komplett ausserhalb des Synchrotronstrahls, findet keine Aufladung statt. Die Messpunkte sind mit einer Sigmoidalfunktion angefittet (durchgezogene Kurve). Am Wendepunkt der Kurve findet die maximale Aufladung statt. Die Ableitung dQ/dt dieser Kurve ist in Abbildung 4.7 b zu sehen. Man erhält ein Abbild des durchfahrenen Strahlprofils. Die Anpassung einer Gaußfunktion liefert als Breite 137 μm. Allerdings ist zu beachten, dass es sich dabei um eine Kombination aus Strahlprofil und der Teilchenbahn handelt. Die vertikale Spotgrösse der Synchrotronstrahlung wird durch den Austrittsspalt des Strahlrohres bestimmt und betrug während der Messung etwa 100 μm. Analog muss die Justage auch in horizontaler Richtung durchgeführt werden. Für

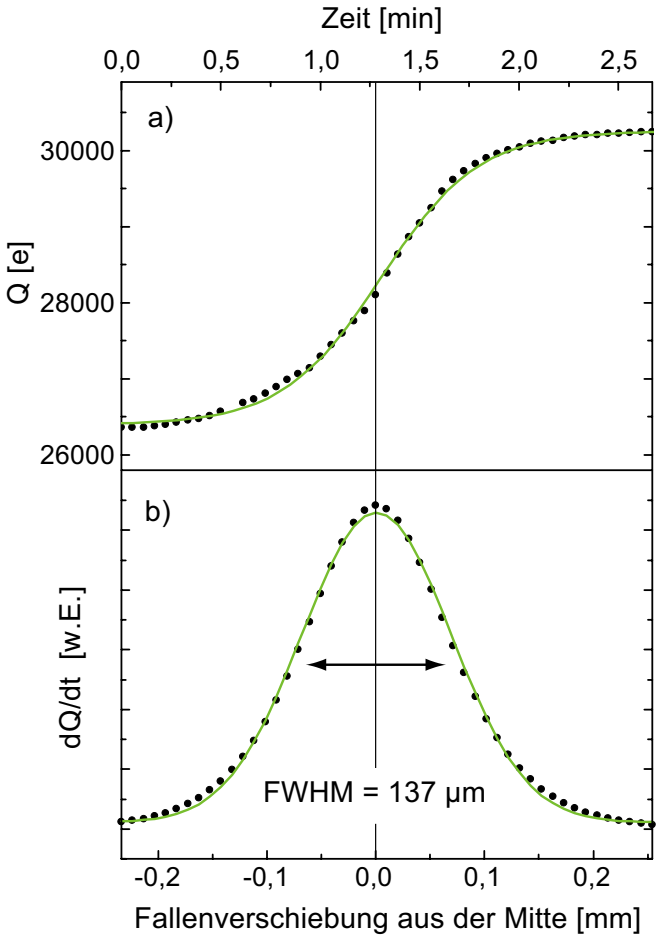

Abbildung 4.7: Aufladungskurve $Q(t)$ als Funktion der Höhenverstellung der Falle im Fokus der Synchrotronstrahlung hinter dem Austrittsspalt des Monochromators UE52-SGM (Bild a) und Ableitung der angefitteten Funktion (b) (siehe Text).

Experimente in denen ein geringer Photonenfluss erwünscht ist, kann auf diese Weise das Teilchen ausserhalb des Profilmaximums platziert werden. Entsprechende Justagemessungen wurden an allen benutzten Strahlrohren durchgeführt.

4.6 Kalibrationen

Für die Bewertung der Messergebnisse ist es notwendig, die Energie und den Fluss der einwirkenden Photonen zu kennen. Aufgrund der Bewegung des Teilchens im Strahlprofil der Synchrotronstrahlung ist es nicht möglich, den Photonenfluss auf das Teilchen exakt anzugeben. Mit Hilfe des Stromes am Refokussierspiegel kann aber die Photonenflüsse von verschiedenen Messungen miteinander verglichen und relative Änderungen ermittelt werden. Die Kalibrationen werden exemplarisch für

das Strahlrohr UE52-SGM vorgestellt. Analoge Messungen wurden auch an den anderen benutzten Strahlrohren durchgeführt.

4.6.1 Photonenenergie

Um die Energie der auf das Teilchen einwirkenden Photonen genau bestimmen zu können, benötigt man eine Kalibration des Monochromators. Dazu vermisst man im betreffenden Energiebereich Absorptionsstrukturen einer bekannten Spezies und vergleicht die am Monochromator eingestellten Energien mit Literaturwerten. Besonders geeignet sind gasförmige Testsubstanzen, da diese sich im alllgemeinen leicht ins Vakuum bringen lassen und eine stets frische Probe darstellen. Positionsverschiebungen der Strukturen durch z.B. Aufladungseffekte finden nicht statt.
Zur Kalibrierung im Energiebereich der Sauerstoff 1s-Kante bietet sich der Vergleich mit gasförmigem Sauerstoff an. Dies kann entweder in der Gaszelle des Strahlrohres oder direkt in der benutzten Vakuumapparatur durchgeführt werden. Allerdings hat diese Methode den Nachteil, dass diese Messung nicht simultan mit den Energiescans am Teilchen gemessen werden kann. Deshalb wurden

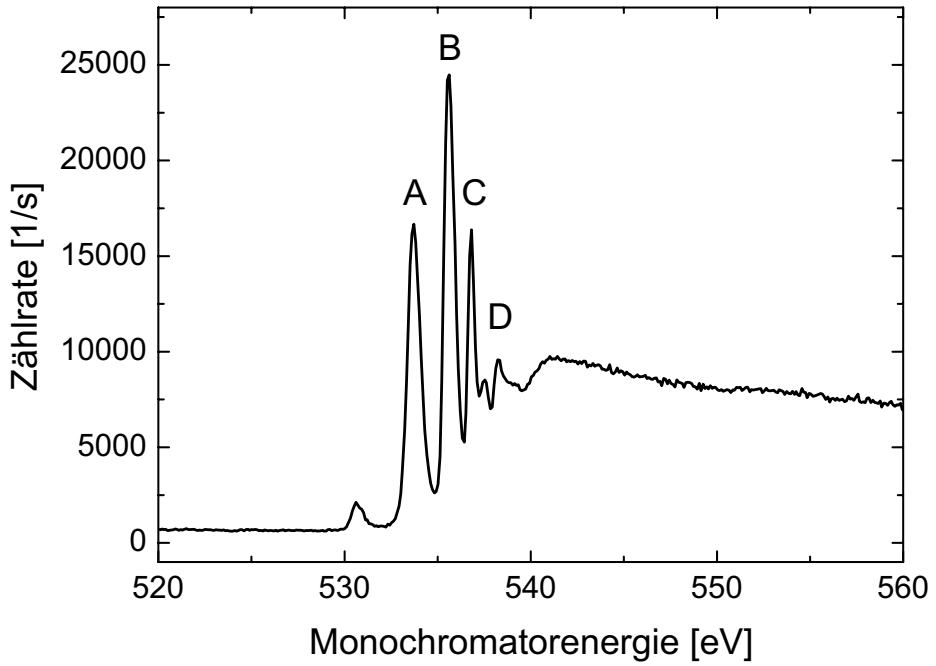

Abbildung 4.8: Gesamtionenausbeute von Wasser zur Energiekalibrierung des Monochromators. Die Peakpositionen sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt.

anstelle von Sauerstoff, Spektren von Wasserionen simultan zu den Messungen an gespeicherten Teilchen aufgenommen. Ein MCP-Detektor wird so beschaltet,

das er für Ionen sensitiv ist. Bei einem typischen Druck von 10^{-8} mbar befindet sich gasförmiges Wasser in der unausgeheizten Experimentierkammer. Gemessen wird die Gesamtionenausbeute, bei der alle Ionen, die bei einer bestimmten Photonenenergie gebildet werden und den Detektor erreichen, nachgewiesen werden. Vergleichsspektren von Wasser findet man in der Literatur z.B. in [85, 86].

Peak	Monochromatorenergie [eV]	Peakposition aus [84] [eV]
A	533,7	534,0
B	535,6	535,9
C	536,8	537,1
D	538,2	538,5

Tabelle 4.5: Energiepositionen der Peaks aus Abbildung 4.8 und Vergleich mit EELS-Messungen [84].

Abbildung 4.8 zeigt eine gemessene Gesamtionenausbeute von Wasser am Strahlrohr UE52-SGM im Bereich von 520 - 580 eV mit der für Wasser charakteristischen Röntgenabsorptionsstruktur. Die Strukturen A,B und C entsprechen den resonanten Übergangen O $1s \rightarrow 4a_1$, O $1s \rightarrow 2b_2$ und O $1s \rightarrow 3pb_1 + 3pa_1$ im Wassermolekül. Die beiden ersten Peaks (A und B) sind Übergänge vom Grundzustand in leere Molekülorbitale und Rydbergzustände, der dritte Peak (C) stellt einen reinen Rydbergübergang dar. Die folgenden, etwas komplexeren Strukturen sind mehreren überlappenden Rydbergzuständen zuzuschreiben [85]. Nach der Anregung wird das Molekül ionisiert und kann fragmentieren. Das Molekülion bzw. die Fragmentionen werden in Gesamtionenausbeuten (Total Ion Yield, TIY) nachgewiesen. Die Lage der Peaks A - D werden mit den Ergebnissen eines Elektronenenergieverlustspektrums (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) verglichen [84]. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, das der Energieverlust von monoenergetischen Elektronen sehr genau durch das Messen von Abbremsspannungen bestimmt werden kann. Die Lage der Peakmaxima und der Vergleich mit den Literaturwerten sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Strukturen um 0,3 eV gegenüber den Referenzwerten [84] verschoben sind. Das bedeutet, das die vom Monochromator angegebenen Werte um diesen Wert korrigiert werden müssen. Eine solche Kalibration muss an jedem Strahlrohr und für den jeweiligen Energiebereich mit geeigneten Substanzen durchgeführt werden.

4.6.2 Photonenfluss

Neben der Energie muss auch der Fluss der Photonen während einer Messung bestimmt werden, um die Daten entsprechend kalibrieren zu können. Insbesondere wenn Messungen im Energiebereich von Absorptionsbanden von Kohlenstoff oder

Sauerstoff durchgeführt werden, kann der Photonenfluss durch Verunreinigungen auf den optischen Elementen des Strahlrohres stark variieren (siehe Kap. 2.4). Bei Messungen, die sich über einen langen Zeitraum erstrecken, gibt es zusätzlich eine Abnahme des Photonenflusses durch den abnehmenden Elektronenstrom im Speicherring. Eine geeignete Methode zur Photonenflussbestimmung ist die Messung des Elektronenemissionsstromes am goldbedampften Refokussierspiegel des Strahlrohres (s. Abb. 4.9). Da dieser Spiegel das letzte optische Element ist, auf das die Strahlung vor dem Wechselwirken mit dem Partikel trifft, sind in der Stromkurve auch die Einflüsse aller anderen Elemente (Spiegel, Gitter und Blenden) bereits enthalten. Ausserdem bietet diese Methode den Vorteil, dass man den Strom simultan mitmessen kann, ohne den Photonenfluss zu beeinflussen.

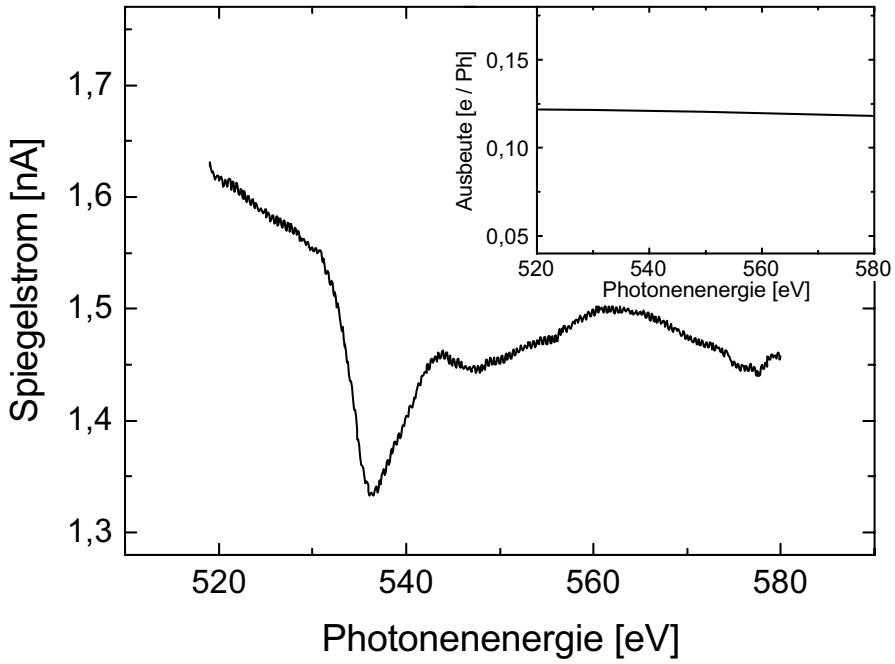

Abbildung 4.9: Stromkurve am Refokussierspiegel des Strahlrohres UE52-SGM zur Photonenflusskalibration. Die Photonenenergie wird während der Messung von 520 - 580 eV gescannt. Obwohl die Elektronenausbeute vom Spiegelmaterial Gold in diesem Energiebereich nahezu konstant ist (Einschub), weist die Stromkurve Strukturen auf, die auf Sauerstoffbedeckung der optischen Elemente des Strahlrohres hindeuten.

Der Spiegelstrom während einer Messung am Strahlrohr UE52-SGM ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Photonenenergie wurde während der Messung von 520 - 580 eV durchgefahren. Der Spiegelstrom zeigt in diesem Bereich eine deutliche Struktur. Auffallend ist die Abnahme des Stromes um ca. 20 % im Bereich um 538 eV und eine anschliessende Stukturrierung. Diese Struktur im Photonenfluss ähnelt der Röntgenabsorptionsstruktur von Sauerstoff und weist auf eine

entsprechende Bedeckung (Oxide) der optischen Elemente hin, da die Elektronenausbeute von Gold in diesem Energiebereich nahezu konstant ist (Einschub in Abb. 4.9). Der relative Verlauf der Stromkurve wird verwendet, um den Ladestrom bei den Energiescans an der O 1*s*-Kante (siehe Kap. 5.3) zu normieren.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Aufladung niedrig geladener Partikel mit monochromatischer Synchrotronstrahlung

5.1.1 Photo- und Sekundärelektronenemission

Nach dem Einfang und der Charakterisierung der Partikel wurden diese zunächst mit monochromatischer Synchrotronstrahlung aufgeladen. Zur Untersuchung der Auflademechanismen wurden diese Messungen bei verschiedenen Photonenenergien durchgeführt. Der auf das Partikel einwirkende Photonenfluss muss dabei gering gehalten werden, um die Aufladungsschritte zeitlich auflösen zu können und um Mehrfachabsorption von Photonen zu verhindern. Ausserdem soll der Ladungszustand des Partikels möglichst niedrig bleiben, damit auch Elektronen mit geringer kinetischer Energie das Partikel verlassen und zur Aufladung beitragen können. Einen geringen Photonenfluss erreicht man durch einen kleinen Austrittsspalt am Strahlrohr und ein grosses Gap am Undulator. Platziert man die Fallenmitte (und damit das gespeicherte Partikel) ausserhalb des Fokus der Synchrotronstrahlung, erreicht man eine weitere Verringerung des einwirkenden Photonenflusses. Dies ist mit Hilfe der Verschiebemöglichkeiten am Apparaturgestell (siehe Abschnitt 3.3 und 4.5) auch während der Messung möglich. Für eine genaue Frequenzmessung wurde als Messzeit, ähnlich wie bei der Massebestimmung, 250 μs pro Abtastpunkt gewählt.

Eine solche Aufladungsmessung ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Ein gespeichertes SiO_2-Partikel ($M = 9,950 \cdot 10^{-17}$ kg, $a = 228 \pm 4$ nm) wird schrittweise mit Synchrotronstrahlung bei einer Photonenenergie von $h\nu = 500$ eV aufgeladen. Aufgetragen sind die radiale Bewegungsfrequenz $\omega_r/2\pi$ (linke Ordinate) und der zugehörige Ladungszustand Q (rechte Ordinate). Die Speicherbedingungen sind $f_{\mathrm{HF}} = 3044,64$ Hz und $2V_0 = 1500$ V. Die Messung startet bei einem Ladungszustand von 579 positiven Elementarladungen. In einem Zeitraum von 5 Stunden werden 94 Elektronen emittiert, die Messung endet bei einem Ladungszustand

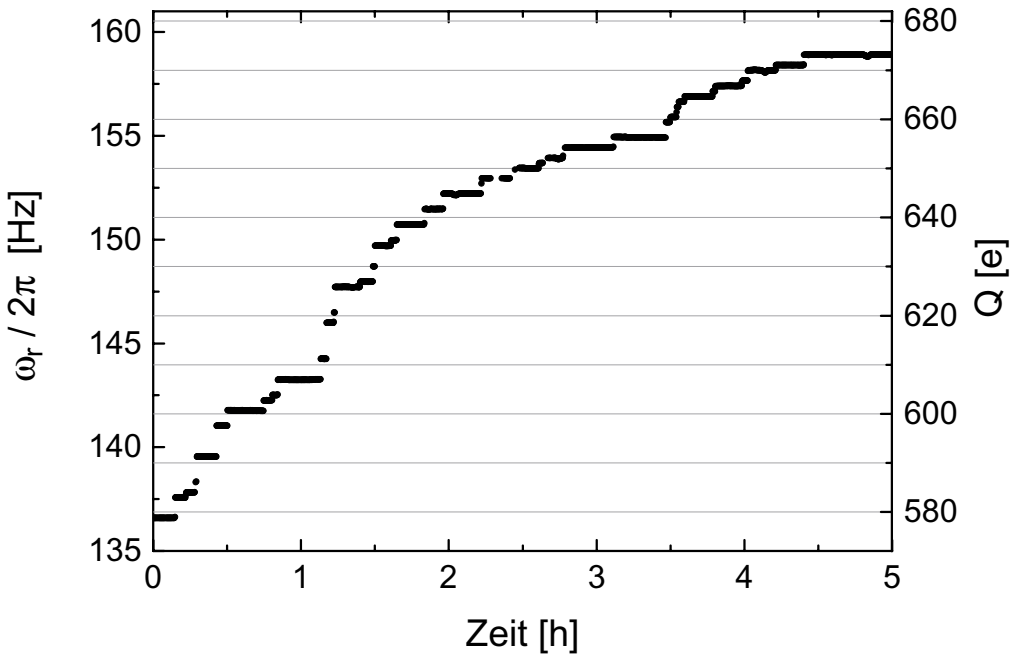

Abbildung 5.1: Aufladung eines Partikels durch monochromatische Synchrotronstrahlung bei $h\nu = 500$ eV. Aufgetragen sind die radiale Bewegungsfrequenz und der zugehörige Ladungszustand des Partikels über der Messzeit.

von 673 positiven Elementarladungen. Die Ladungsänderung erfolgt in diskreten Schritten durch die Absorption von einzelnen Photonen. Ohne Beleuchtung mit Synchrotronstrahlung bleibt die Ladung des Partikels konstant. Die kleinste gemeinsame Schritthöhe in Abbildung 5.1 entspricht der Emission eines einzelnen Elektrons. In der Ladekurve gibt es keine negativen Schritte, d.h. es gibt keine Entladung durch das umgebende Restgas. Analoge Messungen wurden für Photonenenergien von 30 eV, 60 eV, 84 eV, 120 eV, 180 eV, 538 eV und 560 eV durchgeführt. Die Ladungssprünge und deren Häufigkeit in diesen Messungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet und in Abbildung 5.3 graphisch dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass mit steigender Photonenenergie die Emission von mehreren Elektronen pro absorbierten Photon zunimmt.

Die Aufladung der Partikel ist bestimmt durch die Absorption der einwirkenden Röntgenstrahlen. Der Absorptionskoeffizient μ ist mit dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex m und dem Betrag des Wellenzahlvektors k über die Beziehung

$$\mu = 2k\tilde{n} = \frac{4\pi\tilde{n}}{\lambda} = \frac{1}{l_a} \tag{5.1}$$

verknüpft. Damit ergibt sich auch die Eindringtiefe der Photonen l_a als Funktion der Energie. Der funktionale Verlauf von $\tilde{n}$ und l_a für das Partikelmaterial SiO_2 ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass der gezeigte Absorp-

n	30 eV	60 eV	84 eV	120 eV	180 eV	500 eV	538 eV	560 eV
1	28	11	29	17	12	16	9	22
2	11	4	12	12	4	9	9	26
3		4	1	4	2	7	8	8
4				1	3	3	4	4
5						2	1	1
6						1	2	3
7						1	1	

Tabelle 5.1: Höhe der Aufladungsschritte und deren Häufigkeit bei Aufladungsmessungen gespeicherter Partikel mit verschiedenen Photonenenergien. Die Daten sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

tionskoeffizient keine Informationen über Nahkantenstrukturen enthält, sondern nur den Kontinuumsverlauf zeigt. Bei den Messungen mit den niedrigsten Photonenenergien (30 eV - 84 eV) ist die Eindringtiefe im Vergleich zum Partikeldurchmesser gering, d.h. die Photonen werden fast vollständig absorbiert. Dabei werden vor allem langsame Photoelektronen aus dem Valenzband emittiert. Die Emission von einem Elektron pro Absorptionsprozess ($\Delta Q = 1e$) tritt dabei am häufigsten auf (s. Abb. 5.3 a - c). Es gibt aber auch Ereignisse mit Doppel- und Dreifachionsiation, obwohl der Wirkungsquerschnitt für die direkte Doppelionisation mit der Emission von zwei korrelierten Elektronen gering ist [88].

Bestrahlt man das Partikel mit Photonen, deren Energie oberhalb der Si $2p$-Schwelle (ca. bei 103-107 eV [89, 90]), z.B. mit 120 eV und 180 eV Photonen, so ändert sich das Aufladungsverhalten. In diesem Energiebereich steigt der Anteil der Mehrfachionisation gegenüber der Einfachionisation an. Es werden Aufladungsschritte von bis zu vier Elektronen pro absorbierten Photon beobachtet (s. Abb. 5.3 d und e). Grund dafür ist, dass sowohl der L-VV-Auger-Übergang, bei dem ein Valenzelektron das Loch in der L-Schale füllt und ein weiteres Valenzelektron emittiert wird, als auch Shakeoff-Prozesse, die zur simultanen Emission von mehreren Elektronen führen, energetisch möglich sind und mit steigender Energie an Effizienz gewinnen. Beide Effekte führen zu Ladungsänderungen $\Delta Q > 1e$. Das gilt auch für 500 eV-Photonen, deren Energie knapp unterhalb der O $1s$-Schwelle (ca. 535 eV [91] - 539 eV [90, 92]) liegt. Bei dieser Photonenenergie stammt der Hauptteil der emittierten Elektronen aus dem Si $2p$-Kontinuum, der Wirkungsquerschnitt für Photoionisation aus dem Valenzband ist vernachlässigbar. Bei den Energien von 500 eV und 538 eV kann die Emission von bis zu sieben Elektronen pro absorbierten Photon beobachtet werden (s. Abb. 5.3 f und g). Diese Ereignisse sind das Ergebnis von Auger-Prozessen und Sekundärelektronenemission.

Von einfachen Systemen, wie z.B. von kondensierten Edelgasen, ist bekannt, dass erzeugte Photoelektronen an benachbarten Atomen durch inelastische Stösse Sekundärelektronen erzeugen können [93]. In Festkörpern, wie SiO_2, ist die Situa-

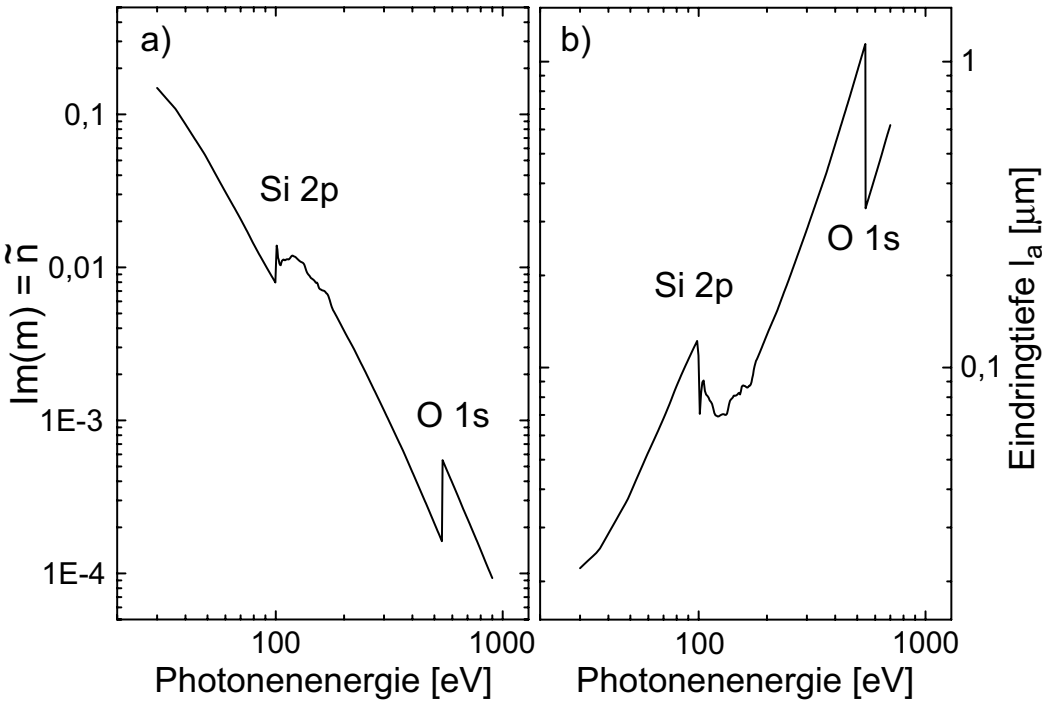

Abbildung 5.2: Zur Absorption von Röntgenstrahlung in SiO_2 [87].
(a) Aus dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindexes $\mathrm{Im}(m) = \tilde{n}$ erhält man den Absorptionskoeffizienten $\mu = 2k\tilde{n}$ des Partikelmaterials. Die Absorption ist im gezeigten Energiebereich $\mu \sim E^{-2,5}$ mit sprunghaften Änderungen im Bereich der Si $2p$- und O $1s$-Schale.
(b) Eindringtiefe l_a der Photonen in Abhängigkeit ihrer Energie. Die Eindringtiefe steigt mit wachsender Energie an, sinkt aber sprunghaft an den Ionisationskanten. Im Si $2p$-Kontinuum (bis ca. 500 eV) ist das Partikel ($2a \approx 500$ nm) nahezu transparent.

tion ähnlich. Bei einer Photonenenergie von 30 eV besitzen die Photonen nur eine geringe Eindringtiefe von wenigen nm, so dass die Ionisation vorwiegend oberflächennah und direkt erfolgt. Ausserdem ist der Energieübertrag dieser Elektronen bei inelastischen Stössen zu gering, um Sekundärelektronen zu erzeugen. Mit steigender Photonenenergie, und damit steigender kinetischer Energie der im Partikel erzeugten freien Elektronen, nimmt die Zahl der echten Sekundärelektronen zunächst zu (siehe Kapitel 2.5.2), da sich die Eindringtiefe der Photonen erhöht und gleichzeitig die mittlere freie Weglänge (zwischen zwei elastischen Stössen) der erzeugten Elektronen sinkt. Damit steigt die Anzahl der Mehrfachemissionen relativ zur Einfachionisation (siehe Tabelle 5.1 und [94]). Die Eindringtiefe für Photonen mit einer Energie von 500 eV beträgt ca. 1 μm. Das bedeutet, dass überall in einem Partikel mit 500 nm Durchmesser freie Elektronen erzeugt werden können. Deren mittlere freie Weglänge beträgt etwa 5 nm, so dass diese

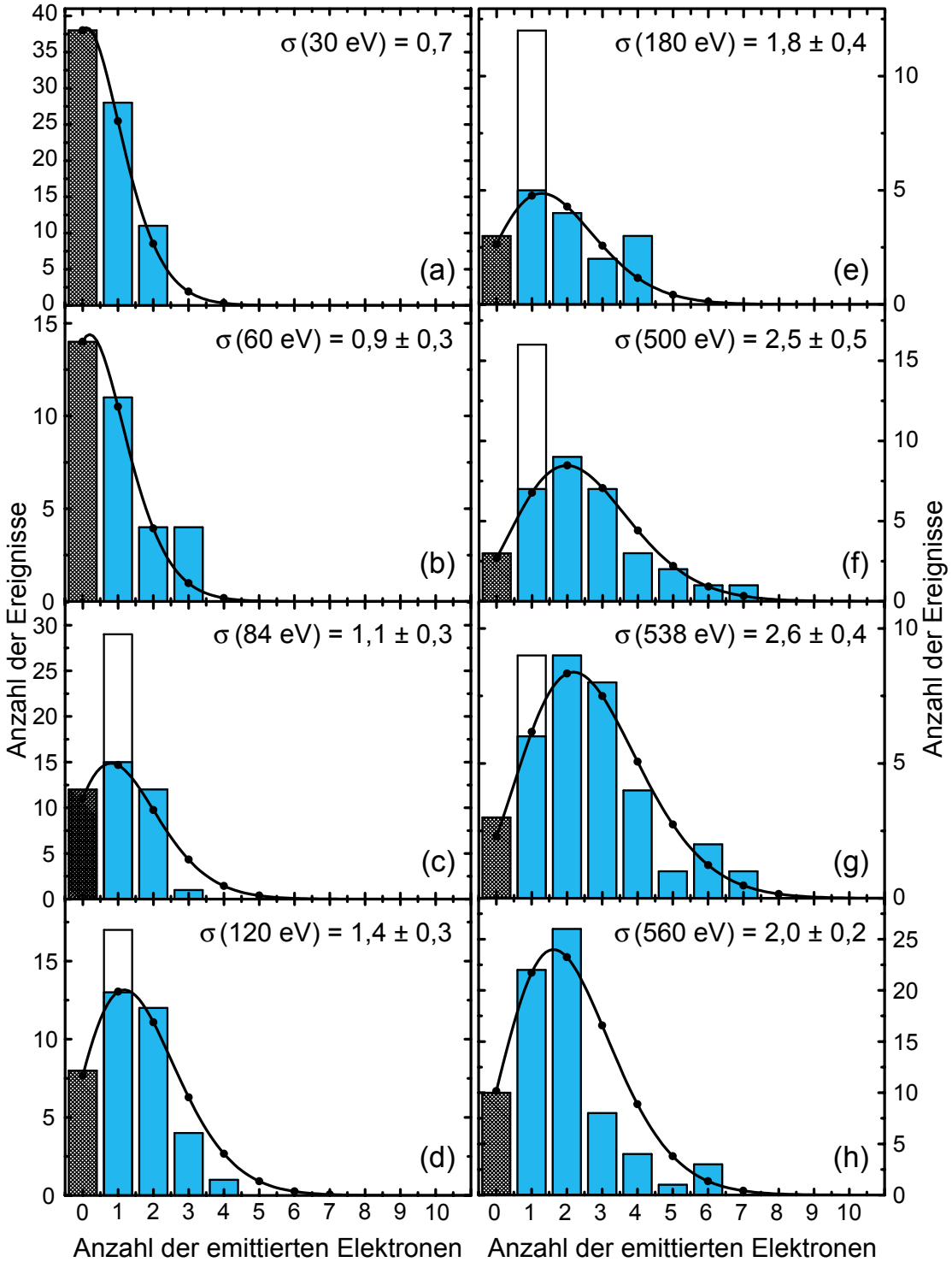

Abbildung 5.3: Ausbeute an emittierten Elektronen pro absorbierten Photon und daraus ermittelte totale Sekundärelektronenausbeute σ bei verschiedenen Photonenenergien (siehe Text). Für $h\nu = 30$ eV liefert der Kurvenfit keine Fehlergrenze, da er nur auf zwei Stützpunkten beruht.

Elektronen durch inelastische Stösse vermehrt Sekundärelektronen produzieren. Die beobachteten Sekundäremissionen sind demnach ähnlich den Sekundärprozessen, die durch Elektronenbeschuss zu erwarten sind. Der Unterschied ist, dass die Synchrotronstrahlung das Primärelektron im Inneren des Partikels produziert.

Mit Hilfe der Ladungssprünge und deren Häufigkeit ist es möglich, die totale Sekundärelektronenausbeute σ zu bestimmen. Dazu wird eine Poissonverteilung (nach Gl. 2.27) mit dem Verfahren kleinster quadratischer Abweichungen an die Verteilung angepasst. Die mittlere Ausbeute σ und die Anzahl der Ereignisse N sind dabei freie Parameter. Das Ereignis $N(1)$ wird zunächst nicht berücksichtigt, da es sich hier um eine Überlagerung von emittierten Photo- und Sekundärelektronen handelt. Mit dieser angepassten Kurve lassen sich beim Ereignis $N(1)$ die Sekundärelektronen (gefüllte Balken in Abb. 5.3 c-g) von den Photoelektronen (weisse Balken) separieren. Das nicht messbare Ereignis $N(0)$ kann ebenfalls

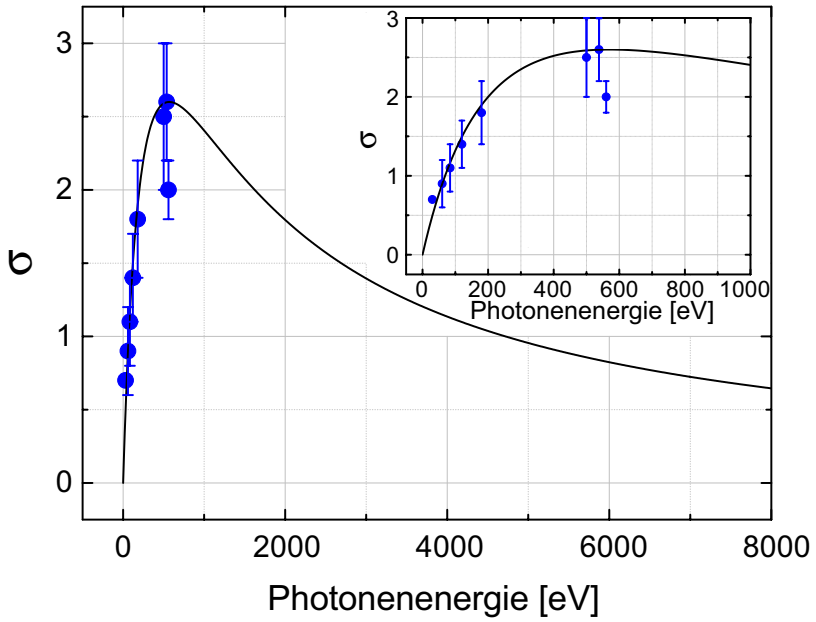

Abbildung 5.4: Totale Sekundärelektronenausbeute σ in Abhängigkeit der Photonenenergie. Der theoretische Verlauf der Ausbeute nach Gleichung 2.21 mit $\sigma_{\mathrm{m}} = 2,6$ und $E_{\mathrm{m}} = 570$ eV ist zum Vergleich dargestellt.

bestimmt werden. Bei diesem Ereignis wird ein Photon absorbiert, ohne dass sich dabei der Ladungszustand des Partikels ändert. Dies ist z.B. der Fall, wenn die Photoabsorption im Inneren des Materials stattfindet und die erzeugten frei beweglichen Elektronen, durch inelastische Stösse einen Grossteil ihrer Energie verlieren und nicht mehr ins Vakuum emittiert werden können.

Mit der Beziehung 2.28 wird dann die totale Sekundärelektronenausbeute

σ ermittelt. Deren Verlauf in Abhängigkeit der Photonenenergie ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Zum Vergleich ist der zu erwartende theoretische Verlauf der Sekundärelektronenausbeute mit Hilfe der Gleichung 2.21 dargestellt. Mit Hilfe dieser Kurve wurden die maximale Ausbeute zu $\sigma_\mathrm{m} = 2,6$ bei $E_\mathrm{m} = 570$ eV bestimmt. Die experimentell ermittelten Parameter der Sekundärelektronenemis-

	diese Arbeit	Ref. [58]	Ref. [59]
σ_m	2,6	2,4	$2,1-4$
E_m	570 eV	400 eV	400 eV

Tabelle 5.2: Experimentell ermittelte Sekundärelektronenparamenter für Siliziumdioxid und Vergleich mit Literaturwerten.

sion für das Partikelmaterial SiO_2 sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Die Ausbeute σ stimmt in etwa mit publizierten Werten überein [58, 59]. Die Energie E_m ist mit 570 eV grösser als die Literaturwerte. Hier ist jedoch zu beachten, dass es sich dabei um die Photonenenergie handelt. Die Primärelektronen (Photo- und Auger-Elektronen) im Partikel besitzen eine geringere Energie. Die Energiewerte, bei denen $\sigma = 1$ gilt, wurden zu $E_0^\mathrm{I} \approx 70$ eV und $E_0^\mathrm{II} \approx 4600$ eV ermittelt. Diese Werte sind vor allem bei der Aufladung mit Elektronen von Interesse. Wählt man die Primärelektronenenergie $E < E_0^\mathrm{I}$ oder $E > E_0^\mathrm{II}$, so werden weniger Elektronen emittiert als eintreffen. Das Partikel lädt sich negativ auf. Wählt man $E_0^\mathrm{I} < E < E_0^\mathrm{II}$, so werden mehr Elektronen emittiert als absorbiert. In diesem Fall lädt sich das Partikel positiv auf.

Herkömmliche Methoden [52] benötigen messbare Primär- und Sekundärelektronenströme von einigen nA. In anderen Fällen [95] kann der das Partikel treffende Primärstrom und der daraus resultierende Strom der Sekundärelektronen nur abgeschätzt werden. Bei der hier vorgestellten Methode reichen einige zehn bis hundert Ladungen aus, um die Ausbeute zu bestimmen. So entsprechen beispielsweise die 94 emittierten Elektronen in 5 Stunden in Abbildung 5.1 einem Strom von ca. $8 \cdot 10^{-22}$ A. Dieser Strom ist mit einem Amperemeter nicht nachweisbar. Ausserdem wird bei dieser Methode jedes emittierte Elektron indirekt über den Partikelladungszustand nachgewiesen. Bei niedrigen Partikelladungen ergibt sich somit ein Detektionswinkel von 4π. Allerdings benötigt man bei dieser Methode eine lange Messzeit, um eine aussagefähige Statistik zu erhalten.

5.1.2 Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen

Mit Hilfe einer Aufladungskurve kann die Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen bestimmt werden. Dazu wird das Partikel mit Photonen mit fester Energie und konstantem Fluss bestrahlt. Der Photonenfluss ist höher als

bei den Experimenten in Kapitel 5.1.1, da hier nicht die einzelnen Ladestufen beobachtet werden müssen.

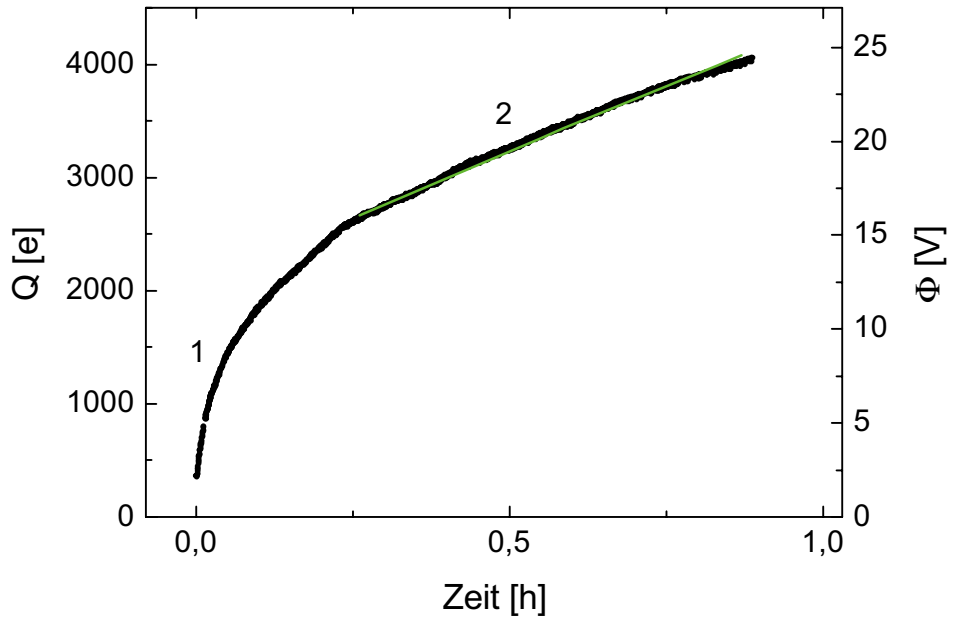

Abbildung 5.5: Aufladungskurve eines Partikels bei der Bestrahlung mit 500 eV Photonen bei konstantem Fluss. Der Ladungszustand steigt zunächst schnell an (Bereich 1) und mündet dann in einen linearen Bereich (Bereich 2). Die Ladungsänderung im Bereich 2 beträgt 39 ± 1 Elektronen pro Minute.

Abbildung 5.5 zeigt das Aufladungsverhalten $Q(t)$ eines Partikels* bei der Beleuchtung mit Synchrotronstrahlung mit einer Energie von $h\nu = 500$ eV. Der Photonenfluss blieb dabei konstant. Die Messzeit für die Frequenzmessung betrug 25 μs pro Punkt, es wird also alle 0,819 s ein Frequenzwert mit Hilfe der FFT ermittelt. Das Aufladungsverhalten des Partikels zeigt zwei unterschiedliche Bereiche. In den ersten 15 Minuten (Bereich 1) gibt es eine schnelle, nichtlineare Ladungszuahme bis zu einem Ladungszustand von etwa 2500 Elementarladungen. Dies entspricht einem Oberflächenpotential von ca. $\Phi = 15$ V. Die weitere Ladungszunahme folgt einem linearen Verlauf (Bereich 2). Eine lineare Regression ergibt in diesem Bereich einen Ladestrom von $I = dQ/dt = 39 \pm 1$ e min^{-1}.

Der Ladestrom I der emittierten Elektronen setzt sich, bei niedriger Partikelladung im Bereich 1, aus einem Anteil von Photoelektronen I_{Ph}, Augerelektronen

*Da bei diesem Partikel die Masse nicht exakt bekannt ist, wurden mit $M = 1,15 \cdot 10^{-16}$ kg und $a = 239 \pm 4$ nm, Mittelwerte von untersuchten Partikeln aus dieser Quellenfüllung bestimmt und für die Berechnung von Q und Φ verwendet.

I_{Auger} und Sekundärelektronen I_{SE} zusammen:

$$I = I_{\text{Ph}} + I_{\text{Auger}} + I_{\text{SE}}. \tag{5.2}$$

Bei einer Photonenenergie von 500 eV werden Photoelektronen aus der Si $2p$-Schale mit $E_{\text{kin}} \approx 400$ eV, Auger-Elektronen aus dem Si L-VV-Auger-Prozess mit $E_{\text{kin}} \approx 90$ eV [96, 97] und viele Sekundärelektronen produziert (siehe Kap. 5.1.1 und Abb. 5.3 f). Der Strom der Photoelektronen und der Auger-Elektronen ist proportional zur Anzahl der Photonen. Da der Photonenfluss konstant ist, sind auch I_{Ph} und I_{Auger} konstant. Der Strom der Sekundärelektronen ist proportinal der Ausbeute σ bei $h\nu = 500$ eV und der im Material erzeugten (konstanten) Anzahl an Photo- und Auger-Elektronen. Die Ausbeute der Sekundärelektronen hängt, aufgrund deren Energieverteilung $f_{\text{SE}}(E_{\text{SE}})$, vom positivem Oberflächenpotential des Partikels ab (siehe Kap. 2.5.2). Mit steigender Partikelladung werden immer weniger Sekundärelektronen emittiert und es können nur noch Elektronen entkommen, deren kinetische Energie nach dem Austreten grösser als das Oberflächenpotential ist. Da die kinetische Energie der Photo- und Auger-Elektronen deutlich grösser ist als das Oberflächenpotential und sie somit nicht zurückgehalten werden, erhält man auf diese Weise aus dem Ladestrom ein Abbild der Energieverteilung der Sekundärelektronen.

In Abbildung 5.6 ist der Ladestrom I über dem Oberflächenpotential des Teilchens aufgetragen. Diese Darstellung ist eine integrale Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen, wie man sie auch bei herkömmlichen Experimenten mit einer Gegenspannung erhält. Zum Vergleich sind die theoretischen Verteilungsfunktionen aus Abschnitt 2.5.2 dargestellt. Kurve 1 zeigt das Maxwellsche Energiespektrum nach Gleichung 2.24 mit $E^p_{\text{SE}} = 1,7$ eV und Kurve 2 das Energiespektrum nach Gleichung 2.25 mit $E^p_{\text{SE}} = 2,2$ eV. Beide Kurven beschreiben die gemessen Daten recht gut. Allerdings lässt sich nur der Energieteil jenseits der Peakenergie E^p_{SE} mit dieser Methode messen. Die ermittelten Werte für E^p_{SE} stimmen gut mit Literaturangaben überein, die als Maximum 2-3 eV für SiO_2 angeben [98]. Die Energie der emittierten Sekundärelektronen ist ein Maß für ihre Ausdringtiefe. Nach ihrer Erzeugung besitzen die Sekundärelektronen eine mittlere Energie $\langle E_i \rangle = 13$ eV [98]. Auf dem Weg an die Partikeloberfläche verlieren sie einen Grossteil der Energie aufgrund von inelastischen Streuprozessen. Sekundärelektronen mit $E_{\text{SE}} \leq 3$ eV stammen aus einer Tiefe von etwa 10 nm, während Sekundärelektronen mit $E_{\text{SE}} > 20$ eV von oberflächennahen Regionen (< 1 nm) emittiert werden [99].

Bei Standardmethoden [100] zur Messung der Sekundärelektronenenergieverteilung muss grosser apparativer Aufwand betrieben werden. Der Raum vor der Probe muss feldfrei sein, damit die emittierten Elektronen unbeeinflusst bleiben. Werden zur Energieanalyse elektrische oder magnetische Felder benutzt, so müssen diese exakt bekannt sein. Störende Einflüsse, wie z.B. Kontaktpotentiale oder Streufelder, müssen kompensiert werden. Ausserdem dürfen die Felder die

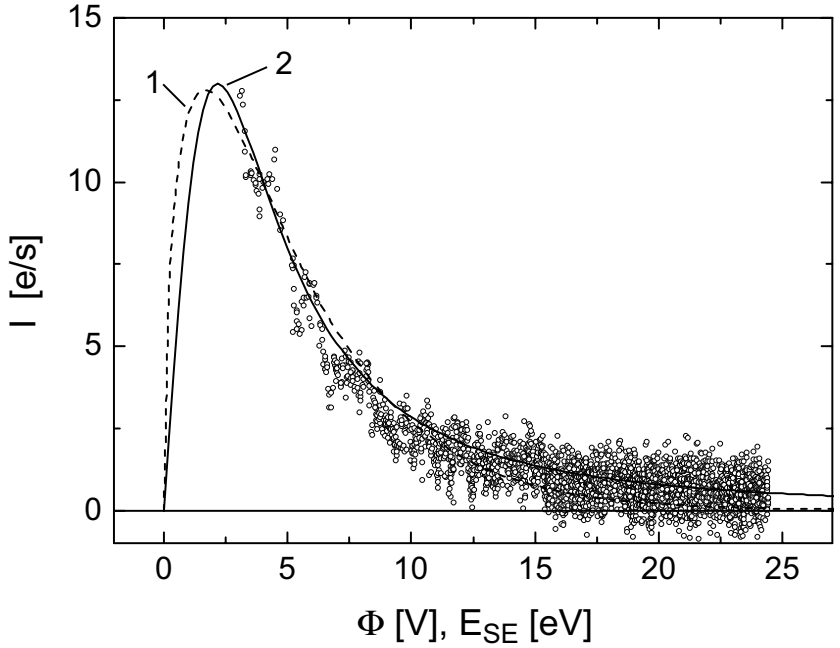

Abbildung 5.6: Ladestrom in Abhängigkeit des Oberflächenpotentials. Der theoretische Verlauf der Energieverteilung ist zum Vergleich dargestellt:
Kurve 1: Maxwell-Energieverteilung nach Gl. 2.24 mit $E^p_{\mathrm{SE}} = 1,7$ eV.
Kurve 2: Energieverteilung nach Gl. 2.25 mit $E^p_{\mathrm{SE}} = 2,2$ eV.

Primärelektronen, insbesondere in ihrer Energie, nicht beeinflussen. Bei der hier vorgestellten Methode lassen sich solche Messungen leichter realisieren. Während Aufladungseffekte an nichtleitenden Proben zur Verfälschung der Messergebnisse führt, wirkt hier die Partikelladung selbst als Gegenfeld. Durch die Massebestimmung kann der Radius und damit das energieselektive Oberflächenpotential mit einer Genauigkeit von etwa $\Delta\Phi/\Phi \approx 2\%$ bestimmt werden. Aufgrund der zeitlich gemittelten homogenen Beleuchtung des Partikels durch seine Bewegung in der Falle und einer Ausdringtiefe der Sekundärelektronen von wenigen Nanometern, kann die Ladungsverteilung an der Partikeloberfläche als homogen angenommen werden. Durch die Messung des Ladungszustandes wird der Ladestrom in Abhängigkeit des Partikelfeldes empfindlich gemessen. Dabei wird jedes emittierte Elektron erfasst. Dies ermöglicht eine gute Bestimmung der Energieverteilung der Sekundärelektronen beliebiger Materialien.

5.2 Aufladung und Entladung bei hoher Partikelladung

Nach den Untersuchungen der Auflademechanismen an niedrig geladenen Partikeln wurden Experimente an höher geladenen Partikeln ($Q > 1000\ e$), bis hin zur Ladungsbegrenzung, duchgeführt. Für diese Messungen wurden die Partikel mit Synchrotronstrahlung einer festen Energie bis zum Gleichgewichtsladungszustand bestrahlt. Aus dem gemessenen $Q(t)$-Verlauf wird das maximale Oberflächenpotential $\Phi_{\max}$ im Gleichgewicht ermittelt und mit den theoretischen Vorhersagen verglichen (siehe Kap. 2.5.3).

Abbildung 5.7 zeigt die zeitliche Ladungsentwicklung eines Teilchens bei der Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung mit einer Energie von 100 eV. Das Par-

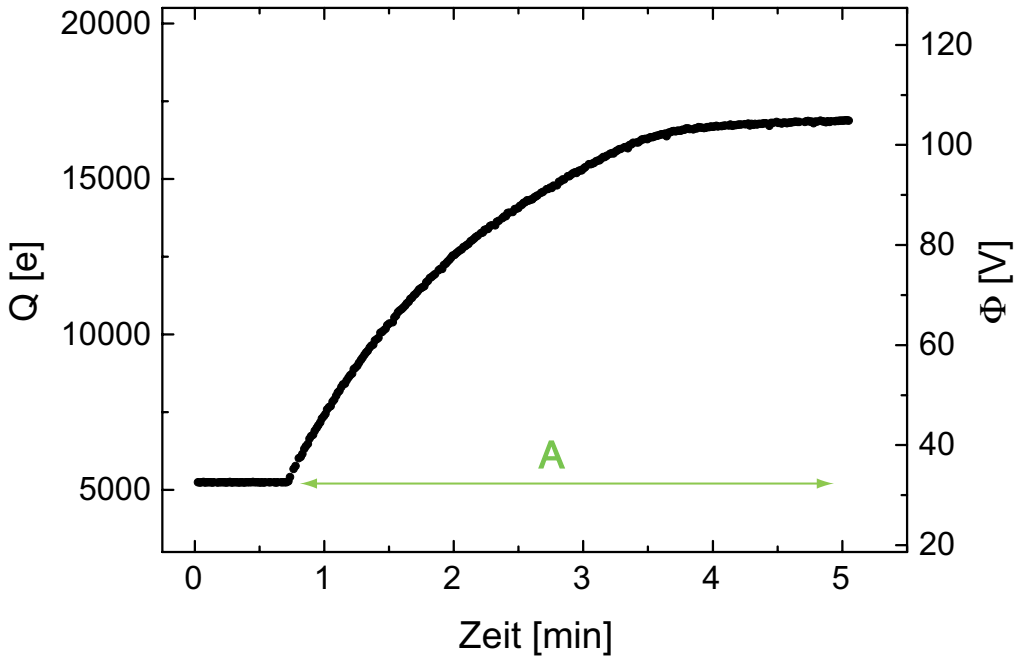

Abbildung 5.7: Aufladungsverhalten eines Partikels bei Bestrahlung mit 100 eV Photonen. Das Teilchen befindet sich nach der Charakterisierung in einem Gleichgewichtszustand und trägt etwa 5230 Ladungen. Durch die einwirkenden Photonen (Bereich A) werden Elektronen emittiert und der Ladungszustand erhöht sich. Nach einer Aufladungszeit von etwa 4 Minuten erreicht das Partikel einen neuen Ladungsgleichgewichtszustand der einem Oberflächenpotential von ca. 105 ± 2 V entspricht.

tikel ($M = 1,042 \cdot 10^{-16}$ kg, $a = 232 \pm 4$ nm) wurde nach seiner Charakterisierung auf einen Ladungszustand von etwa 5230 ± 5 positiven Ladungen gebracht. Dies entspricht einem Oberflächenpotential von etwa 30 V. Ohne die Einwirkung von ionisierender Strahlung bleibt der Ladungszustand konstant. Die Speicher-

bedingungen während der Messung waren $f_{\mathrm{HF}} = 7951$ Hz und $2V_0 = 500$ V. Im Bereich A wird das Teilchen mit 100 eV Photonen bestrahlt. Der Ladungszustand nimmt zunächst schnell zu. Wie in Abschnitt 5.1.2 gezeigt, tragen bei diesen Oberflächenpotentialen nur noch Photo- und Augerelektronen zur Aufladung bei. Sekundärelektronen können das hochgeladene Partikel nicht mehr verlassen. Mit zunehmender Messdauer flacht die $Q(t)$-Kurve ab und der Ladungszustand erreicht trotz weiterer Bestrahlung einen konstanten Wert von etwa 16850 ± 10 Ladungen. Damit hat das Partikel ein Oberflächenpotential von $\Phi_{\mathrm{max}} = 105 \pm 2$ V erreicht. Dies deckt sich mit den Überlegungen in Kap. 2.5.3, wonach das erreichbare Oberflächenpotential maximal gleich der Photonenenergie sein kann. Der etwas höhere Wert von 105 V kann mit der Ungenauigkeit der Radiusbestimmung von etwa 2% (siehe Kap. 4.3) und einem kleinen Anteil von höheren Gitterordnungen, also Photonen mit einer Energie von 200 eV und 300 eV, erklärt werden (siehe Kap. 2.4).

Als nächstes wurde untersucht, bis zu welchem Ladungszustand man die Partikel aufladen kann und wo die Grenze liegt. Dazu wurde ein Partikel ($M = 1,091 \cdot 10^{-16}$ kg, $a = 235 \pm 4$ nm) mit Synchrotronstrahlung mit einer Energie von 250 eV bestrahlt. Diese Messung ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Das Teilchen wurde in den Bereichen A und B beleuchtet. In beiden Fällen kommt es zu einer starken Aufladung, die zunächst linear ansteigt. Der Ladestrom im Bereich 1 beträgt $dQ/dt = 184 \pm 3$ e s^{-1} und im Bereich 3 $dQ/dt = 168 \pm 3$ e s^{-1}. Der etwas geringere Ladestrom im Bereich B erklärt sich durch den etwas niedrigeren Photonenfluss durch die Abnahme des Elektronenstromes im Speicherring. Oberhalb von etwa 60000 Ladungen flacht die Ladungszunahme ab und das Partikel erreicht einen konstanten Ladungszustand von ca. 64500 ± 30 Ladungen (Bereiche 2 und 4). Trotz weiterer Beleuchtung bleibt die Ladung nahezu unverändert, der Ladestrom im Bereich 2 wurde zu $3,4 \pm 0,2$ e s^{-1} und im Bereich 4 zu $0,30 \pm 0,02$ e s^{-1} ermittelt. Der Gleichgewichtsladungzustand entspricht in etwa einem Oberflächenpotential von 390 ± 8 V. Nach den Überlegungen zur Ladungsbegrenzung sollte das Partikel maximal bis $\Phi = 250$ V aufgeladen werden. Das deutlich höhere Oberflächenpotential erklärt sich hier durch einen Photonenanteil im Synchrotronstrahl von 18 % der 2. Gitterordnung und 15 % der 3. Gitterordnung, also Photonen mit einer Energie von 500 eV und 750 eV am Strahlrohr U41-PGM [101], an dem diese Messungen durchgeführt wurden. Das Ladungsgleichgewicht in den Bereichen 2 und 3 ist durch einen Aufladestrom, hervorgerufen durch die Synchrotronstrahlung, und einen Entladestrom gekennzeichnet, die sich im Gleichgewicht aufheben. Stellt man die Beleuchtung, und damit den Aufladestrom ab (Bereiche a und b), kommt es zu einer nichtlinearen Entladung des Partikels.

Zur Analyse der Entladung wurden weitere Messungen durchgeführt. Abbildung 5.9 zeigt die Entladekurve eines Partikels ($M = 9,91 \cdot 10^{-17}$ kg, $a = 228 \pm 4$ nm), das zuvor mit 543 eV-Photonen auf einen Gleichgewichtsladungszustand von etwa 78300 ± 40 Ladungen gebracht wurde (konstanter Wert

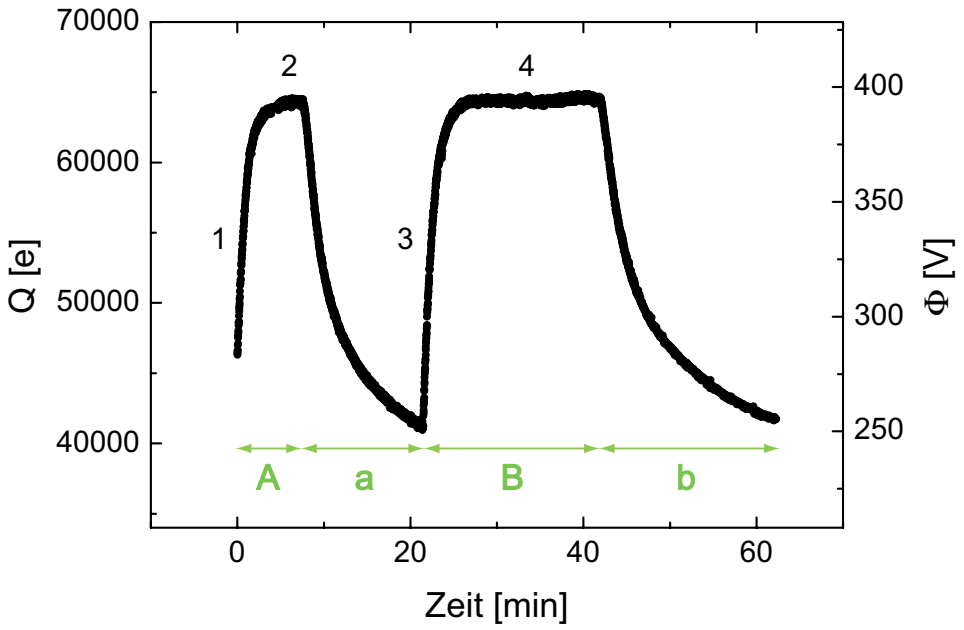

Abbildung 5.8: Zeitabhängiger Ladungszustand eines hoch geladenen Partikels mit und ohne Synchrotronbeleuchtung. Das Partikel wird in den Bereichen A und B mit Photonen einer Energie von 250 eV bestrahlt und lädt sich bis zu einem Gleichgewichtszustand auf. In den Bereichen a und b wirkt keine Synchrotronstrahlung auf das Partikel, es kommt zur spontanen Entladung.

am Anfang der Kurve). Dieser Ladungszustand entspricht einem Oberflächenpotential von ca. 490 ± 10 V. Nach Ausschalten der Synchrotronbeleuchtung beginnt sich das Teilchen zu entladen. Der Druck während der Messung betrug ca. $p = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Der Entladestrom aus Abbildung 5.9 ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Dazu wurde eine Kurve durch die Messdaten interpoliert und anschliessend geglättet und abgeleitet. Aus dem Entladestrom I kann mit der Annahme, dass die positiven Ladungen gleichmässig aus der Teilchenoberfläche emittiert werden, die Stromdichte $j = I/4\pi a^2$ berechnet werden. Stellt man I bzw. j (da der Entladestrom negativ ist, wird $-I$ und $-j$ dargestellt) in logarithmischen Koordinaten über dem Kehrwert der Oberflächenfeldstärke F dar (Fowler-Nordheim-Plot), so erhält man eine lineare Abhängigkeit. Der Verlust positiver Ladungen ist ein Indiz für Ionen-Feldemission, bei der nach Gleichung 2.30 der Logarithmus des Stromes linear von $1/F$ abhängt. Dies deckt sich mit Beobachtungen in [102] und [103], wo ebenfalls Entladevorgänge an stark positiv geladenen, einigen Mikrometer grossen, gespeicherten Glaskügelchen auftraten und als Ionen-Feldemission interpretiert wurden. Dabei wurde nachgewiesen, dass diese Entladungen bei $p < 10^{-7}$ mbar nicht druckabhängig sind und damit der Einfluss der Restgasamosphäre ausgeschlossen werden kann [102]. Der Entladestrom

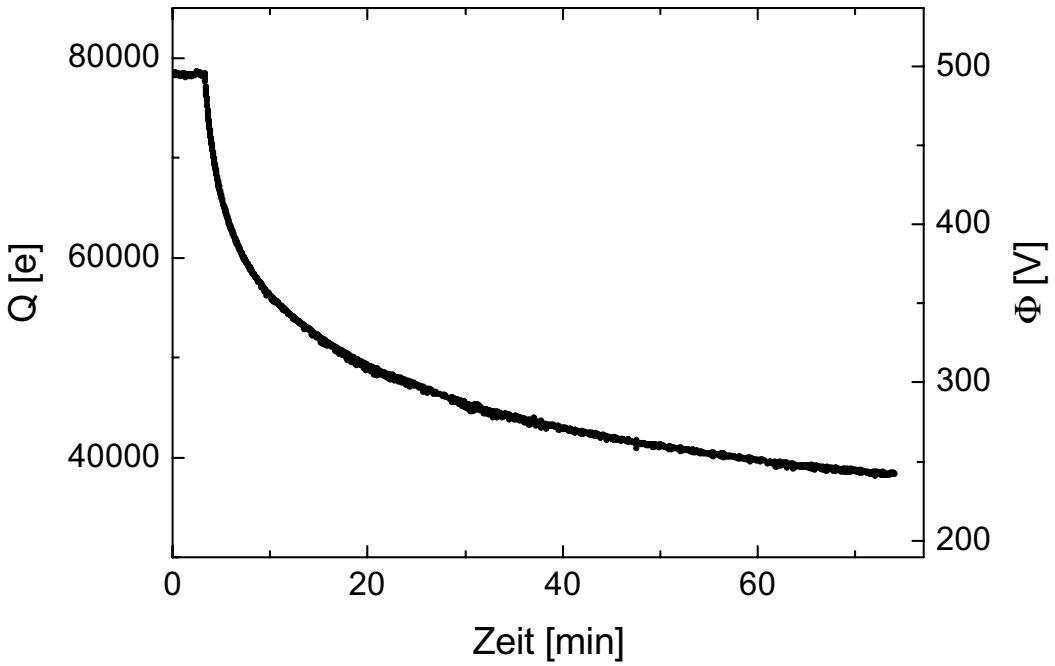

Abbildung 5.9: Entladungsverhalten eines Partikels nach Aufladung durch Synchrotronstrahlung. Das Partikel wurde mit 543 eV-Photonen bis zum einem konstanten Ladungszustand von etwa 78300 Ladungen aufgeladen (konstanter $Q(t)$-Wert am Anfang der Kurve). Dann wurde die Beleuchtung ausgeschaltet und das Teilchen beginnt sich zu entladen. Die Messung wurde bei einem Druck von etwa $p = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar durchgeführt.

zeigte dabei eine Abhängigkeit von der Geschichte des Partikels. Nach durchgeführten Reinigungsprozeduren sank der Entladestrom, er verschwand jedoch nicht. Daraus lässt sich folgern, dass der grösste Anteil vor dem Reinigen von der Felddesorption von Atomen und Molekülen stammt. Die Schwelle für die Entladung wurde zu $5 \cdot 10^8$ V m^{-1} bestimmt. Die Ergebnisse von [102] konnten von Sternovsky et al. experimentell bestätigt werden [104]. Dabei konnte eine Druckabhängigkeit der Entladevorgänge ebenfalls ausgeschlossen werden.

Der Ladungszustand in Abbildung 5.9 nähert sich mit zunehmender Messdauer gegen ca. 39600 ± 20 Ladungen. Dieser Ladungszustand entspricht nach Gleichung 2.29 einer Oberflächenfeldstärke von $F = (1,10 \pm 0,04) \cdot 10^9$ V m^{-1} und ist der Schwellwert ab dem die Entladevorgänge einsetzen. Eine lineare Regression des Entladestromes im Bereich 1 (siehe Abb. 5.10) und der Vergleich mit Gleichung 2.30 liefert die Parameter $A = 2,8 \cdot 10^{-2}$ A m^{-2} und $B = 5,9 \cdot 10^9$ V m^{-1} für die Feldemission. Die ermittelte Schwelle für die Feldemission ist etwa doppelt so gross wie in [102], aber etwa eine Grössenordnung kleiner als die charakteristische Feldstärke für Metalle (einige 10^{10} V m^{-1} [105, 106]). Dies kann damit erklärt werden, dass das elektrische Feld bei Halbleitern und Dielektrika im Gegensatz

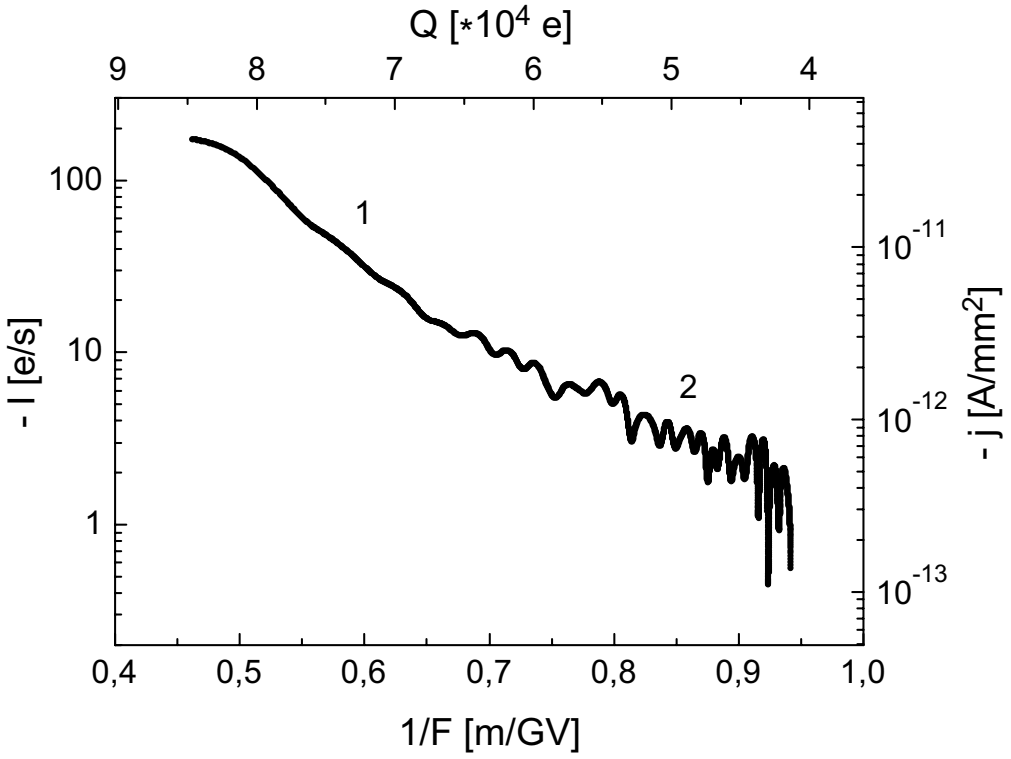

Abbildung 5.10: Entladestrom des Partikels aus Abbildung 5.9. Die $Q(t)$-Kurve wurde differenziert und als Funktion $I = I(1/F)$ dargestellt. Der Entladestrom I zeigt eine lineare Abhängigkeit vom Kehrwert der Oberflächenfeldstärke F mit zwei unterschiedlichen Steigungen in den Bereichen 1 und 2. Der Druck während der Messung betrug $p = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Strukturen in der Kurve sind durch die Verteilung der Messdaten und durch die Auswertung bestimmt.

zu Metallen das Teilchen durchdringen und die Verhältnisse an der Oberfläche wesentlich verändern kann (siehe Kap. 2.5.3).

Es sei angemerkt, dass eine doppelte Exponentialfunktion die Daten in Abbildung 5.9 am besten wiedergibt. Dies würde auf zwei Entladeprozesse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten hindeuten. Tatsächlich kann man den Entladestrom in Abbildung 5.10 mit zwei Geraden unterschiedlicher Steigung im Bereich 1 (85000 e bis 65000 e) und Bereich 2 (65000 e bis 40000 e) approximieren. Da die verwendeten Partikel keiner Reinigungsprozedur unterworfen wurden, kann es sich bei den beobachteten Entladeprozessen um eine Überlagerung von Felddesorption schwach gebundener Adsorbate und von Ionen-Feldemission aus der Partikeloberfläche handeln. Diese Prozesse können unterschiedliche Zeitkonstanten haben und damit zu unterschiedlichen Steigungen des Entladestromes im Folwer-Nordheim-Plot (s. Abb. 5.10) führen.

Die ermittelte Schwelle von $F = (1,10 \pm 0,04) \cdot 10^9$ V m^{-1} liegt im Bereich der

elektrischen Festigkeit von SiO_2 (siehe [74]). Daher kann die beobachtete Feldemission auch vom elektrischen Durchschlag im Teilchenmaterial stammen. Dieser soll nach [73] für die Begrenzung des Oberflächenpotential kleiner dielektrischer Körper verantwortlich sein.

Die genannten Effekte sind eine mögliche Erklärung für die beobachteten Entladungsströme. Um die genauen Ursachen zu ermitteln, sind weiterführende Experimente notwendig. Ein direkter Nachweis der Ionenemission ist mit dem gegenwärtigen Aufbau nicht möglich. Der geringe Ionenstrom wäre zwar mit einem MCP-Detektor nachweisbar. Die Fallenelektroden würden aber die Ionen ablenken und eine brauchbare Messung verhindern. Eine Alternative wäre die optische Speicherung der Partikel im Fokus eines Laserstrahles [107]. Allerdings ist die Kontrolle des Ladungszustandes des Partikels mit der beschriebenen Methode dann nicht mehr gegeben. Eine andere Möglichkeit wäre, das Partikel durch kontrollierte Entladung mit niederenergetischen Elektronen wieder auf einen Ladungszustand von einigen hundert Ladungen zu bringen und eine erneute Massebestimmung durchzuführen. Durch die Ionenemission verliert das Teilchen Masse und müsste bei einer erneuten Massebestimmung leichter sein.

5.3 Spektroskopische Untersuchungen

Ein gespeichertes Partikel wird durch Bestrahlung mit 500 eV Photonen in einem Zeitraum von 30 Minuten gezielt aufgeladen, um seine Masse zu bestimmen. Diese Messung ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Aufgetragen ist die radiale Eigenfrequenz $\omega_r/2\pi$ des Partikels und der zugehörige Ladungszustand über der Messzeit. Die Daten zur Massebestimmung sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Während der Messung finden 11 Aufladungsschritte statt. Eine Frequenzänderung von 0,6 Hz entspricht der Emission eines einzelnen Elektrons. Die Masse des Partikels wurde zu 103,90 fg ermittelt. Der Teilchenradius ist $a = 232 \pm 4$ nm.

Nach der Massebestimmung wurde das Partikel mit Synchrotronstrahlung weiter aufgeladen.

Abbildung 5.12 a zeigt das Aufladungsverhalten des Partikels bei sich ändernder Photonenenergie. Die Energie der Photonen wurde von 520 eV bis 580 eV in zeitlich äquidistanten Schritten geändert. Auf diese Weise erhält man aus der gemessenen zeitlichen Entwicklung der Partikelladung eine energieabhängige Ladekurve. Kurve 1 in Abbildung 5.12 a startet bei einem Ladungszustand von etwa 9000 positiven Ladungen. Am Ende dieser Messung trägt das Partikel etwa 30000 Ladungen. Kurve 2 wurde bei einem Ladungszustand von etwa 35000 aufgenommen. Die Messkurve 3 startet mit einem Ladungszustand von ca. 30000 Ladungen und am Ende der Messung trägt das Partikel etwa 62000 Ladungen. Alle drei Ladekurven zeigen eine signifikante Änderung unterhalb der O 1s-Schwelle. Das Oberflächenpotential des Partikels, aufgetragen an der rechten Ordinate, erhöht sich während den Messungen von ca. 50 V auf ca. 400 V. In Abbildung 5.12 b

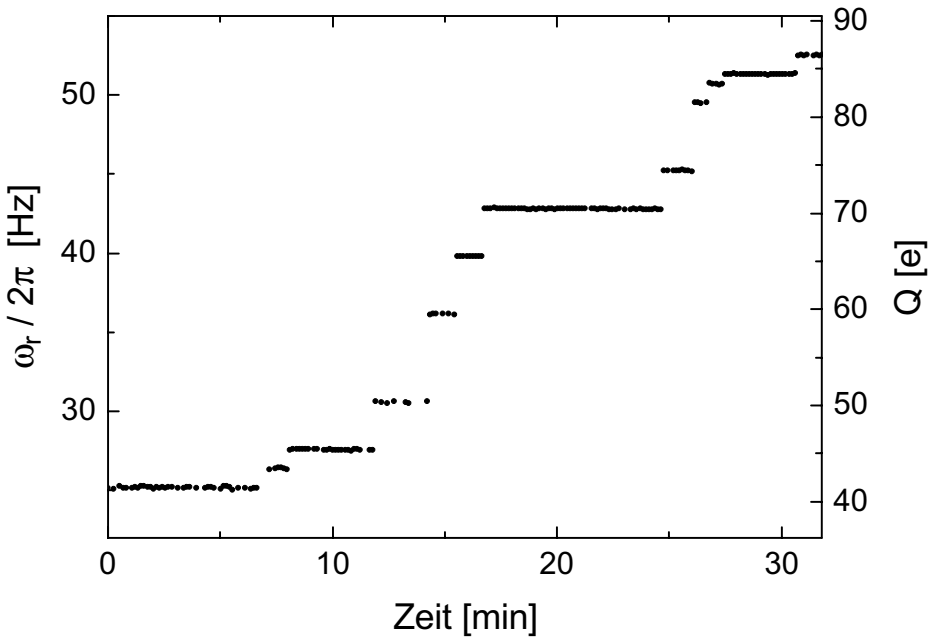

Abbildung 5.11: Aufladungsmessung eines gespeicherten Partikels zur Bestimmung seiner Masse. Das Teilchen wurde mit 500 eV-Photonen bestrahlt. Die Zusammenstellung der Daten erfolgt in Tabelle 5.3.

sind die Ladeströme dQ/dE der Messkurven aus Abbildung 5.12 a dargestellt. Da die Aufladekurven bei unterschiedlichen Photonenflüssen durchgeführt wurden, sind die Ableitungen entsprechend normiert. Als Normierungspunkt wurde der Photonenfluss im Maximum in Kurve 1 (Abb. 5.12 b) gewählt und die anderen Ableitungen wurden auf diesen Fluss skaliert. Das Aufladungsverhalten des Partikels beim niedrigsten Ladungszustand (Kurve 1 in Abb. 5.12 b) zeigt das charakteristische Absorptionsverhalten von SiO_2 in diesem Energiebereich [108]. Das Spektrum besteht aus einer intensiven, asymmetrischen Hauptlinie bei 538,6 eV, gefolgt von einer breiten Struktur etwa 20 eV oberhalb der Hauptlinie bei 560 eV. Dieses Spektrum deckt sich mit experimentellen [109, 110] und theoretischen [89, 111] Arbeiten. Zum Vergleich ist ein Elektronenenergieverlustspektrum aus Referenz [91] im Einschub (Abbildung 5.12 c)) dargestellt. Da der Ladestrom proportional dem Wirkungsquerschnitt ist, erhält man auf diese Weise eine Nahkantenstruktur (Near Edge X-ray Absorption Spectroscopy, NEXAFS) unterhalb der O 1s-Ionisationsschwelle. Die Strukturen treten aufgrund von resonanten Übergängen in unbesetzte Valenzbandzustände auf. Sie lassen sich dabei mit Hilfe von Zustandsdichterechnungen (Density of States, DOS) als auch mit Mehrfachstreuprozessen der auslaufenden Elekronenwellen an geometrischen Strukturen (Multiple Scattering, MS) modellieren.

i	f_i [Hz]	$\Delta f = f_{i+1} - f_i$ [Hz]	ΔN_i	$\Delta f_i / \Delta N_i$ [Hz]	N_i [e]
0	$25,160 \pm 0,056$	$1,221 \pm 0,071$	2	$0,611 \pm 0,036$	$41,4$
1	$26,381 \pm 0,043$	$1,178 \pm 0,053$	2	$0,589 \pm 0,027$	$43,4$
2	$27,559 \pm 0,031$	$3,011 \pm 0,057$	5	$0,602 \pm 0,011$	$45,4$
3	$30,570 \pm 0,048$	$5,572 \pm 0,056$	9	$0,619 \pm 0,006$	$50,3$
4	$36,142 \pm 0,029$	$3,642 \pm 0,031$	6	$0,607 \pm 0,005$	$59,5$
5	$39,784 \pm 0,011$	$3,010 \pm 0,029$	5	$0,602 \pm 0,006$	$65,5$
6	$42,794 \pm 0,027$	$2,407 \pm 0,034$	4	$0,602 \pm 0,009$	$70,4$
7	$45,201 \pm 0,021$	$4,284 \pm 0,029$	7	$0,612 \pm 0,004$	$74,4$
8	$49,485 \pm 0,020$	$1,203 \pm 0,037$	2	$0,602 \pm 0,019$	$81,4$
9	$50,688 \pm 0,031$	$0,619 \pm 0,039$	1	$0,619 \pm 0,039$	$83,4$
10	$51,307 \pm 0,023$	$1,195 \pm 0,039$	2	$0,598 \pm 0,020$	$84,4$
11	$52,502 \pm 0,031$				$86,4$

Tabelle 5.3: Details der Aufladungsmessung aus Abbildung 5.11. Es finden 11 Aufladungsschritte statt in denen sich die Eigenfrequenz um 27,342 Hz von 25,160 Hz auf 52,502 Hz erhöht. Das entspricht einer Ladungsänderung von $\Sigma\Delta N = 45$. Der Mittelwert der Frequenzänderung für die Emission einer Elementarladung ist $\Delta f^1 = 0,608$ Hz. Mit den Speicherbedingungen $\Omega/2\pi = 1047$ Hz und $2V_0 = 1400$ V ergibt sich bei $i = 11$ eine spezifische Ladung von $Q/M = 0,133$ C/kg. Die Teilchenmasse ist $M = 1,0390 \cdot 10^{-16}$ kg.

Die Hauptlinie bei 538,6 eV stellt die Sauerstoff-K-Absorptionskante dar. Sie entsteht durch resonante Übergänge vom O 1s-Orbital in die energetisch niedrigsten, unbesetzten Valenzbandzustände (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, LUMO) [89]. Diese zerfallen über resonante Auger-Prozesse und tragen somit zu einer Aufladung unterhalb der Ionisationsschwelle bei. Die breite Schulterstruktur etwa 20 eV oberhalb der Hauptlinie, stammt von der Ionisationsschwelle vom O 1s-Orbital in SiO_2, die bei ca. 560 eV liegt [91].

In Kurve 2 in Abb. 5.12 b hat sich der Ladestrom gegenüber Kurve 1 deutlich verringert. Die Struktur ähnelt aber noch der von Kurve 1. Der Ladestrom im O 1s-Kontinuum (560 eV) hat stark abgenommen, die Resonanz bei 538 eV ist noch sichtbar. Das Partikelfeld, das im O 1s-Kontinuum in Kurve 2 etwa 250 V beträgt, hält die langsamen Elektronen zurück. Das sind vor allem Photoelektronen, Sekundärelektronen und Si L-VV Auger-Elektronen mit ca. 90 eV [96]. Alle anderen Elektronen besitzen ausreichend kinetische Energie, um das Partikel verlassen zu können. In Kurve 3 hat sich der Ladestrom noch weiter verringert. Im O 1s-Kontinuum gibt es keine Aufladung mehr, lediglich im Bereich der Hauptlinie um 538 eV können noch Elektronen dem stark geladenen Partikel entkommen. Ihr Anteil ist allerdings stark gegenüber dem in Kurve 1 reduziert. Das Maximum der Resonanz in Kurve 3 ist um etwa 2 eV gegenüber dem von Kurve 1 zu niedrigeren Energien verschoben. Ausserdem wird die Struktur mit steigender Partikelladung

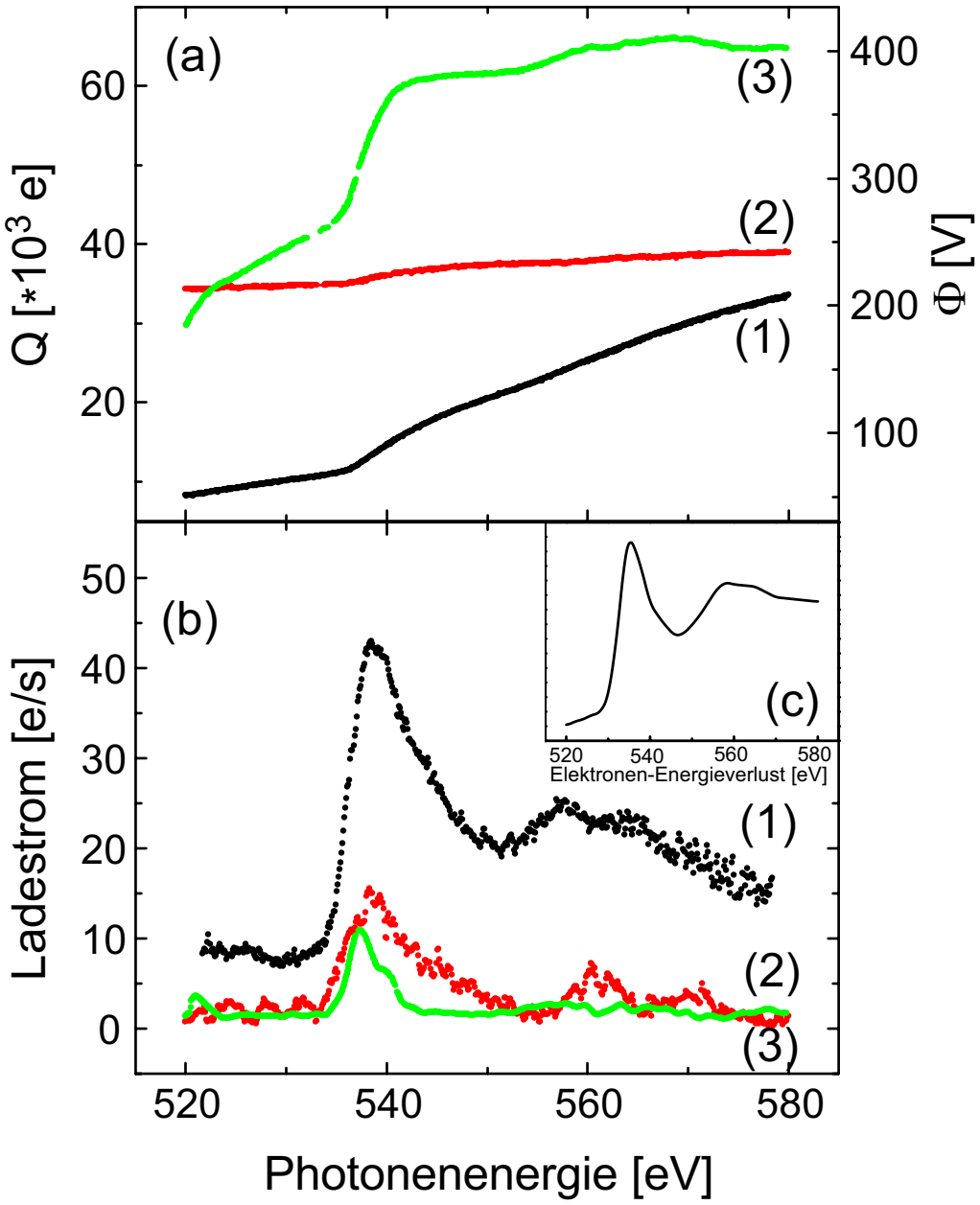

Abbildung 5.12: Aufladekurven eines gespeicherten SiO_2-Partikels als Funktion der Photonenenergie im Bereich der O 1*s*-Kante bei verschiedenen Ladungszuständen des Partikels (a), Ladeströme dQ/dE der Aufladungskurven (b) und Elektronenenergieverlustspektrum nach [91] zum Vergleich (c).

schmaler. Dies ist eine direkte Folge des Ladungszustandes. Unterhalb der O 1s-Ionisationskante werden Elektronen mit verschiedener kinetischer Energie von nahezu 0 eV bis zu Energien > 500 eV gebildet. Langsame Elektronen stammen dabei aus resonanten „Shakeoff“-Prozessen und inelastischer Streuung. Schnelle Elektronen werden durch den normalen Auger-Prozess und durch die direkte Ionisation von Valenzschalen produziert. Der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation von Valenzschalen ist allerdings in diesem Energiebereich vernachlässigbar. Die schnellsten Elektronen stammen aus resonanten Auger-Prozessen. Diese können selbst bei den höchsten Ladungszuständen vom Partikel emittiert werden und zur weiteren Aufladung des Partikels beitragen.

Theoretische Arbeiten zeigen, dass die Hauptlinie bei 538 eV aus drei Substrukturen (A1, T1 und T') auf der niederenergetischen und zwei Substrukturen (E1 und E2) auf der hochenergetischen Seite besteht, die durch Anregung aus dem O 1s-Orbital besetzt werden können [89]. Die bei der Relaxation entstehenden Elektronen werden mit steigender Partikelladung zunehmend vom Coulombfeld zurückgehalten. Ausserdem können die Auger-Elektronen oberflächennahe Sekundärelektronen erzeugen. Diese können bei geringem Ladungszustand das Partikel verlassen und aufladen. Bei den höheren Ladungszuständen in den Kurven 2 und 3 in Abb. 5.12 a werden auch sie vom Partikelfeld zurückgehalten, was zu geringeren Ladeströmen in den Kurven 2 und 3 in Abbildung 5.12 b führt. Dies erklärt die Veränderung der Hauptlinienstruktur. Allerdings sollte das erreichte Oberflächenpotential von ca. 400 V (Kurve 3 in Abb. 5.12 a) nicht in der Lage sein, die schnellen Auger-Elektronen, die im O 1s-Kontinuum entstehen, zurückzuhalten. Die Elektronen aus dem O K-$L_{23}L_{23}$- und dem O K-L_1L_{23}-Auger-Prozess besitzen etwa 507 eV bzw. 485 eV kinetische Energie [112]. Damit sollten sie das Partikel bei den gemessenen Ladungszuständen verlassen und aufladen können. Bei dielektrischen Partikeln kann es aber, im Gegensatz zu Metallpartikeln, dazu kommen, dass die Ladung nicht gleichmässig auf der Oberfläche verteilt ist. Dies kann zu einer Ladungslokalisierung und damit zu höheren lokalen Feldstärken führen, die dann die Elektronen zurückhalten können. Eine aktuelle theoretische Arbeit zeigt, das zweifach koordinierte Siliziumatome Fallen für Ladungsträger in amorphen SiO_2 sein können [113], was zu einer inhomogenen Ladungsverteilung und damit lokal höheren Feldstärken führen kann.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Motivation dieser Arbeit bestand darin, erstmals Experimente an einzelnen, isolierten Nanopartikeln mit Synchrotronstrahlung zu realisieren. Die besondere Herausforderung dabei ist, die Partikel wohl lokalisiert und über lange Zeiträume zu speichern. Für diese Experimente wurde eine neue Apparatur geplant und aufgebaut. Als Untersuchungsobjekte dienten sphärische Siliziumdioxid-Partikel mit einem Durchmesser von 500 nm. Sie wurden in einer dreidimensionaler Quadrupolfalle elektrodynamisch gespeichert. Mit Hilfe eines empfindlichen Streulichtnachweises gelang die Bestimmung ihrer Masse und des Ladungszustandes mit hoher Genauigkeit. Die Experimente wurden am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin-Adlershof durchgeführt.

6.1 Ergebnisse der Messungen

Die gespeicherten Partikel wurden nach ihrer Charakterisierung mit Synchrotronstrahlung aufgeladen. Die Aufladung erfolgt dabei durch Elektronenemission. Die Genauigkeit der Messmethode erlaubt es, bei niedrig geladenen Partikeln eine Änderung des Ladungszustandes um ein einzelnes Elektron zu detektieren.

Die Abhängigkeit der Elektronenemission von der Photonenenergie wurde in einer Reihe von Aufladungsexperimenten untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Anzahl der emittierten Ladungen mit steigender Photonenenergie zunimmt. Während bei niedrigen Anregungsenergien (30 - 80 eV) vorwiegend ein Elektron pro absorbierten Photon emittiert wird, konnte bei Energien von 500 - 560 eV die Emission von bis zu sieben Elektronen pro Aufladungsschritt beobachtet werden. Die Emission von einem oder zwei Elektronen bei niedrigen Photonenenergien unterhalb der Si $2p$-Schale erfolgen durch die Photoionisation von Valenzelektronen. Übersteigt die Photonenenergie die Bindungsenergie der Si $2p$-Schale, so können neben der Emission von Innerschalenelektronen auch Elektronen, resultierend aus Auger-Effekten, emittiert werden. Diese Prozesse führen zu Ladungsänderungen $\Delta Q > 1$ pro Absortionsprozess. Steigert man die Photonenenergie auf 500 eV, so

erhöht sich die Eindringtiefe für die Photonen deutlich. Die Absorption der Photonen und die Erzeugung eines freien Elektrons findet dann vor allem im Partikelinneren statt. Die mittlere freie Weglänge dieser Elektronen ist aber kleiner als der Partikelradius, so dass es zu inelastischen Streuprozessen kommt. Dabei werden viele Sekundärelektronen erzeugt von denen einige das Partikel verlassen können und zur Aufladung beitragen. Dies führt zu den beobachteten Schritthöhen (bis zu sieben Ladungen pro Schritt) in der Aufladekurve. Mit Hilfe der Verteilung der emittierten Elektronen und einer angepassten Poisson-Verteilung kann die totale Sekundärelektronenausbeute für die jeweilige Photonenenergie ermittelt werden. Dabei werden auch Absorptionsprozesse berücksichtigt, die nicht zu einer Ladungsänderung führen. Dies ist z.B. der Fall, wenn die Sekundärelektronen zu tief im Partikel erzeugt werden und auf ihrem Weg an die Oberfläche zu viel Energie verlieren. Ihre restliche Energie reicht dann nicht mehr aus, um das Partikel verlassen zu können. Die totale Sekundärelektronenausbeute zeigt eine Energieabhängigkeit, wie man sie von Experimenten mit Elektronenbeschuss kennt.

Bei niedrigem Ladungszustand des Partikels ist der Detektionswinkel für die emittierten Elektronen gleich dem vollen Raumwinkel 4π. Damit lassen sich die Ausbeuten bei verschiedenen Photonenenergien schon mit einigen zehn bis hundert Ladungen bestimmen. Die emittierten 94 Ladungen in einem Zeitraum von 5 Stunden in Abbildung 5.1 entsprechen beispielsweise einem Strom von ca. $8 \cdot 10^{-22}$ A. Ströme dieser Grössenordnung sind mit einem Amperemeter nicht messbar.

Die Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen wurde aus Aufladungskurven ermittelt. Mit steigender positiver Ladung hält das Partikel immer mehr Sekundärelektronen zurück, bis nur noch schnelle Photo- und Auger-Elektronen zur Aufladung beitragen. Aus der Energieverteilung konnte die Ausdringtiefe der Sekundärelektronen zu etwa 10 nm abgeschätzt werden.

Beim Aufladen wurde festgestellt, dass es bei höheren Oberflächenpotentialen zu Entladeprozesse kommt, die das Erreichen des theoretisch möglichen Wertes verhindern. Eine Analyse zeigt, dass der Logarithmus des Entladestromes proportional zum Kehrwert der Oberflächenfeldstärke ist. Eine solche Abhängigkeit wird für Feldemissionseffekte vorausgesagt. Der Verlust positiver Ladungen wird demzufolge wahrscheinlich von Ionenfeldemission verursacht. Die beobachteten Ergebnisse wurden mit Veröffentlichungen verglichen, die zur gleichen Schlussfolgerung gelangt sind. Die gemessene Schwelle für die Entladeprozesse wurde zu $F = 1,1 \cdot 10^9$ V m^{-1} ermittelt. Dieser Wert ist etwa eine Grössenordnung kleiner als typische Werte, die für Metalloberflächen bekannt sind. Bei dielektrischen Materialien kann dieser Wert aber, aufgrund des eindringenden elektrischen Feldes, reduziert sein. Die bestimmte Feldstärke liegt zudem im Bereich der elektrischen Festigkeit des Partikelmaterials SiO_2. Damit kann auch der elektrische Durchschlag für die Feldemission verantwortlich sein. Einen entsprechenden Vorschlag findet man in der Literatur. Die genauen Ursachen konnten aber nicht abschlies-

send geklärt werden.

Das Aufladungsverhalten eines gespeicherten Partikels bei verschiedenen Ladungszuständen wurde mit Hilfe von Messungen an der O 1s-Kante untersucht. Damit sind erstmals NEXAFS-Messungen an isolierten Nanopartikeln gelungen. Bei niedrigen Ladungszuständen liefert der Ladestrom, der dem Absorptionsquerschnitt proportional ist, die aus Experimenten und theoretischen Arbeiten bekannten Röntgenabsorbtionsstrukturen von Siliziumdioxid. Steigt die Partikelladung, so ändert sich der Ladestrom. Der Beitrag im O 1s-Kontinuum, wo vor allem Photoelektronen mit geringer kinetischer Energie entstehen, nimmt zunächst ab und verschwindet schliesslich. Das Partikel wird, bei allen Ladungszuständen, am effizientesten im Bereich der Sauerstoff K-Absorptionskante aufgeladen. Dort tragen schnelle Elektronen aus resonanten Auger-Prozessen zur Aufladung bei. Diese besitzen ausreichend Energie um das Partikel selbst bei den höchsten Ladungszuständen verlassen zu können. Allerdings verringert sich auch ihr Anteil mit steigendem Oberflächenpotential. Das errechnete Potential ist aber eigentlich zu klein, um die resonanten Auger-Elektronen nennenswert zu beeinflussen. Für den geringeren Anteil dieser Elektronen bei hohen Ladungszuständen, sind möglicherweise Ladungslokalisierungen verantwortlich, die auch in der Literatur diskutiert werden.

6.2 Ausblick

Mit der vorhandenen Apparatur konnten erstmals eine Reihe von Messungen mit Synchrotronstrahlung an gespeicherten Nanopartikeln durchgeführt werden. Bei den durchgeführten Experimenten traten aber auch einige Probleme im vorhandenen Aufbau auf, deren Verbesserungen aber über die vorliegende Arbeit hinausgehen. Ein wichtiger Punkt ist sicherlich die Ergänzung einer Mess-Regel-Schleife, die die Fallenparameter kontrolliert und einstellt. Durch das manuelle Nachregeln von Fallenfrequenz und Amplitude kam es besonders bei hoch geladenen Teilchen oft zum Verlust der Partikel. Mit einer entsprechenden Automatisierung könnte dies verhindert werden. Desweiteren kann dann auch der Aufladeprozess beschleunigt durchgeführt werden und damit die Zeit, bis ein hoch geladenes Partikel für Messungen zur Verfügung steht, verkürzt werden.

Insbesondere wenn man kleinere Partikel im Grössenbereich von einigen Nanometern untersuchen will, müssen neue Wege beschritten werden. Grundvoraussetzung dafür ist eine Verbesserung des optischen Nachweises, da die Streulichtintensität in diesem Grössenbereich mit der sechsten Potenz des Radius abnimmt. Um ein gespeichertes Partikel in der Falle nachzuweisen, sind Einzelphotonendetektoren notwendig, die Streulicht oder Fluoreszenzlicht der Partikel empfindlich nachweisen können. Partikel in diesem Grössenbereich lassen sich ausserdem mit der vorhandenen Methode nicht als Einzelpartikel in die Falle transferieren, da sie agglomerieren. Ein Ansatz ist, die Partikel gelöst in einem Flüssigkeitstropfen

in die Falle einzubringen und das Lösungsmittel zu verdunsten. Da sich während des Verdunstens das Q/M-Verhältnis z.T. sehr schnell ändert, müssen die Fallenparameter ebenfalls automatisch nachgeregelt werden.

Erste Experimente mit flüssigen Aersolpartikeln befinden sich in Vorbereitung. Dabei kommen zunächst Silikonöle zum Einsatz, die im Vakuum nicht verdunsten. Die Partikel können z.B. bis zum Rayleigh-Limit aufgeladen werden, bevor sie durch Coulomb-Explosion Masse und Ladung verlieren. Eine neue Druckstufe befindet sich in der Testphase. Mit ihr wird es möglich sein, den Druck in der Experimentierkammer variabel bis zu Normaldruck einzustellen. Damit können erstmals gespeicherte Flüssigkeitspartikel mit hohem Dampfdruck mit weicher Röntgenstrahlung untersucht werden.

Weiterhin sollte die Ionen-Feldemission und die Sekundärelektronenemission weiter systematisch untersucht werden. Dabei sollte vor allem die Grössenabhängigkeit und die Materialabhängigkeit von Interesse sein. Auch dafür sind, wie bereits erwähnt, Verbesserung bei Injektion und im optischen Nachweis erforderlich.

Die gemessenen NEXAFS-Spektren können ebenfalls für andere Stoffsysteme durchgeführt werden. Ein Aspekt dabei wäre, die Partikel *in situ* zu bedampfen und die Änderungen im Aufladeverhalten zu untersuchen.

Anhang A

Das Messprogramm

Die Aufnahme der Messdaten und die Datenreduktion erfolgt mit Hilfe eines PCs. Das Hauptfenster des Messprogramms ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die Frequenz f_{HF} und die Amplitude $2V_0$ der Fallenspannung werden per Hand am Funktionsgenerator eingestellt. Das Messprogramm fragt die eingestellten Werte per GPIB-Bus vom Funktionsgenerator und dem Spannungsmessgerät ab. Die Frequenzen der Teilchenoszillationen werden permanent mit Hilfe des von der APD detektierten Streulichtes gemessen. Dazu werden die Spannungswerte, die die APD ausgibt, mit dem Datenerfassungssystem ADwinGold [79] digitalisiert. Das Messprogramm fragt diese Daten entsprechend der eingestellten Samplezeit per USB-Bus ab und führt für jeden Datensatz eine FFT durch, mit der die Bewegungsfrequenzen ω_r und ω_z ermittelt werden. Diese werden im Frequenzfenster (oberer Graph) im Hauptfenster des Messprogrammes dargestellt. Die Werte für f_{min} und f_{max} des Frequenzfensters müssen dabei entsprechend den Eigenfrequenzen gewählt werden. Insbesondere ist darauf zu achten, dass die Frequenzpeaks nicht während der Messung aus dem Fenster wandern. Um vom Programm als Frequenzwert erkannt zu werden, müssen die Signalhöhen über der frei wählbaren Schwelle liegen (hellblaue Linie im Frequenzfenster). Die Anzahl der Peaks, die das Programm abspeichern soll kann variiert werden. Die detektierten Frequenzwerte werden nach jeder Messung in das Datenfile geschrieben. Dieses wird zu Beginn jeder neuen Messung erzeugt. Fallenfrequenz, Spannungsamplitude, Samplezeit und das aktuelle Datum werden in den Header der Datei geschrieben.

Mit Hilfe der Messgrössen $\Omega = 2\pi f_{\mathrm{HF}}$, $2V_0$, ω_r und der vorher bestimmten Masse M des Partikels wird die Ladung mit Hilfe von

$$Q = M \cdot \sqrt{2}\omega_r \Omega z_0^2 / V_0 \tag{A.1}$$

ermittelt und im Programmfenster dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass der erste detektierte Frequenzpeak im oberen Fenster der Eigenfrequenz ω_r zuzuordnen ist.

Die zeitliche Entwicklung der Bewegungsfrequenzen kann im unteren Graphen wähend der Messung verfolgt werden. Dabei kann zwischen der Darstellung der

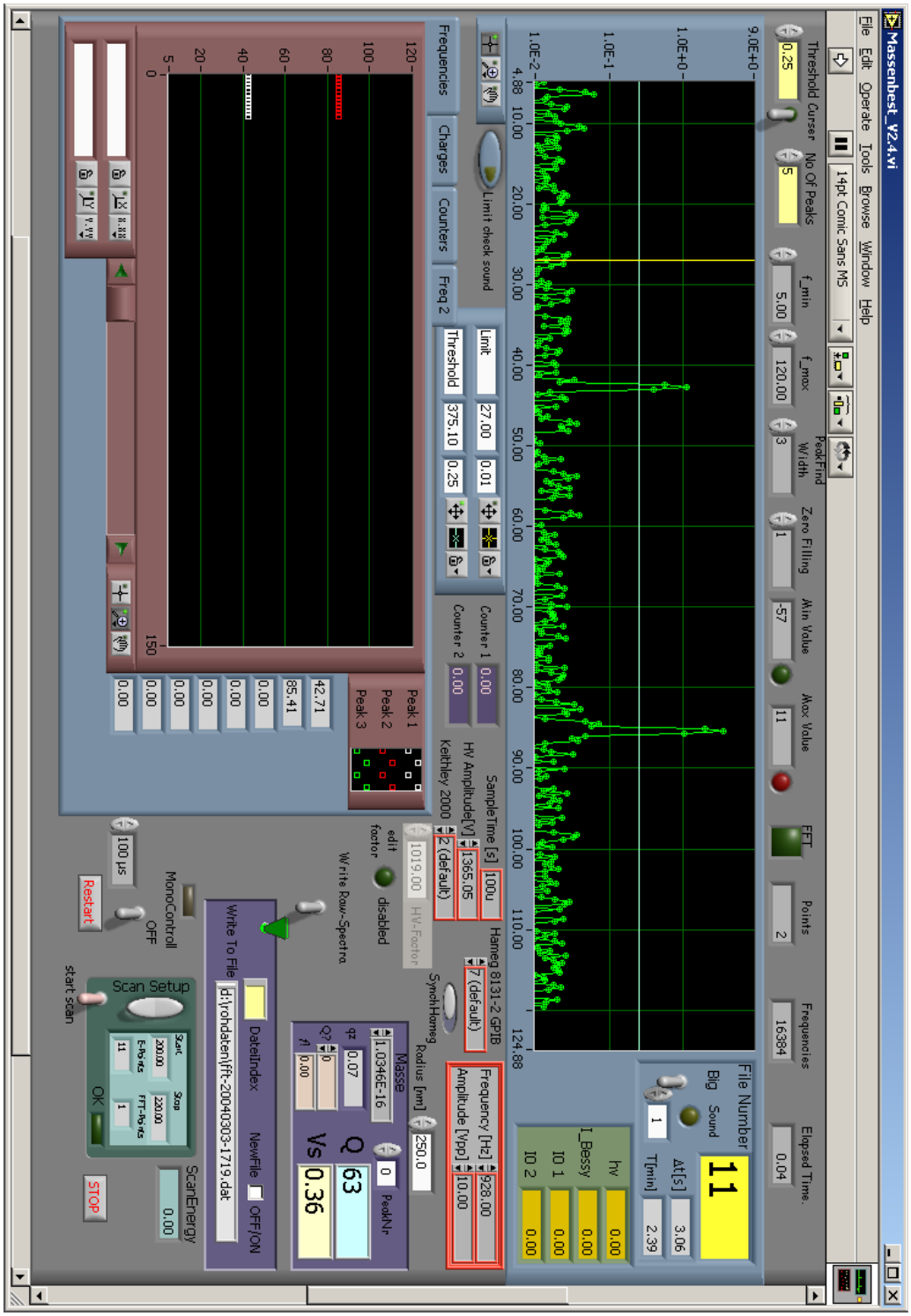

Abbildung A.1: Hauptfenster des Messprogramms.

Frequenzen oder der Partikelladung gewählt werden.

Anhang B

Konstanten und Einheiten

Angaben nach [114].

Atomare Masseneinheit	u	$=$	$10^{-3} N_A^{-1}$ kg mol^{-1}
		$=$	$1,660\ 540\ 2 \cdot 10^{-27}$ kg
Avogadro-Zahl	N_A	$=$	$6,022\ 136\ 7 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Boltzmann-Konstante	k_B	$=$	$1,380\ 658 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
Elektrische Feldkonstante	ε_0	$=$	$\frac{1}{\mu_0 c^2}$
		$=$	$8,854\ 187\ 817$ $\cdot 10^{-12}$ A s V^{-1} m^{-1}
Elementarladung	e	$=$	$1,602\ 177\ 33 \cdot 10^{-19}$ C
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	$=$	$2,997\ 924\ 58 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}
Loschmidt-Konstante	n_0	$=$	$2,686\ 763 \cdot 10^{25}$ m^{-3}
Magnetische Feldkonstante	μ_0	$=$	$4\pi \cdot 10^{-7}$ N A^{-2}
		$=$	$1,256\ 637\ 061\ 4$ $\cdot 10^{-6}$ V s A^{-1} m^{-1}
Plancksches Wirkungsquantum	h	$=$	$6,626\ 075\ 5 \cdot 10^{-34}$ J s
	$\hbar$	$=$	$\frac{h}{2\pi}$
		$=$	$1,054\ 572\ 67 \cdot 10^{-34}$ J s
Ruhemasse			
- des Elektrons	m_e	$=$	$9,109\ 389\ 7 \cdot 10^{-31}$ kg
- des Protons	m_p	$=$	$1,672\ 623\ 1 \cdot 10^{-27}$ kg
- des Neutrons	m_n	$=$	$1,674\ 928\ 6 \cdot 10^{-27}$ kg

Elektronenvolt	1 eV	$=$	$1,602 \cdot 10^{-19}$ J
Millibar	1 mbar	$=$	10^2 Pa
Angström	1 Å	$=$	10^{-10} m
Umrechnung Energie - Wellenlänge	E [eV] $\cdot\ \lambda$ [nm]	$=$	$1239,842\ 433\ 5$ eV nm

Literaturverzeichnis

[1] M.-C. Daniel and D. Astruc. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.*, 104:293–346, 2004.

[2] K.S. Hamad, R. Roth, J. Rockenberger, T. van Buuren, and A.P. Alivisatos. Structural disorder in colloidal InAs and CdSe nanocrystals observed by X-ray absorption near-edge spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83:3474–3477, 1999.

[3] Space dust in a vacuum. Phys. Rev. Focus 5, story 29, 2000.

[4] H.A. Zook and J.E. McCoy. Large scale lunar horizon glow and a high altitude lunar dust exosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 18:2117–2120, 1991.

[5] B. Walch, M. Horanyi, and S. Robertson. Charging of dust grains in plasma with energetic electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 75:838–841, 1995.

[6] A.A. Sickafoose, J.E. Colwell, M. Horanyi, and S. Robertson. Photoelectric charging of dust particles in vacuum. *Phys. Rev. Lett.*, 84:6034–6037, 2000.

[7] B.T. Draine. Photoelectric heating of interstellar gas. *ApJS*, 36:595–619, 1978.

[8] J.C. Weingartner and B.T. Draine. Photoelectric emission from interstellar dust: grain charging and gas heating. *ApJS*, 134:263–281, 2001.

[9] A.N. Witt, K.D. Gordon, and D.G. Fourton. Silicon nanoparticles: Source of extended red emission? *ApJ*, 501:L111–L115, 1998.

[10] V. Pironello, C. Liu, L. Shen, and G. Vidali. Laboratory synthesis of molecular hydrogen on surfaces of astrophysical interest. *ApJ*, 475:L69–L72, 1997.

[11] L.-W. Wang, M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti. Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 91:056404–1–056404–4, 2003.

[12] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, I. Mihalcescu, J.C. Vial, R. Romestain, F. Muller, and A. Bsiesy. Auger and coulomb charging effects in semiconductor nanocrystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2228–2231, 1995.

[13] T.D. Krauss and L.E. Brus. Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 83:4840–4843, 1999.

[14] W. Paul and M. Raether. Das elektrische Massenfilter. *Z. Physik*, 140:262–273, 1955.

[15] R.F. Wuerker, H. Shelton, and R.V. Langmuir. Electrodynamic containment of charged particles. *J. Appl. Phys.*, 30:342–349, 1959.

[16] S. Schlemmer, J. Illemann, S. Wellert, and D. Gerlich. Nondestructive high-resolution and absolute mass determination of single charged particles in a three-dimensional quadrupole trap. *J. Appl. Phys.*, 90:5410–5418, 2001.

[17] S. Arnold, S. Holler, J.H. Li, A. Serpengünzel, W.A. Auffermann, and S.C. Hill. Aerosol particle microphotography and glare-spot absorption spectroscopy. *Opt. Lett.*, 20:773–775, 1995.

[18] S. Arnold and L.M. Folan. Fluorescence spectrometer for a single electrodynamically levitated microparticle. *Rev. Sci. Instrum.*, 57:2250–2253, 1986.

[19] S. Arnold and N. Hessel. Photoemission from single electrodynamically levitated microparticles. *Rev. Sci. Instrum.*, 56:2066–2069, 1985.

[20] S. Arnold, M. Neumann, and A.B. Pluchino. Molecular spectroscopy of a single aerosol particle. *Opt. Lett.*, 9:4–6, 1984.

[21] R.E. Preston, T.R. Lettieri, and H.G. Semerjian. Characterization of single levitated droplets by Raman spectroscopy. *Langmuir*, 1:365–367, 1985.

[22] R.E. Spjut, A.F. Sarofim, and J.P. Longwell. Laser heating and particle temperature measurement in an electrodynamic balance. *Langmuir*, 1:355–360, 1985.

[23] G. Jacobs, I. Egry, K. Mayer, D. Platzek, J. Reske, and R. Frahm. Extended X-ray-absorption fine structure studies of levitated undercooled metallic melts. *Rev. Sci. Instrum.*, 67:3683–3687, 1996.

[24] C. Graf and A. van Blaaderen. Metallodielectric colloidal core-shell particles for photonic application. *Langmuir*, 18:524–534, 2001.

[25] E.H. Brandt. Levitation in physics. *Science*, 243:349–355, 1989.

[26] E.J. Davis. A history of single aerosol particle levitation. *Aerosol Science and Technology*, 26:212–254, 1997.

[27] E.C. Beaty. Simple electrodes for quadrupole ion traps. *J. Appl. Phys.*, 61:2118–2122, 1987.

[28] E.J. Davis, M.F. Buehler, and T.L. Ward. The double-ring electrodynamic balance for microparticle characterization. *Rev. Sci. Instrum.*, 61:1281–1288, 1990.

[29] J. Illemann. *Präzisionsmassebestimmung einzelner Partikel im Femtogrammbereich und Anwendungen in der Oberflächenphysik*. Dissertation, TU Chemnitz, 2000. http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2000/0067.

[30] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 25:377–445, 1908.

[31] H.C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc. New York, 1957.

[32] Mie-calculator. http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html.

[33] E.D. Palik, editor. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, San Diego, 1998.

[34] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.

[35] B. Berge, K. Sudholz, B. Steiner, J. Rohmann, and E. Rühl. In situ size determination of single levitated solid aerosols. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:5485–5489, 1999.

[36] E.J. Davis. Electrodynamic balance stability characteristics and applications to the study of aerocolloidal particles. *Langmuir*, 1:379–387, 1985.

[37] M.A. Philip, F. Gelbard, and S. Arnold. An absolute method for aerosol particle mass and charge measurements. *J. Colloid Interface Sci.*, 91:507–515, 1983.

[38] G. Hars and Z. Tass. Application of quadrupole ion trap for the accurate mass determination of submicron size charged particles. *J. Appl. Phys.*, 77:4245–4250, 1995.

[39] J. Schwinger. On the classical radiation of accelerated electrons. *Phys. Rev.*, 75:1912–1925, 1949.

[40] E.-E. Koch, D.E. Eastman, and Y. Farge. Synchrotron radiation - a powerful tool in science. In E.-E. Koch, editor, *Handbook on Synchrotron Radiation*, volume 1A, pages 1–64. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983.

[41] P. Lenard. Ueber die lichtelektrische Wirkung. *Ann. Phys.*, 8:149–198, 1902.

[42] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.*, 17:132–148, 1905.

[43] M.O. Krause. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8:307–327, 1979.

[44] L. Meitner. Über die Entstehung der β-Strahl-Spektren radioaktiver Substanzen. *Z. Physik*, 9:131–144, 1922.

[45] H. Robinson. The secondary corpuscular rays produced by homogeneous X-rays. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 104:455–479, 1923.

[46] T.A. Carlson and M.O. Krause. Experimentell evidence for double electron emission in an Auger process. *Phys. Rev. Lett.*, 14:390–392, 1965.

[47] J. Viefhaus, S. Cvejanovic, B. Langer, T. Lischke, G. Prümper, D. Rolles, A.V. Golovin, A.N. Grum-Grzhimailo, N.M. Kabachnik, and U. Becker. Energy and angular distribution of electrons emitted by direct double Auger decay. *Phys. Rev. Lett.*, 92:083001–1–083001–4, 2004.

[48] M. Ya. Amusia, I.S. Lee, and V.A. Kilin. Double Auger decay in atoms: Probability and angular distribution. *Phys. Rev. A*, 45:4576–4587, 1992.

[49] B. Langer. *Zur Energieabhängigkeit von Photoelektronensatelliten*. Dissertation, TU Berlin, 1992. AMS Press, Inc., New York.

[50] U. Becker, D. Szostak, M. Kupsch, H.G. Kerkhoff, B. Langer, and R. Wehlitz. Decay of the Xe 4d $\rightarrow$ np excitations: resonant shake-off versus shake-up and spectator transitions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22:749–762, 1989.

[51] R. Kollath. Sekundärelektronen-Emission fester Körper bei Bestrahlung mit Elektronen. In S. Flügge, editor, *Elektronen-Emission, Gasentladungen I*, number XXI in Handbuch der Physik, pages 232–303. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956.

[52] P. Varga and H. Winter. Slow Particle-Induced Electron Emission from Solid Surfaces. In G. Höhler, editor, *Particle Induced Electron Emission II*, volume 123 of *Springer Tracts In Modern Physics*, pages 149–214. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992.

[53] P.M. Shikhaliev. X-ray-induced secondary electron emission in porous materials. *Technical Physics*, 45:52–55, 2000.

[54] G.F. Dionne. Origin of secondary-electron-emission yield-curve parameters. *J. Appl. Phys.*, 46:3347–3351, 1975.

[55] G.F. Dionne. Effects of secondary electron scattering on secondary emission yield curves. *J. Appl. Phys.*, 44:5361–5364, 1973.

[56] R. Shimizu. Secondary electron yield with primary electron beam of kilo-electron-volts. *J. Appl. Phys.*, 45:2107–2111, 1973.

[57] E.J. Sternglass. Theory of secondary electron emission. *Sci. Pap.*, 1772, 1954. Westinghouse Research Laboratory, Pittsburgh, PA.

[58] O. Hachenberg and W. Brauer. Secondary electron emission from solids. *Adv. Electron. Electron Phys.*, 11:413–499, 1959.

[59] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready reference book of chemical and physical data*, chapter 12, pages 131–132. CRC press, Boca Raton, 84th edition, 2003-2004.

[60] B.T. Draine and E.E. Salpeter. On the physics of dust grains in hot gas. *ApJ*, 231:77–94, 1979.

[61] A. Schmidt-Ott, P. Schurtenberger, and H.C. Siegmann. Enormous yield of photoelectrons from small particles. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1284–1287, 1980.

[62] G. Faraci, A.R. Pennisi, and G. Margaritondo. Mechanism of photoelectron yield enhancement from Ag clusters. *Phys. Rev. B*, 40:4209–4211, 1989.

[63] Z.J. Ding, H.M. Li, X.D. Tang, and R. Shimizu. Monte Carlo simulation of absolute secondary electron yield of Cu. *Appl. Phys. A*, 78:585–587, 2004.

[64] M. Horanyi, H.L.F. Houpis, and D.A. Mendis. Charged dust in the earth's magnetosphere. *Astrophysics and Space Science*, 144:215–229, 1988.

[65] L. Spitzer, Jr. and M.P. Savedoff. The temperature of interstellar matter. III. *ApJ*, 111:593–608, 1950.

[66] J.E. Lilienfeld. Die Röntgenstrahlung der Kathode bei der autoelektronischen Entladung. *Phys. Z.*, 23:506–511, 1922.

[67] R.H. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 119:173–181, 1928.

[68] E.W. Müller. Feldemission. In S. Flügge and F. Trendelenburg, editor, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, volume XXVII, pages 290–360. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1953.

[69] S.G. Wang, Q. Zhang, S.F. Yoon, J. Ahn, Q. Zhou, Q. Wang, D.J. Yang, J.Q. Li, and S.Z. Shanyong. Electron field emission enhancement effects of nano-diamond films. *Surface and Coatings Technology*, 167:143–147, 2003.

[70] J. Yu, E.G. Wang, and X.D. Bai. Electron field emission from carbon nanoparticles prepared by microwave-plasma chemical-vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 78:2226–2228, 2001.

[71] J. Pavlu, Z. Nemecek, J. Safrankova, and I. Cermak. Emissions from nonconducting negatively charged dust grains. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32:607–612, 2004.

[72] H. Böhnhardt and H. Fechtig. Electrostatic charging and fragmentation of dust near P/Giacobini-Zinner and P/Halley. *Astron. Astrophys.*, 187:824–828, 1987.

[73] B.R. De. Electric potential on solid spheres in a plasma. *Astrophys. Space Sci.*, 30:135–147, 1974.

[74] W. Franz. Dielektrischer Durchschlag. In S. Flügge, editor, *Dielektrika*, number XVII in Handbuch der Physik, pages 155–263. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956.

[75] W. Paul. Electromagnetic traps for charged and neutral particles. *Rev. Mod. Phys.*, 62:531–540, 1990.

[76] S. Wellert. *Wechselwirkung von Elektronen und Molekülen mit einzelnen SiO_2-Nanopartikeln: Massenanalyse in einer Vierpolfalle*. Dissertation, TU Chemnitz, 2003. http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2003/0087.

[77] Pfeiffer Vacuum GmbH, Emmeliusstr. 33, 35614 Asslar. *Betriebsanleitungen*. http://www.pfeiffer-vacuum.de.

[78] HAMAMATSU Photonics. *APD Module C5460-Series, Manual Model C5460-01*.

[79] Jäger Computergesteuerte Messtechnik GmbH
Rheinstraße 2-4, 64653 Lorsch
http://www.adwin.de.

[80] National Instruments Corporation, 11500 N Mopac Expressway
Austin, TX, USA.
http://www.ni.com.

[81] OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060, USA. http://www.OriginLab.com.

[82] MERCK. *Monospher*™*, Technisches Datenblatt.*

[83] S. Schlemmer, S. Wellert, F. Windisch, M. Grimm, S. Barth, and D. Gerlich. Interaction of electrons and molecules with a single trapped nanoparticle. *Appl. Phys. A*, 78:629–636, 2004.

[84] G. R. Wight and C. E. Brion. K-shell excitation of CH_4, NH_3, H_2O, CH_3OH, CH_3OCH_3 and CH_3NH_2 by 2.5 keV electron impact. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 4:25–42, 1974.

[85] M.N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdel, and U. Becker. Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 59:300–306, 1999.

[86] K.R. Wilson, B.S. Rude, T. Catalano, R.D. Schaller, J.G. Tobin, D.T. Co, and R.J. Saykally. X-ray spectroscopy of liquid water microjets. *J. Phys. Chem. B*, 105:3346–3349, 2001.

[87] Center for X-Ray Optics at Lawrence Berkeley National Laboratory, USA. http://www.cxro.lbl.gov/.

[88] N. Saito and I.H. Suzuki. Multiple photoionisation in Ne, Ar, Kr and Xe from 44 to 1300 eV. *Int. J. Mass Spectrosc. Ion Proc.*, 115:157–172, 1992.

[89] I. Tanaka, J. Kawai, and H. Adachi. Near-edge X-ray-absorption fine structure of crystalline silicon dioxides. *Phys. Rev. B*, 52:11733–11739, 1995.

[90] Shang-Di Mo and W.Y. Ching. X-ray absorption near-edge structure in alpha-quartz and stishovite: *Ab initio* calculation with core-hole interaction. *Appl. Phys. Lett.*, 78:3809–3811, 2001.

[91] Z. Wu, F. Seifert, B. Poe, and T. Sharp. Multiple-scattering calculations for SiO_2 polymorphs: a comparison to ELNES and XANES spectra. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:3323–3336, 1996.

[92] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and α-quartz. *Phys. Rev. B*, 66:195107, 2002.

[93] H.W. Biester, M.J. Besnard, G. Dujardin, L. Hellner, and E.E. Koch. Photoemission of pairs of electrons from rare-gas solids. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1277–1280, 1987.

[94] M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker, and E. Rühl. New setup to study trapped nano-particles using synchrotron radiation. *AIP Conf. Proc.*, 705:1062–1065, 2004.

[95] C.C. Venturini, J.F. Spann, and R.H. Comfort. Preliminary results from a laboratory study of charging mechanisms in a dusty plasma. *AIP Conf. Proc.*, 446:73–80, 1998.

[96] J.S. Johannessen and W.E. Spicer. *LVV* Spectra of Si, SiO_2 and Si_3N_4. *Physica Scripta*, 19:355–359, 1979.

[97] T. Kunjunny and D.K. Ferry. The (100) silicon−silicon dioxide interface. II. The Si *LVV* Auger lines. *Phys. Rev. B*, 24:4604–4610, 1981.

[98] E. Schreiber and H.-J. Fitting. Monte Carlo simulation of secondary electron emission from the insulator SiO_2. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 124:25–37, 2002.

[99] H.-J. Fitting, E. Schreiber, J.-Ch. Kuhr, and A. von Czarnowski. Attenuation and escape depths of low-energy electron emission. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 119:35–47, 2001.

[100] R. Kollath. Zur Messung von Geschwindigkeits- und Energieverteilungen. *Ann. Phys.*, 27:721–741, 1936.

[101] C. Jung, BESSY GmbH. persönliche Mitteilung.

[102] I. Cermak. *Laboruntersuchung elektrischer Aufladung kleiner Staubteilchen.* Dissertation, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, 1994.

[103] I. Cermak, E. Grün, and J. Svestka. New results in studies of electric charging of dust particles. *Adv. Space Res.*, 15:(10)59–(10)64, 1995.

[104] Z. Sternovsky, Z. Nemecek, J. Safrankova, and A. Velyhan. Ion field emission from micrometer-sized spherical glass grains. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 29:292–297, 2001.

[105] E.W. Müller and T.T. Tsong, editor. *Field Ion Microscopy.* American Elsevier, New York, 1969.

[106] S.P. Thompson and A. von Engel. Field emission of metal ions and microparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 15:925–931, 1982.

[107] M. Grimm. Speicherung und Charakterisierung von Nanopartikeln mit einer optischen Pinzette. Diplomarbeit, TU Chemnitz, 2000. http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2000/0074.

[108] E. Filatova, V. Lukyanov, R. Barchewitz, J.-M. André, M. Idir, and P. Stemmler. Optical constants of amorphous SiO_2 for photons in the range of 60 - 3000 eV. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:3355–3370, 1999.

[109] F. Bart, F. Jollet, J.P. Duraud, and L. Douillard. Electronic structure of α-quartz: A XANES study of empty states. *phys. stat. sol. (b)*, 176:163–176, 1993.

[110] A. Marcelli, I. Davoli, A. Bianconi, J. Garcia, A. Gargano, C.R. Natoli, M. Benfatto, P. Chiaradia, M. Fanfoni, E. Fritsch, G. Calas, and J. Petiau. Local structure in SiO_2 glasses by oxygen K edge XANES. *J. Phys. (Paris) Colloq.*, 46:C8, 107–112, 1985.

[111] Z.Y. Wu, F. Jollet, and F. Seifert. Electronic structure analysis of α-SiO_2 via x-ray absorption near-edge structure at the Si $K, L_{2,3}$ and O K edges. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:8083–8092, 1998.

[112] H. Öfner, F.P. Netzer, and J.A.D. Matthew. Rare earth metal-SiO_2-Si interfaces monitored by Auger spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:9795–9802, 1992.

[113] V.A. Gritsenko, A.V. Shaposhnikov, G.M. Zhidomirov, and M. Roger. Two fold coordinated silion atom: a hole trap in SiO_2. *Solid State Commun.*, 121:301–304, 2002.

[114] V. Kose and W. Wöger. Neue empfohlene Werte von Fundamentalkonstanten. *Phys. Bl.*, 43:397–399, 1987.

Eigene Arbeiten und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen:

S. Schlemmer, S. Wellert, F. Windisch, M. Grimm, S. Barth und D. Gerlich
„Interaction of electrons and molecules with a single trapped nanoparticle“
Appl. Phys. A **78**, 629-636 (2004).

M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„New Setup To Study Trapped Nano-Particles Using Synchrotron Radiation“
AIP Conf. Proc. **705**, 1062-1065 (2004).

M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„Charging Mechanisms of Trapped, Element-Selectively Excited, Charged Nanoparticles“
in Vorbereitung (2005).

Jahresberichte:

M. Grimm, B. Langer, T. Lischke, E. Rühl, W. Widdra, D. Gerlich,
U. Becker und S. Schlemmer
„Charging of single stored SiO_2 nanoparticles in the soft x-ray regime“
BESSY Jahresbericht 2002, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft m.b.H. (Berlin, 2003), S. 83.

M. Grimm, B. Langer, C. Graf, T. Lischke, S. Schlemmer, W. Widdra,
D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„Photoionization of Single Stored Nanoparticles“
BESSY Jahresbericht 2003, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft m.b.H. (Berlin, 2004), S. 83.

B. Langer, M. Grimm, C. Graf, S. Dembski, R. Lewinski, S. Schlemmer,
D. Gerlich, W. Widdra, U. Becker und E. Rühl
„Strange Birds in a Cage: Controlled Charging of Trapped Nanoparticles“
BESSY Highlights 2004, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft m.b.H. (Berlin, 2005), im Druck.

Konferenzbeiträge:

R. Umbach, S. Barth, M. Grimm, S. Schlemmer, S. Wellert und D. Gerlich
„Mass analysis and optical spectroscopy of trapped nanoparticles“
XIIIth European Conference on Dynamics of Molecular Collisions, Jerusalem, September 2000.

M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„New Setup To Study Trapped Nano-Particles Using Synchrotron Radiation“
BESSY Nutzertreffen, Berlin, 5.-6. Dezember 2002.

M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„New Setup To Study Trapped Nano-Particles Using Synchrotron Radiation“
Eighth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI03), San Francisco, Kalifornien, 25.-29. August 2003.

M. Grimm, B. Langer, T. Lischke, C. Graf, S. Schlemmer, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„Photoionization of Isolated Nanoparticles“
BESSY Nutzertreffen, Berlin, 4.-5. Dezember 2003.

M. Grimm, B. Langer, C. Graf, T. Lischke, S. Schlemmer, W. Widdra, U. Becker, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl
„Photoionisation von einzelnen gespeicherten Nanopartikeln“
68. Physikertagung und AMOP-Frühjahrstagung, 22.-26. März, München 2004: Verhandl. DPG (VI) 39, 7/MS 5.3 (2004).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt insbesondere:

den Mitgliedern des Verbundprojektes „Aufbau und Test eines Messplatzes zur Untersuchung gespeicherter Nanopartikel mit Synchrotronstrahlung“:
Prof. Dr. Eckart Rühl (Uni Würzburg), Prof. Dr. Dieter Gerlich (TU Chemnitz), Prof. Dr. Stephan Schlemmer (Uni Köln), Prof. Dr. Wolf Widdra (Uni Halle), Dr. Burkhard Langer (Max-Born-Institut Berlin) und Prof. Dr. Uwe Becker (Fritz-Haber-Institut Berlin).

nochmals Prof. Dr. Eckart Rühl und Prof. Dr. Stephan Schlemmer für die intensive fachliche Betreuung der Arbeit.

Dr. Burkhard Langer, Dr. Toralf Lischke und Dr. Christina Graf für das Gelingen der zahlreichen Messzeiten.

den Mitarbeitern der BESSY GmbH, insbesondere für die fachliche Betreuung an den benutzten Strahlrohren.

Frau Tischer (MBI) für die REM-Aufnahmen der Partikel.

Dr. Stefan Wellert (TU Berlin) und Silko Barth (Institut f. Plasmaphysik Garching) für die gute Zusammenarbeit während unserer gemeinsamen Zeit an der TU Chemnitz.

den Mitarbeitern der Professur „Gasentladungs- und Ionenphysik“ der TU Chemnitz sowie den Mitarbeitern der Abteilung A1 am Max-Born-Institut für Kurzzeitspektroskopie, Berlin für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinen Eltern Sabine und Fritz Grimm sei an dieser Stelle für ihre uneingeschränkte Unterstützung herzlich gedankt.

Ein besonderes Dankeschön gebührt meiner Frau Felicitas für ihre Liebe, ihr Vertauen und ihre grenzenlose Geduld.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des BMBF-Schwerpunktprogrammes „Erforschung kondensierter Materie mit Großgeräten“ finanziert.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Michael Grimm
Geburtsdatum	19.04.1974
Geburtsort	Karl-Marx-Stadt
Familienstand	verheiratet

Ausbildung und wissenschaftlicher Werdegang:

1980 - 1990	Zehnklassige Polytechnische Oberschule „Albert-Einstein“, Karl-Marx-Stadt
1990 - 1992	Erweiterte Oberschule „Wenzel Verner“, Chemnitz
Juni 1992	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife (Abitur)
1992 - 1993	Zivildienst im Alten- und Pflegeheim „Wilhelm Löhe“, Bamberg
1994	Beginn des Studiums der Physik an der Technischen Universität Chemnitz
August 1996	Vordiplom
1. Dezember 1998	Beginn der Diplomarbeit an der Professur Gasentladungs- und Ionenphysik Thema der Arbeit: *Speicherung und Charakterisierung von Nanopartikeln mit einer optischen Pinzette*
28. Februar 2000	Diplomabschluß
April 2000 - Juni 2003	wissenschaftlicher Angestellter der Professur Gasentladungs- und Ionenphysik an der TU Chemnitz
seit Juli 2003	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie (Lehrstuhl f. Physikalische Chemie I) der Bayerischen Julius-Maximilians Universität, Würzburg
seit Mai 2002	wissenschaftlicher Gastaufenthalt am Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Berlin