

Entwicklung einer Transferoptik für ein  
bildgebendes Sekundärionen-Massenspektrometer

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Birgit Schröppel

aus Ehingen

2011

Tag der mündlichen Prüfung:  
Dekan:  
1. Berichterstatter:  
2. Berichterstatter:

11.01.2011  
Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel  
Prof. Dr. Erich Plies  
Prof. Dr. Oliver Eibl





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Status der bildgebenden SIMS</b>	<b>3</b>
2.1	Instrumentierung . . . . .	3
2.1.1	Primärionenquelle . . . . .	4
2.1.2	Massenspektrometer . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Konzept und Gesamtaufbau</b>	<b>7</b>
3.1	Konzept des Projektes NaKryoS . . . . .	7
3.2	Gesamtaufbau des Sekundärionen-Massenspektrometers . . . . .	8
3.2.1	Gallium-LMIS-FIB als Primärquelle . . . . .	8
3.2.2	rf-Quadrupol-Ionenfalle als Massenspektrometer . . . . .	9
3.2.3	Ionenoptisches Transfersystem . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Die elektrostatische Transferlinse</b>	<b>15</b>
4.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	15
4.1.1	Transmission . . . . .	15
4.1.2	Optische Eigenschaften in paraxialer Näherung . . . . .	16
4.2	Rahmenbedingungen für die Simulationen . . . . .	19
4.2.1	Technische Randbedingungen . . . . .	19
4.2.2	Physikalische Überlegungen . . . . .	20
4.2.3	Startbedingungen der Sekundärionen . . . . .	21
4.3	Simulationen und Ergebnisse . . . . .	22
4.3.1	Transmissionssimulationen und Ergebnisse . . . . .	22
4.3.2	Simulationen und Ergebnisse in paraxialer Näherung . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Das rf-Oktupol Ionenleitsystem</b>	<b>31</b>
5.1	Grundlagen und Theorie . . . . .	31
5.1.1	Potential und Bewegungsgleichung zweidimensionaler rf-Multipole . . . . .	31
5.1.2	Adiabatische Näherung . . . . .	33
5.1.3	Zweidimensionale rf-Multipole in adiabatischer Näherung . . . . .	36

5.2	Transmissionsverhalten des rf-Oktupols . . . . .	36
5.2.1	Analyse des rf-Oktupols in adiabatischer Näherung . . . . .	37
5.2.2	Ergebnisse Teil I . . . . .	39
5.2.3	Analyse des rf-Oktupols durch Simulation . . . . .	41
5.2.4	Ergebnisse Teil II . . . . .	44
5.3	Transmissionsverhalten des rf-Ionenleitsystems . . . . .	47
5.3.1	Simulationsmodell und Startparameter . . . . .	47
5.3.2	Hartkugelstreuomodell zur Dämpfung . . . . .	48
5.3.3	Ergebnisse . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Ergebnisse</b>	<b>59</b>
6.1	Konstruktion und Aufbau der elektrostatischen Transferlinse . . . . .	60
6.2	Integration der Ionenfalle . . . . .	61
6.2.1	Teststand mit Gasionenquelle . . . . .	61
6.2.2	Integration am SEM . . . . .	63
6.2.3	Integration am Zweistrahlergerät . . . . .	64
6.3	Messungen und Ergebnisse . . . . .	66
6.3.1	Messungen am Teststand . . . . .	66
6.3.2	Messungen am SEM . . . . .	68
6.3.3	Messungen am Zweistrahlergerät . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Die rf-Quadrupol-Ionenfalle</b>	<b>79</b>
<b>B</b>	<b>Simulationssoftware SIMION 7 / SIMION 8</b>	<b>81</b>
<b>C</b>	<b>Simulationsergebnisse zur Transferlinse bei molekularen Sekundär- ionen</b>	<b>83</b>
<b>D</b>	<b>Berechnung der Transmissionskurven</b>	<b>85</b>
<b>E</b>	<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>89</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>

# Abbildungsverzeichnis

3.1	rf-Ionenfallen-Massenspektrometer und entsprechender Arbeitszyklus . . . . .	9
3.2	Stabilitätsdiagramm im $a_z - q_z$ Raum . . . . .	11
3.3	Aufbau der Sekundärionen-Massenspektrometers . . . . .	13
4.1	Schematische Skizze der elektrostatischen Transferlinse . . . . .	20
4.2	Transmission und Fokusspannung . . . . .	23
4.3	Optische Eigenschaften in paraxialer Näherung . . . . .	25
4.4	Objektseitige Aberrationskoeffizienten . . . . .	25
4.5	Sphärischer und chromatischer Startwinkel . . . . .	26
4.6	Durchmesser $d_s$ und $d_c$ der bildseitigen Fehlerscheibchen . . . . .	27
4.7	Strahldurchmesser $d$ der Einzellinse . . . . .	28
4.8	Optische Eigenschaften und Strahldurchmesser bei Immersionsbeschaltung	29
4.9	Minimaler Strahldurchmesser $d$ und entsprechende Spannung $U_3$ . . . . .	30
5.1	Bewegung eines geladenen Teilchens in einem elektrischen rf-Feld . . . . .	34
5.2	Zusammengesetztes maximales effektives Potential $V_{\text{eff}}(m, z = 1)$ für einfach geladene Ionen . . . . .	39
5.3	Transmissionskurven und Intensitäten aus adiabatischer Näherung für einfach geladene Ionen . . . . .	42
5.4	Simulationsmodell für den rf-Oktupol . . . . .	43
5.5	Transmissionskurven aus Simulation und adiabatischer Näherung . . . . .	45
5.6	Intensitätsprofile aus adiabatischer Näherung und aus Simulationen . . . . .	46
5.7	Schematisch Skizze des rf-Ionenleitsystems . . . . .	48
5.8	Transmission durch das rf-Ionenleitsystem für verschiedene rf- Amplituden und verschiedene Drücke . . . . .	52
5.9	Maximum $E_c$ der Energieverteilung und Energiebreite (FWHM) der Ionen nach Transmission durch das rf-Ionenleitsystem . . . . .	54
5.10	Räumliche Konditionierung der Masse 100 u durch Dämpfung . . . . .	57
5.11	Räumliche Konditionierung der Masse 1000 u durch Dämpfung . . . . .	58
6.1	Elektrostatische Transferlinse . . . . .	60

6.2	Teststand ohne elektrostatische Transferlinse . . . . .	62
6.3	Teststand mit elektrostatischer Transferlinse . . . . .	63
6.4	Integration am SEM . . . . .	64
6.5	Integration am Zweistrahlergerät . . . . .	65
6.6	Vergleich verschiedener Dämpfungsgase . . . . .	69
6.7	Teststand mit elektrostatischer Transferlinse ohne und mit Dämpfung .	70
6.8	Massenspektrometrische Tiefenprofilierung . . . . .	73
6.9	Mapping an Teststruktur . . . . .	73
C.1	Transmission und Sondendurchmesser bei alternativer Energieverteilung	84
C.2	Immersionsbeschaltung bei alternativer Energieverteilung . . . . .	84
D.1	Startparameter und Verlauf der potentiellen Energie am Umkehrpunkt für gegebene Startparameter . . . . .	87

# Tabellenverzeichnis

- 5.1 Zusammenstellung zum zusammengesetzten maximalen effektiven Potential  $V_{\text{eff}}(m)$  . . . . . 50
- 6.1 Druck im rf-Ionenleitsystem bei Dämpfung . . . . . 68



# Kapitel 1

## Einleitung

Für die Untersuchung subzellulärer Strukturen biologischer Zellen ist die Kryoelektronenmikroskopie als Analyseverfahren bewährt [PZ87, DS01, Wal08]. Allerdings steht momentan keine etablierte Methode zur Verfügung, mit der gleichzeitig die chemische Zusammensetzung sowie die Verteilung bestimmter Moleküle, Spurenelemente und Isotope an Zelloberflächen oder an inneren Grenzflächen einer Zelle nachgewiesen werden kann. Dabei wird dies als wesentlich für ein weitergehendes Verständnis vieler grundlegender biologischer Funktionen angesehen.

Die chemische Analyse mittels EDX ist aufgrund der Limitierung auf Elementanalysen und aufgrund der mäßigen lateralen und Tiefenauflösung, bedingt durch das im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegende Wechselwirkungsvolumen des Elektronenstrahls mit der Probe, wenig geeignet.

Eine Lösung bietet die bildgebende Massenspektrometrie. Sie ermöglicht den Nachweis von Element- und Molekülionen und bietet im Vergleich zu EDX die Möglichkeit, sowohl die analytische Orts- und Tiefenauflösung als auch die Nachweisempfindlichkeit zu verbessern. Hierbei ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) [BRW87] alternativen massenspektrometrischen Ionisationsverfahren wie zum Beispiel der Matrix-unterstützten Laser-Desorption / Ionisation (MALDI) [Tan03, KBH85] in der erreichbaren Ortsauflösung überlegen [TSCC01].

Bei einem bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometer [PW99] erhält man ein Analysegerät zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung bei prinzipiell möglichen Ortsauflösungen im Submikrometerbereich und Tiefenaufösungen von wenigen Nanometern. Es ist entweder als massenselektives Ionenmikroskop oder als Kombination eines Massenspektrometers und eines rasternden fokussierten Primärstrahls (FIB) [OSU03] ausgeführt und kombiniert die erwünschte hohe laterale Auflösung und hohe Massenauflösung.

Auf Grundlage der aus der Kryoelektronenmikroskopie bekannten Techniken zur Kryo-Fixation und Kryo-Mikroskopie können durch geeignete Probenpräparation und elektronenmikroskopische Kryo-Systeme wasserhaltige biologische Proben der chemi-

schen Analyse zugänglich gemacht werden. Dies ermöglicht auf Einzelzellniveau die Detektion anorganischer und organischer Molekülbausteine in direktem Bezug zur Morphologie.

Um die hohe Ortsauflösung der Kryo-Elektronenmikroskopie mit der hohen Massenauflösung, der Nachweismöglichkeit schwerer Moleküle und der parallelen Massendetektion eines Ionenfallen-Massenspektrometers zu kombinieren, wurde im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes auf Basis eines konventionellen Zweistrahlgerätes (SEM und FIB), eines konventionellen ESI-Ionenfallen-Massenspektrometers und eines elektronenmikroskopischen Kryo-Systems ein neuartiges bildgebendes Sekundärionen-Massenspektrometer aufgebaut. Die dafür notwendige Entwicklung einer Transferoptik zur effizienten Überführung der Sekundärionen von der Probe zum Ionenfallen-Massenspektrometer ist Inhalt der vorliegenden Arbeit.

In Kapitel 2 wird der Status der bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometrie an biologischen Proben zusammengefasst.

Kapitel 3 beinhaltet das Projektkonzept und die Wahl der Ausgangsgeräte sowie eine knappe Darstellung deren prinzipieller Funktionsweise. Der resultierende Gesamtaufbau mit den daraus folgenden grundlegenden Überlegungen zum Transfersystem wird erläutert.

Kapitel 4 befasst sich mit Berechnungen und Simulationen zur elektrostatischen Transferlinse. Dabei wird die Transferlinse über zwei verschiedene Ansätze charakterisiert und hinsichtlich des möglichen Ionentransfers analysiert.

In Kapitel 5 werden Überlegungen und Berechnungen zum Hochfrequenz(rf)-Multipol-Ionenleitsystem (rf-multipole ionguide) vorgestellt. Die rf-Multipole werden zunächst per direct-ray tracing Simulationen und mittels eines geeigneten analytischen Näherungsmodells analysiert. In einem zweiten Schritt wird das rf-Ionenleitsystem unter Berücksichtigung von Dämpfung der Sekundärionen durch Stöße an einem Hintergrundgas leichter Masse betrachtet. Der resultierende Ionenstrahl wird räumlich und energetisch charakterisiert.

Kapitel 6 behandelt den praktischen Aufbau des Sekundärionen-Massenspektrometers über mehrere Integrationszwischenschritte und exemplarisch einige daran durchgeführte Messungen.

Kapitel 7 liefert einen Ausblick hinsichtlich Möglichkeiten zu weiteren Systemmodifikationen. Kapitel 8 gibt eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.

# Kapitel 2

## Status der bildgebenden SIMS an biologischen Proben

Die Verteilung von Elementen und Molekülen in Gewebe und biologischen Proben ist eine wichtige Fragestellung in vielen Bereichen der Biologie, um z.B. die Rolle von Elementen und Molekülen in Zellorganellen zu verstehen oder Veränderungen molekularer Verteilungen als Nachweis von Krankheiten nutzen zu können. Ziel der bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometrie an biologischem Material ist daher die Erstellung massenspezifischer Bilder mit Auflösungen im Submikrometerbereich. Ein Überblick zu ersten Ansätzen und Versuchen findet sich in [PW99, Win03, OEW06, LV04].

In der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) wird je nach Stromdichte der auftretenden Primärionen zwischen dem dynamischen und statischen Bereich [BRW87] unterschieden. Wesentliches Merkmal der statischen SIMS ist die Forderung, dass die Emission der Sekundärionen von Flächen auf der Probe erfolgt, die durch den bisherigen Primärionenbeschuss im statistischen Mittel unbeeinflusst sind, während bei der dynamischen SIMS die Sekundärionen von bereits durch Primärionen beeinflussten Flächen emittiert werden. Die dynamische SIMS findet daher Anwendung für hochauflösende Elementverteilungen, auch in Form von Tiefenprofilen und dreidimensionalen Verteilungen [CSM00, SSGLS01]. Die statische SIMS ist auf die Oberfläche beschränkt und für Molekülverteilungen aufgrund der starken Veränderung bzw. Zerstörung von Molekülen unter Primärionenbeschuss eine notwendige Voraussetzung [CBP<sup>+</sup>97].

### 2.1 Instrumentierung

Der prinzipielle Aufbau eines bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometers umfasst eine Primärionenquelle für den Beschuss der Probe mit Primärionen, ein Massenspektrometer zur Analyse der durch die Primärionen ausgelösten Sekundärionen und

gegebenenfalls ein geeignetes Kryo-System für wasserhaltige kryofixierte biologische Proben.

### 2.1.1 Primärionensonde

Im Bereich bildgebender SIMS an biologischen Proben werden für die Primärionen elektrostatische teilchenoptische Säulen mit verschiedenen Ionenquellen verwendet. Dabei ist zwischen Systemen mit Rasterionensonde, bei denen die Probe punktwise abgerastert und massenspektrometrisch analysiert wird, und dem Ionenmikroskop, bei dem das Objektfeld auf der Probe parallel mit Primärionen beschossen wird und eine masseselektive Abbildung der Sekundärionen erfolgt, zu unterscheiden.

Im Fall einer Rasterionensonde sind Gallium-Flüssigmetallionenquellen (LMIS) aufgrund ihres hohen Richtstrahlwertes und der hohen erreichbaren lateralen Auflösung verbreitet. Bei Verwendung von Gold- oder Wismuth-Clusterquellen [TKN+06], ebenfalls Flüssigmetallionenquellen, ist die erreichbare laterale Auflösung geringer, dafür erhöht sich die Sekundärionenausbeute vor allem bei den schweren Sekundärionen. Eine weitere Steigerung der Sekundärionenausbeute schwerer Massen ist nach ersten Versuchen mit Clusterquellen aus Fullerenen ( $C_{60}^+$ ) möglich, allerdings ist die laterale Auflösung solcher Ionenquellen im  $\mu\text{m}$ -Bereich [WWL+03].

Für Ionenmikroskope und ihren Einsatz im Bereich der dynamischen SIMS sind reaktive Ionenquellen wie  $\text{Cs}^+$  und  $\text{O}_2^+$  verbreitet.

### 2.1.2 Massenspektrometer

Hinsichtlich des Massenspektrometers ist bei der bildgebenden SIMS zu unterscheiden zwischen Systemen, die vor der Analyse auf eine Masse festgelegt werden müssen und mehrere Massen ausschließlich seriell detektieren können und solchen, bei denen in jedem Bildpunkt durch parallele Massendetektion ein gesamtes Massenspektrum erfasst werden kann.

Zur ersten Gruppe gehört der rf-Längsquadrupol als Massenfilter [Daw76]. Aufgrund der Beschränkung auf eine Masse, der im Vergleich zu den magnetischen Sektorfeldern geringen Massenauflösung und der im Vergleich zu Flugzeitspektrometern geringen Transmission im mittleren und hohen Massenbereich findet es jedoch gegenwärtig im bildgebenden SIMS-Bereich biologischer Proben keine praktische Verwendung.

Ebenfalls beschränkt auf eine Masse bzw. im bildgebenden Bereich auf einige wenige, seriell gemessene Massen ist das doppelt fokussierende magnetische Sektorfeld [BRW87]. Es kann bildgebend im Ionenmikroskop oder in Kombination mit einem scannenden Primärstrahl realisiert werden. Die Massenseparation erfolgt mittels Dispersion und Ausblenden der nicht zu analysierenden Massen. Ein Beispiel ist das Cameca Nano SIMS (<http://www.cameca.com>). Es ermöglicht den Nachweis von bis zu fünf verschiedenen, seriell gemessenen Elementverteilungen bei lateralen Auflösungen im Bereich

von 150 nm.

Nachteilig an dieser Gruppe von Massenspektrometern ist die sich im bildgebenden Bereich ergebende Beschränkung auf eine oder einige wenige, vor der Analyse festzulegenden, ausschließlich seriell messbaren Massen. Der Nachweis von Molekülen, die aufgrund von Fragmentierung aus den daraus resultierenden Fingerprints, also den für das jeweilige Molekül charakteristischen Massenspektren identifiziert werden [MSM<sup>+</sup>96], ist nicht möglich. Daraus ergibt sich eine Beschränkung des Einsatzbereichs dieser Massenspektrometer auf dynamische SIMS-Analysen von Elementverteilungen in biologischen Proben.

Um Molekülverteilungen zu erhalten, benötigt man in jedem Bildpunkt ein vollständiges Massenspektrum mittels paralleler Massendetektion. Sie wird unter anderem von axialen Time-of-Flight (ToF)-Systemen [Wol93], also axialen Flugzeitspektrometern geliefert. Beispiele werden in [WZBW94, BBM<sup>+</sup>98] gegeben, kommerzielle Geräte bietet z.B. IonTOF (<http://www.ion-tof.com>) [Sod04, TKN<sup>+</sup>06] an. Bei axialen ToF-Systemen wird in Kombination mit einem rasternden, gepulsten Primärstrahl die massenabhängige Flugzeit zur Massenseparation verwendet. Die Detektion der je Primärionenpuls ausgelösten Sekundärionen erfolgt zeitabhängig, worüber sich die Massenzuordnung ergibt. Für die Bildgebung wird im Allgemeinen das Sekundärionenbild verwendet, das sich aus der Gesamtzahl der im Massenspektrometer detektierten Sekundärionen je Pixel ergibt. Da in jedem Pixel das entsprechende vollständige Massenspektrum hinterlegt ist, können beliebige Massenverteilungen farbkodiert dargestellt werden. Im Fall der zur Bestimmung von Molekülverteilungen notwendigen statischen SIMS kann die Methode der Bildaufnahme über die Sekundärionenintensität hinsichtlich des erreichbaren Kontrasts problematisch sein [Win05].

Vorteile der ToF-Systeme sind die gute Transmission im Bereich von 50%, die hohe Massenauflösung und der prinzipiell nach oben unbegrenzte Massenbereich [PW99]. Ein merklicher Nachteil ist die Gegenläufigkeit von lateraler Auflösung und Massenauflösung. Da die Massenauflösung abhängig ist vom (idealerweise) zeitgleichen Start der Sekundärionen, wird der Primärionenpuls für hohe Massenaufösungen auf Pulsdauern von kleiner 1 nsec gebündelt („bunched“), was die erreichbare laterale Auflösung auf Werte im einstelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich begrenzt [Sod04]. Bei größeren Primärionen-Pulslängen ist eine laterale Auflösung im Bereich von ca. 100 nm erreichbar, allerdings ist die Massenauflösung deutlich verschlechtert. Daher wird im ToF-Bereich zwischen zwei verschiedenen Arbeitsmodi unterschieden: bei der Oberflächen-Spektroskopie („surface spectroscopy“) handelt es sich um flächig gemittelte Analysen mit hoher Massenauflösung und sehr kurz gepulstem Primärstrahl, die Oberflächen-Abbildung („surface imaging“) hingegen liefert eine chemische Verteilung mit geringer Massenauflösung.

Alternative Typen von Sekundärionen-Massenspektrometern finden im bildgebenden Bereich biologischer Proben zur Zeit keine Anwendung.



# Kapitel 3

## Konzept und Gesamtaufbau

### 3.1 Konzept des Projektes NaKryoS

Inhalt des BMBF-Projektes NaKryoS<sup>1</sup> ist der Aufbau eines bildgebenden Kryo-Sekundärionen-Massenspektrometers. Zentraler Punkt ist dabei die Verwendung einer alternativen FIB - Massenspektrometer Kombination mit dem Ziel, ein Gerät zu entwickeln, bei dem sowohl FIB als auch Massenspektrometer ohne gegenseitige Einschränkung ihrer physikalischen Leistungsgrenze kombiniert werden können. Dabei werden für die Wahl der Ausgangsgeräte folgende Spezifikationen gefordert:

- Für das FIB wird eine maximal erreichbare Ortsauflösung von 50 bis 200 nm bei variabel einstellbarem Strom gefordert, um sowohl dynamische als auch statische SIMS durchführen zu können. Höhere laterale Auflösungen sind unter Berücksichtigung des minimal notwendigen Volumens bzw. der minimal notwendigen Fläche für SIMS [SCJ+91, Win05] nicht sinnvoll und daher ohne Relevanz.
- Das Massenspektrometer soll über eine hohe Massenauflösung verfügen und den Nachweis von Molekülonen, also großen Massen, ermöglichen. Ausserdem wird parallele Massendetektion, d.h. die Aufnahme eines kompletten Massenspektrums je Bildpunkt gefordert, um sowohl Elementverteilungen als auch Molekülverteilungen und die dafür notwendige Identifikation der Moleküle über Fingerprints zu ermöglichen.

Hinsichtlich der lateralen Auflösung des FIB und den erforderlichen Stromdichten für dynamische und statische SIMS erfordern diese Spezifikationen die Verwendung einer FIB-Säule mit Flüssigmetallionenquelle (LMIS) in ungepulstem Betrieb. Damit wird im Gegensatz zu axialen ToF-SIMS-Systemen ein Massenspektrometer für eine kontinuierliche Quelle benötigt. Mit der Beschränkung auf bildgebende Systeme, bei denen

---

<sup>1</sup>BMBF Projekt 13N8652-55

in jedem Bildpunkt das komplette Massenspektrum mittels paralleler Massendetektion hinterlegt wird, bleiben Ionenzyklotron-Massenspektrometer, orthogonale ToF-Systeme und rf-Quadrupol-Ionenfallen übrig, die aktuell beispielsweise in Kombination mit Electrospray-Quellen [Fen03] eingesetzt werden. Von Vorteil ist bei diesen Massenspektrometern die vollständige Trennung von Ionenentstehung und Massennachweis durch Ionenleitsysteme, die üblicherweise aus Kombinationen hochfrequenter Multipole bestehen. Dies ermöglicht für das neu zu entwickelnde bildgebende Sekundärionen-Massenspektrometer eine unabhängige Optimierung der Betriebsparameter von Primärionensonde und Massenspektrometer. Auch die Implementierung z.B. einer Einrichtung zur Laser-Nachionisation (laserpostionization) ohne Beeinflussung der Massenauflösung ist im Gegensatz zu axialen ToF-Systemen einfach möglich.

## 3.2 Gesamtaufbau des Sekundärionen-Massenspektrometers

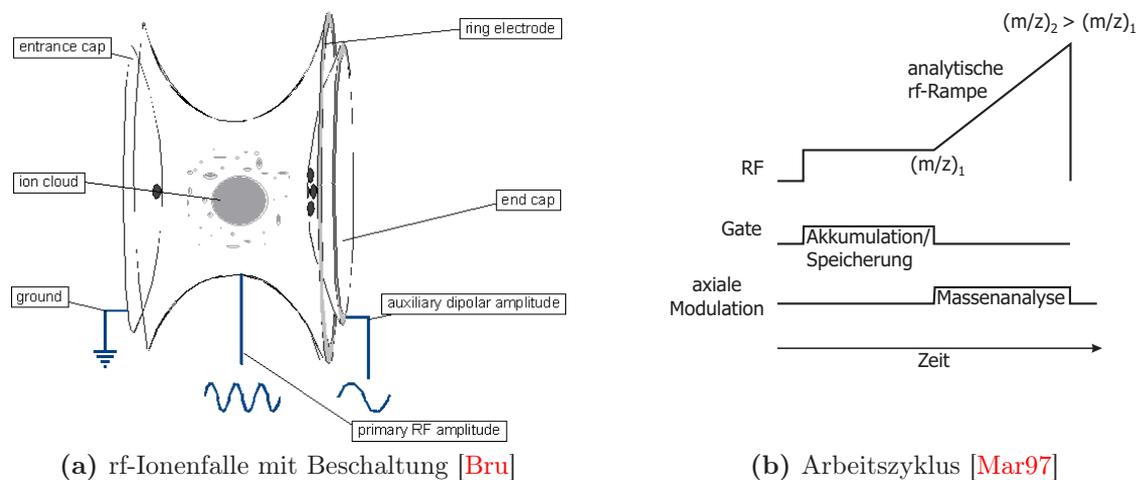
### 3.2.1 Gallium-LMIS-FIB als Primärsonde

Als Basis für das Sekundärionen-Massenspektrometer wird ein Zweistrahlgerät von Zeiss, das Crossbeam 1540XB, mit einer für das Projekt implementierten Kryoeinrichtung verwendet. Die in dem Zweistrahlgerät vorhandene FIB-Säule wird als Primärionensonde eingesetzt. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Gallium-Flüssigmetallionenquelle, zwei elektrostatischen Einzellinsen, die mit verzögernder Beschaltung der Mittelelektrode betrieben werden, einem Stigmator und einer Ablenkeinheit zur Rasterung der Sonde über die Probe.

Die Strahlenergie beträgt 30 keV bei Strömen von 1 pA bis 20 nA. Daraus ergeben sich Sondengrößen im Bereich von 10 nm bis 500 nm, je nach Strahlstrom und Defokus. Die oben gestellten Anforderungen bezüglich lateraler Auflösung und der Möglichkeit sowohl für dynamische als auch für statische SIMS sind damit erfüllt.

Durch die Verwendung eines Zweistrahlgerätes ergibt sich darüber hinaus der Vorteil, dass zusätzlich ein Kryo-Rasterelektronenmikroskop (Kryo-SEM) zur Bildaufnahme zur Verfügung steht. Dies vereinfacht die Justage der Probenstelle. Ausserdem können die vorhandenen Sekundärelektronendetektoren zur Aufnahme eines durch das FIB bei niedrigem Strahlstrom erzeugten Sekundärelektronenbildes verwendet werden. Dadurch wird die Bildqualität unabhängig von der Sekundärionenausbeute. Dies erleichtert die Interpretation der diesem Sekundärelektronenbild überlagerten, in der Regel farbkodierten Massenverteilung.

Eine detaillierte Zusammenstellung zu Aufbau und Funktionsweise von FIB-Systemen ist u.a. in [OSU03] zu finden.



**Abbildung 3.1:** (a) Schematische Darstellung einer rf-Ionenfalle mit Ringelektrode, Eingangs- und Endkappe mit Löchern zur In- / Ejektion der zu analysierenden Ionen und Beschaltung; (b) Schematische Darstellung des Arbeitszyklus für eine rf-Quadrupol-Ionenfalle mit Verlauf von rf-Amplitude, Gate-Elektrode zum Befüllen der Falle und zusätzlicher Beschaltung der Eingangs- und Endkappe (axiale Modulation)

### 3.2.2 rf-Quadrupol-Ionenfalle als Massenspektrometer

Als Ausgangsgerät für das Massenspektrometer wird ein hochfrequentes (rf-) Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer, das Bruker HCTplus Electrospray (ESI)-Ionenfallen-Massenspektrometer [MT05], verwendet. Ionenfallen-Massenspektrometer sind im Gegensatz zu Ionenzyklotron-Massenspektrometern und orthogonalen ToF-Systemen kompakt und handlich. Bei vergleichbarer Empfindlichkeit besitzt das Ionenfallen-Massenspektrometer einen ausreichenden Massenbereich bis 3000 bzw. 6000 u bei einer Massengenauigkeit von  $<0,3$  u (FWHM) und erfüllt damit die geforderten Spezifikationen.

#### Aufbau und Funktionsweise eines rf-Ionenfallen-Massenspektrometers

Eine rf-Quadrupol-Ionenfalle [Fis59, Pau90] ist entsprechend Abb. 3.1a aufgebaut aus einer Ringelektrode und einer Eingangs- und einer Endkappe mit hyperbolischem Profil. Löcher in der Eingangsbzw. der Endkappe ermöglichen Injektion bzw. Ejektion der zu analysierenden, extern generierten Ionen. Bei geerdeter Eingangsbzw. Endkappe wird an die Ringelektrode eine hochfrequente (rf-) Hochspannung angelegt. Dadurch bildet sich im Inneren der Ionenfalle ein dreidimensionales hochfrequentes Quadrupol-

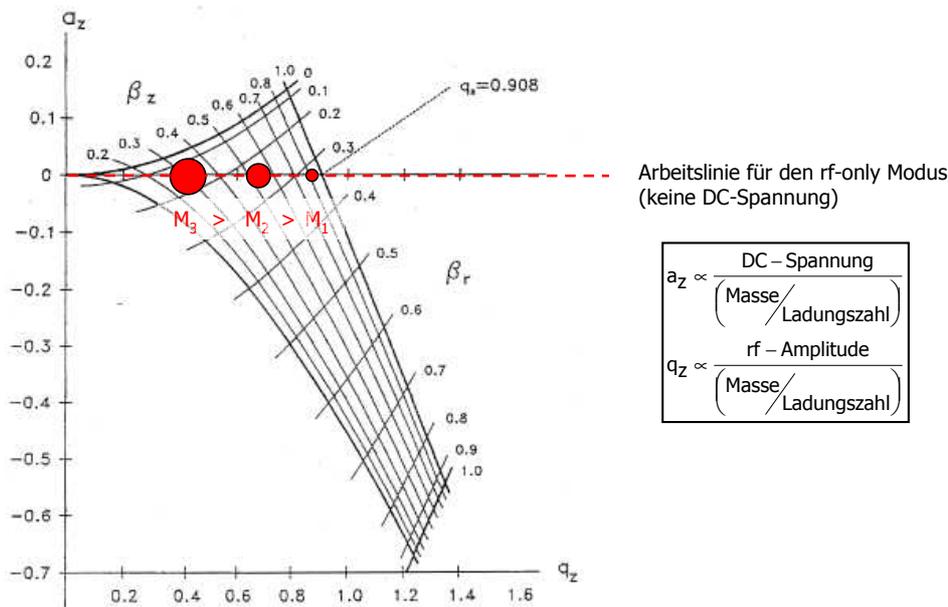
feld aus. Es dient als Ionenspeicher, der Ionen eines für einen vollen Massenscan ausreichenden Massenbereichs zusammenhalten und speichern kann. Betrachtet man die Wirkung des dreidimensionalen rf-Quadrupolfeldes im Rahmen der Pseudopotential-Näherung [Deh67], wirkt auf die geladenen Teilchen durch das rf-Quadrupolfeld im zeitlichen Mittel eine rücktreibende Zentralkraft, d.h. die Ionen werden axial und radial in einem Potentialtopf zusammengehalten. Die Potentialtopftiefe hängt u.a. von der rf-Amplitude und dem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl des Ions ab (siehe Anhang A).

Der Arbeitszyklus eines Ionenfallen-Massenspektrometers besteht im Wesentlichen aus der Akkumulation bzw. Speicherphase und dem darauffolgenden Massenscan (Abb. 3.1b). Während der Speicherphase werden die extern generierten Ionen in die Falle eingeschossen. Aufgrund des symmetrischen Verlaufs des Pseudopotentialtopfs, ist für den Einfang der Ionen in der Falle Helium als Dämpfungsgas notwendig [Fis59, SKS+84]. Durch Stoßprozesse der Ionen mit den Heliumatomen wird die Energie der Ionen verringert. Damit wird verhindert, dass die Ionen nach dem Einschuss aufgrund der Energieerhaltung die Falle durch die Endkappe direkt wieder verlassen. Durch Dämpfung der Ionen mit Helium und das aus dem dreidimensionalen rf-Quadrupolfeld resultierende Pseudopotential bildet sich im Zentrum der Ionenfalle eine Ionenwolke aus. Der anschließende Massenscan erfolgt üblicherweise durch Amplitudenvariation der Wechselspannung an der Ringelektrode und eine zusätzliche geeignete Wechselspannung an der Eingangs- und der Endkappe, die zu axialer resonanten Erregung der einzelnen Massen führt. In Kombination mit leichten Abweichungen der Geometrie vom ideal hyperbolischen Profil und den daraus resultierenden nichtlinearen Resonanzen durch höhere Multipolanteile verlassen die Ionen bei Durchführung eines Massenscans von der kleinen zur großen Masse hin nacheinander die Falle und werden am Detektor als Strom über der Zeit registriert. Daraus errechnet sich das Massenspektrum.

Dieser Arbeitszyklus ist für das Kryo-SIMS günstig: zunächst werden die zu analysierenden Massen gesammelt, dann erfolgt der Massenscan. Währenddessen kann die Primärionensonde ausgeblendet werden, so dass zu keiner Zeit Sekundärionen erzeugt werden, die systembedingt nicht in ein Massensignal umgewandelt werden können.

### Bewegung der Ionen in der Falle

Für die Bewegung eines geladenen Teilchens im idealen dreidimensionalen rf-Quadrupolfeld erhält man durch einfache Umformungen der Bewegungsgleichung in axialer bzw. in radialer Richtung die Matthieusche Differentialgleichung ([Mar97], Anhang A). In Abhängigkeit der in der Matthieuschen Differentialgleichung vorkommenden Stabilitätsparametern  $a_z$  und  $q_z$  bzw.  $a_r$  und  $q_r$  ergeben sich stabile oder instabile Lösungen für die Ionenbewegung. Fordert man Stabilität in der axialen und der radialen Koordinate, erhält man in Abhängigkeit der Stabilitätsparameter als graphische Darstellung der stabilen und instabilen Lösungsbereiche das Stabilitätsdiagramm Abb. 3.2.



**Abbildung 3.2:** Stabilitätsdiagramm im  $a_z - q_z$  Raum für den Bereich gleichzeitiger Stabilität in r- und in z-Richtung entsprechend den Matthieuschen Differentialgleichungen ([Mar97, Bru], Anhang A) mit Beschränkung auf die erste Stabilitätszone

Bei gegebenen Potentialwerten für die rf-Amplitude und die DC-Spannung zwischen Ringelektrode und Eingangs- bzw. Endkappe und gegebener Frequenz des rf-Feldes gibt es an, ob die Bewegung der Ionen eines gewissen Masse zu Ladungszahlverhältnisses (unabhängig von den expliziten Startbedingungen) stabil oder instabil ist.

Üblich ist der Betrieb eines Ionenfallen-Massenspektrometers im reinen rf-Modus (rf-only). Auf der damit verbundenen Arbeitslinie befinden sich schwerere Massen links von den leichteren. Erhöht man die rf-Amplitude verschiebt sich der entsprechende Punkt des Graphen bei gegebener Masse nach rechts.

Aus dem Stabilitätsdiagramm erhält man die untere Grenze des in der Falle gespeicherten Massenbereichs. Die Cut-off-Masse ergibt sich für  $q_z = 0,908$ , alle kleineren Massen sind instabil. Wird die rf-Amplitude über eine Rampe erhöht, erreichen die Ionen von der kleinen zur großen Masse hin nacheinander die Stabilitätsgrenze, ihre Trajektorien werden instabil und die Ionen verlassen die Falle.

Bei Beschränkung auf stabile Trajektorien ergibt sich für die eingeschlossenen Ionen in axialer und radialer Richtung eine harmonische Schwingungsbewegung, deren Hauptkomponente die sogenannte Säkularbewegung ist. Die Frequenz dieser Bewegung ist u.a. bestimmt durch die rf-Amplitude und das Verhältnis Masse zu Ladungszahl.

Detaillierte Zusammenstellungen zur Funktionsweise eines Ionenfallen-Massen-

spektrometers finden sich in [MT05, MT95], eine knappere Übersicht ist in [Mar97, Mar00] gegeben, einen sehr knappen formelmäßigen Überblick liefert Anhang A.

### 3.2.3 Ionenoptisches Transfersystem

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung des für den Aufbau des bildgebenden Kryo-Sekundärionen-Massenspektrometers aus Zweistrahlgerät mit Kryo-Einrichtung und Ionenfalle notwendigen ionenoptischen Transfersystems. Es überführt die an der Probe erzeugten Sekundärionen zum Massenspektrometer und sorgt damit für die gewünschte Entkopplung von Ionenerzeugung und Massenanalyse.

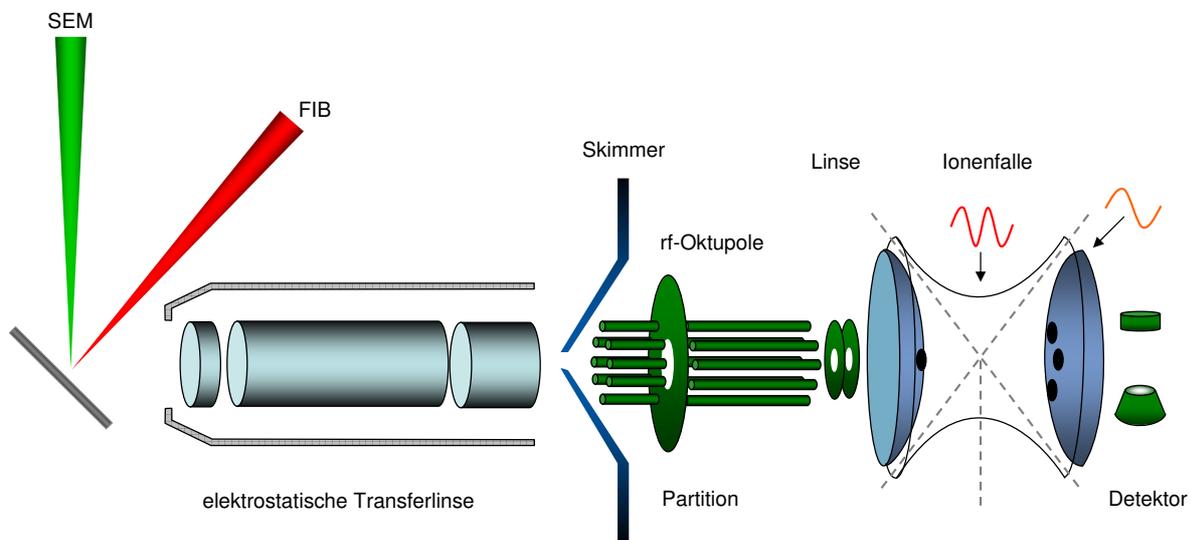
Um eine hohe Empfindlichkeit des Sekundärionen-Massenspektrometers zu erreichen, ist die Hauptanforderung an die Transferoptik eine möglichst hohe Intensität der transferierten Sekundärionen unter Berücksichtigung der durch den Gesamtaufbau gegebenen Rahmenbedingungen und der Startbedingungen der Sekundärionen auf der Probe. Ausserdem ist die Konditionierung der Sekundärionen hinsichtlich des Ionenfalleneinschusses sowohl energetisch als auch räumlich erwünscht. Dabei sollen Konzepte aus dem Bereich konventioneller ESI-Ionenfallen-Massenspektrometer berücksichtigt werden. Diese Überlegungen führen zu der im Gesamtaufbau schematisch dargestellten Transferoptik (Abb. 3.3).

Linkerhand sind SEM und FIB des Zweistrahlgerätes und die Probe zu sehen. Mit dem Probenstisch im Zweistrahlgerätes wird die Probe üblicherweise so positioniert, dass das FIB senkrecht zur Probe steht, prinzipiell ist aber auch die Ausrichtung der Probe senkrecht zur Transferoptik möglich<sup>2</sup>. Die Transferoptik besteht aus einer elektrostatischen Rohrlinse aus drei Elektroden, die die Sekundärionen von der Probe absaugt und auf die Skimmeröffnung fokussiert (siehe Kap. 4). Sie überbrückt die Transferstrecke von der Probe bis zum Port der Kammer des Zweistrahlgerätes und ist auf hohe Intensität ausgelegt. Umgeben ist die Rohrlinse von einem geerdeten Hüllrohr zur Abschirmung der elektrischen Felder vor den anderen Komponenten in der Kammer des Zweistrahlgerätes.

Skimmer und darauf folgendes rf-Ionenleitsystem, bestehend aus zwei rf-Oktupolen und Partition (Trennblende), werden vom Originalgerät übernommen und schließen aussen an den Kammerport an. Da das rf-Multipol-Ionenleitsystem nicht in die Kammer ragt, wird eine unerwünschte Wechselwirkung der rf-Felder mit den Komponenten im Kammerinneren vermieden. Ausserdem bleibt die mit dem Skimmer verbundene Druckstufe erhalten. Damit kann in Analogie zum Ausgangsgerät das rf-Ionenleitsystem durch Dämpfung der Sekundärionen an einem Hintergrundgas leichter Masse zur energetischen und räumlichen Konditionierung der Sekundärionen verwendet werden. Durch den mit der Dämpfung verbundenen Energieverlust der Sekundärionen erfolgt eine

---

<sup>2</sup>Der Winkel zwischen FIB und Transferoptik beträgt im realen Aufbau ca. 40°, der Winkel zwischen SEM und FIB und der Winkel zwischen SEM und Transferoptik sind ungefähr gleich groß.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des Aufbaus des Sekundärionen-Massenspektrometers mit Primärionenstrahl, Probe, optischem Transfersystem aus elektrostatischer Transferlinse und rf-Oktupol Ionenleitsystem und dem Ionenfallen-Massenspektrometer mit anschließendem Detektor

räumliche Anpassung in Form einer erhöhten Ionendichte um die optische Achse und eine energetische Anpassung in Form einer verringerten Energiebreite (siehe Kap. 5). Dadurch wird die Einkopplung der Sekundärionen in das Ionenfallen-Massenspektrometer effizienter. Neben der Konditionierung der Sekundärionen hinsichtlich des Einschusses in das Ionenfallen-Massenspektrometer ergibt sich durch deren Dämpfung zusätzlich eine Erhöhung der Anzahl der transmittierten Sekundärionen im rf-Ionenleitsystem. Der Einschuss in die Ionenfalle erfolgt über zwei weitere, mit geeigneten Spannungen belegte Lochblenden.

Für die teilchenoptischen Betrachtungen wird das Transfersystem in die Bestandteile elektrostatische Transferlinse und rf-Oktupol-Ionenleitsystem aufgeteilt. In Kap. 4 wird die elektrostatische Rohrlinse per Simulation analysiert und entworfen. Die daran anschließenden rf-Oktupole werden mit Blick auf die Betriebsparameter analysiert und unter Berücksichtigung von Dämpfung in Kap. 5 untersucht. Die so erhaltenen Ergebnisse werden abschließend über mehrere Integrationszwischenschritte im experimentellen Aufbau umgesetzt (Kap. 6).



# Kapitel 4

## Die elektrostatische Transferlinse

Das folgende Kapitel befasst sich mit Überlegungen und Simulationen zur elektrostatischen Transferlinse und umfasst den vorderen Teil der Transferstrecke von der Probe bis einschließlich Skimmer.

Die Hauptanforderung an die elektrostatische Transferlinse ist das Erreichen einer hohen Transmission. Sie ist zentraler Punkt der folgenden Betrachtungen, um eine hohe Intensität der Sekundärionen im Massenspektrometer und damit eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen.

### 4.1 Theoretische Grundlagen

Zur Analyse der elektrostatischen Transferlinse werden zwei verschiedene Ansätze angewandt. Einerseits erfolgt die Charakterisierung der Linse über die Bestimmung der erreichbaren Transmission. Dafür wird eine große Anzahl an Trajektorien mit geeigneten Startbedingungen der Sekundärionen auf der Probe mittels direct-ray tracing durch die elektrostatische Transferlinse berechnet. Ausgewertet wird die Anzahl der durch die Skimmeröffnung transmittierten Sekundärionen.

Der zweite Ansatz basiert auf der Bestimmung der relevanten optischen Eigenschaften in paraxialer Näherung und der Bildfehler der Transferlinse. Sie ergeben sich in der vorliegenden Arbeit aus spezifischen, mittels direct-ray tracing berechneten Bahnen und ermöglichen die Charakterisierung der Transferlinse über den Strahldurchmesser in der Bildebene bei einer Abbildung von der Probe in die Ebene der Skimmeröffnung.

#### 4.1.1 Transmission

Zur Bestimmung der Transmission wird eine große Anzahl an Trajektorien der Sekundärionen mit geeigneten Startbedingungen durch die Transferlinse per direct-ray tracing berechnet. Dabei wird im Folgenden unter Transmission das Verhältnis von Se-

kundärionen, die die elektrostatische Rohrlinse inklusive Skimmer passiert haben, zu den insgesamt an der Probe bei gegebenen Startbedingungen gestarteten Sekundärionen verstanden.

$$\text{Transmission} = \frac{\text{transmittierte SI}}{\text{gestartete SI}} \quad (4.1)$$

Bei Verwendung der so definierten Transmission als Optimierungsgröße [VJB88] wird auf teilchenoptische Näherungen verzichtet. Das ist vorteilhaft, da der Strahl nicht durch eine Aperturblende begrenzt wird und in der elektrostatischen Rohrlinse somit große Winkel auftreten. Die durch die Berechnung vieler Trajektorien mit direct-ray tracing erhaltenen Ergebnisse sind im Vergleich zum Experiment ausschließlich durch die in der Simulationssoftware verwendeten numerischen Modelle (Anhang B) und die für die Startbedingungen notwendigen Annahmen (Kap. 4.2.3) limitiert.

Von Nachteil bei der Transmissionsbetrachtung ist der hohe Bedarf an Rechenzeit aufgrund der großen Anzahl an mittels direct-ray tracing zu berechnenden Trajektorien für ein aussagekräftiges Ergebnis bei aus den entsprechenden Verteilungen der Startparameter zufallsgezogenen Startbedingungen der Sekundärionen. Auch ist es schwierig, die jeweils erreichbare Transmission hinsichtlich der limitierenden Größe zu analysieren, um das erhaltene Ergebnis mit Blick auf eine mögliche weitere Verbesserung bewerten zu können.

### 4.1.2 Optische Eigenschaften in paraxialer Näherung

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften elektrostatischer, rotationssymmetrischer Linsen in paraxialer Näherung erfolgt aus Fundamentalbahnen, die konventionell durch im Allgemeinen numerische Lösung der paraxialen Bahngleichung erhalten werden. Ausreichend dafür ist die Kenntnis des Potentials auf der optischen Achse als Funktion von  $z$ . Die Bildfehlerkoeffizienten berechnen sich aus den Fundamentalbahnen und der Funktion des Achspotentials über entsprechende Integrale (siehe z.B. [Len97]).

Alternativ dazu und im Folgenden angewandt, können die optischen Eigenschaften aus spezifischen, mit direct-ray tracing berechneten Bahnen im Gültigkeitsbereich der paraxialen Näherung bestimmt werden (z.B. [SMD08]). Dieser Ansatz ist möglich bei Kenntnis des Potentials im gesamten Raum, wie es bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Simulationssoftware SIMION™ der Fall ist (Anhang B).

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften laterale Vergrößerung, Winkelvergrößerung und Bildfehlerkoeffizienten werden in Analogie zu den konventionellen Betrachtungen die Fundamentalbahnen  $r_\alpha$  und  $r_\gamma$  bei einer Abbildung von der Probe in die Ebene der Skimmeröffnung mit folgenden Anfangsbedingungen in der Objektebene  $z_O$  simuliert

$$r_\alpha(z_O) = 0 \quad r'_\alpha(z_O) = \textit{bekannt} \quad (4.2)$$

$$r_\gamma(z_O) = \textit{bekannt} \quad r'_\gamma(z_O) = 0 \quad (4.3)$$

Für die Fundamentalbahn  $r_\alpha$  gilt ausserdem in der Bildebene  $z_I$ :  $r_\alpha(z_I) = 0$ .

Damit erhält man für die laterale Vergrößerung  $M$  und für die Winkelvergrößerung  $\gamma$

$$M = \frac{r_\gamma(z_I)}{r_\gamma(z_O)} \quad (4.4)$$

$$\gamma = \frac{r'_\alpha(z_I)}{r'_\alpha(z_O)} \quad (4.5)$$

Die Wahl der in Gl. 4.2 bzw. 4.3 als *bekannt* angegebenen Werte für den Startwinkel von  $r_\alpha$  und den Achsabstand von  $r_\gamma$  in der Objektebene erfolgt so, dass der Gültigkeitsbereich der paraxialen Näherung nicht verlassen wird. Dies wird mit der in paraxialer Näherung gültigen Helmholtz-Lagrange-Gleichung überprüft

$$M \cdot \gamma = \frac{\sqrt{\phi(z_O)}}{\sqrt{\phi(z_I)}} \quad (4.6)$$

mit  $\phi(z_O)$  bzw.  $\phi(z_I)$  als dem objekt- bzw. bildseitigen kinetischen Achsenpotential. Die Aberrationskoeffizienten ergeben sich ebenfalls aus den per direct-ray tracing erhaltenen Trajektorien. Für den sphärischen Aberrationskoeffizienten  $C_s$  werden Trajektorien mit verschiedenen, von  $r'_\alpha(z_O)$  abweichenden, größeren Startwinkeln  $\alpha_O$  berechnet. Aus dem Achsabstand  $r_s(z_I)$  jeder Trajektorie in der Bildebene lässt sich mit dem der jeweiligen Trajektorie entsprechenden Startwinkel  $\alpha_O$  der objektseitige sphärische Aberrationskoeffizient  $\tilde{C}_s$  jeder Trajektorie berechnen zu

$$\tilde{C}_s = \frac{-r_s(z_I)}{M \cdot \alpha_O^3} \quad (4.7)$$

Für den chromatischen Aberrationskoeffizienten  $C_c$  werden Trajektorien mit von der Startenergie  $E_O$  von  $r_\alpha$  abweichenden Startenergien  $E_{chrom}$  und damit mit Energiedifferenzen  $\delta E = E_{chrom} - E_O$  und mit von  $r'_\alpha(z_O)$  abweichenden Startwinkeln  $\alpha_O$  berechnet. Aus dem Achsabstand  $r_c(z_I)$  jeder Trajektorie in der Bildebene ergibt sich mit dem der jeweiligen Trajektorie entsprechenden Startwinkel  $\alpha_O$  und der der jeweiligen Trajektorie entsprechenden Energiedifferenz  $\delta E$  für den objektseitigen chromatischen Aberrationskoeffizienten  $\tilde{C}_c$  jeder Trajektorie

$$\tilde{C}_c = \frac{r_c(z_I)}{M \cdot \frac{\delta E}{E_O} \cdot \alpha_O} \quad (4.8)$$

Durch Mittelwertbildung ergeben sich aus den so erhaltenen  $(\tilde{C}_s)_i$  bzw.  $(\tilde{C}_c)_i$  die für die weitere Charakterisierung der Linse verwendeten Aberrationskoeffizienten  $C_s$  bzw.  $C_c$

$$C_{s,c} = \frac{1}{i} \sum (\tilde{C}_{s,c})_i \quad (4.9)$$

mit den jeweiligen mittleren quadratischen Abweichungen

$$\Delta C_{s,c} = \sqrt{\frac{1}{i-1} \sum \left( \left( \tilde{C}_{s,c} \right)_i - C_{s,c} \right)^2} \quad (4.10)$$

Für die Bestimmung der Durchmesser der resultierenden Fehlerscheibchen ist zu beachten, dass der Strahl nicht durch eine Aperturblende begrenzt wird, die den konventionell in der Berechnung der Durchmesser der Bildfehlerscheibchen eingesetzten Aperturwinkel  $\alpha_0$  festlegt. Die Strahlbegrenzung ergibt sich durch die Größe der Skimmeröffnung im Bild. Mit der Forderung, dass die Durchmesser der beiden Fehlerscheibchen gleich groß wie der Durchmesser  $d_{Skimmer}$  der Skimmeröffnung sind, ergeben sich für den sphärischen Startwinkel  $\alpha_s$  unter Berücksichtigung des Kreises kleinster Verwirrung

$$\alpha_s = \sqrt[3]{\frac{2d_{Skimmer}}{M \cdot C_s}} \quad (4.11)$$

bzw. für den chromatischen Startwinkel  $\alpha_c$  mit der vollen Halbwertsbreite  $\Delta E$  der Startenergieverteilung

$$\alpha_c = \frac{d_{Skimmer}}{M \cdot C_c \cdot \frac{\Delta E}{E_0}} \quad (4.12)$$

wobei größere Startwinkel  $\alpha_s$  bzw.  $\alpha_c$  eine höhere Intensität bedeuten. Um zwischen verschiedenen Simulationsergebnissen vergleichen zu können, wird das Maximum von  $\alpha_s$  bzw.  $\alpha_c$  über die verschiedenen zu vergleichenden Simulationsdatensätze bestimmt und als maximaler sphärischer Startwinkel  $\alpha_{max,s}$  bzw. maximaler chromatischer Startwinkel  $\alpha_{max,c}$  für die weiteren Berechnungen verwendet.

Für den bildseitigen Durchmesser  $d_s$  des sphärischen Fehlerscheibchens unter Berücksichtigung des Kreises kleinster Verwirrung und den Durchmesser  $d_c$  des chromatischen Fehlerscheibchens in der Bildebene resultiert daraus

$$d_s = \frac{1}{2} \cdot M \cdot C_s \cdot \alpha_{max,s}^3 \quad (4.13)$$

$$d_c = M \cdot C_c \cdot \frac{\Delta E}{E_0} \cdot \alpha_{max,c} \quad (4.14)$$

Der Strahldurchmesser  $d$  in der Bildebene errechnet sich aus den erhaltenen Größen durch quadratische Überlagerung zu

$$d = \sqrt{(M \cdot d_g)^2 + d_s^2 + d_c^2} \quad (4.15)$$

mit der Quellgröße  $d_g$ , also der Sekundärionen emittierenden Fläche auf der Probe, als geometrischem Anteil. Beugung ist ohne Relevanz bei Ionen niedriger Energie.

Als Optimierungsgröße soll der so festgelegte Strahldurchmesser minimiert werden, was

einer Maximierung der durch die elektrostatische Transferlinse transmittierten Intensität an Sekundärionen entspricht.

Von Vorteil bei der Charakterisierung der elektrostatischen Linse über die Bestimmung der optischen Eigenschaften im Rahmen der paraxialen Näherung ist die deutliche Reduktion des rechnerischen Zeitaufwandes und damit die Möglichkeit für zahlreiche verschiedene Analysen in dem der Linse entsprechenden großen Parameterraum. Ausserdem erleichtert die Zerlegung in die einzelnen Fehleranteile die Analyse, welche physikalische Größe den Strahldurchmesser in der Bildebene und damit die Transmission begrenzt.

Von Nachteil ist der beschränkte Gültigkeitsbereich der paraxialen Näherung auf kleine Winkel. Des weiteren kann der fehlende konventionelle Aperturwinkel die Interpretation der mit diesem Ansatz erhaltenen Ergebnisse zu den Durchmessern der Fehlerscheibchen und damit des gesamten Strahldurchmessers erschweren (siehe Kap. 4.3.2).

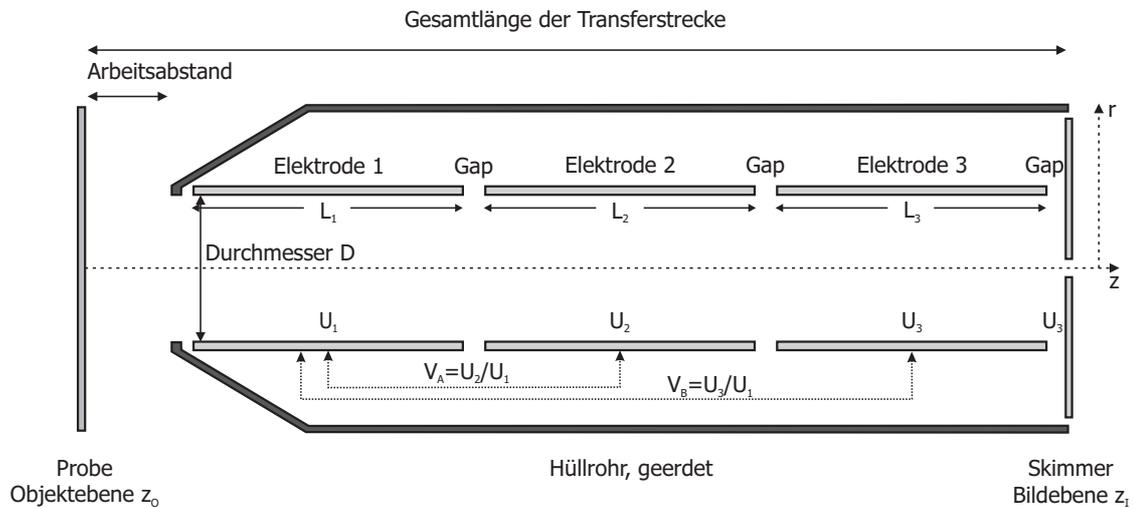
## 4.2 Rahmenbedingungen für die Simulationen

Für die Simulationen der elektrostatischen Transferlinse gibt es technische Randbedingungen und physikalische Überlegungen, die den Parameterraum für die Simulationen einschränken. Ausserdem sind Annahmen für die Startbedingungen der Sekundärionen erforderlich.

### 4.2.1 Technische Randbedingungen

Zu den technischen Randbedingungen gehört der am Zweistrahlgerät für die Integration des Massenspektrometers vorgesehene Kammerport, der neben dem Port des FIB sitzt. Daraus ergeben sich geometrische Limitierungen für die Transferlinse (siehe Abb. 4.1), die zu einer konisch zulaufenden Form des probenseitigen Endes der Transferlinse führen. Der Aussendurchmesser des Hüllrohrs wird durch den Durchmesser des Portflansches begrenzt. Unter Berücksichtigung des für eine pragmatische Konstruktion notwendigen Abstands zwischen Elektroden und Hüllrohr ergibt sich ein maximal möglicher Innendurchmesser  $D$  der Elektroden von 20 mm. Bei einem konstanten Innendurchmesser der Elektroden 1 bis 3 und der erforderlichen konischen Form des Hüllrohrs resultiert für den minimal möglichen Arbeitsabstand ein Wert von knapp 2,8 cm.

Die Gesamtlänge der Transferstrecke wird bestimmt durch die Forderung, dass das rf-Ionenleitsystem nicht in die Kammer ragen soll. Dadurch bleibt die mit dem Skimmer verbundene, für die Verwendung von Dämpfungsgas notwendige Druckstufe erhalten und die Vakuumdurchführung der elektrischen Kontakte der Transferlinse ist unproblematisch zu realisieren. Ausserdem reduziert sich die Wechselwirkung der rf-Spannung mit den Komponenten im Kammerinneren. Die Transferstrecke von der Probe bis zum



**Abbildung 4.1:** Schematische Skizze der elektrostatischen Transferlinse mit den für die Simulationen relevanten Größen Elektrodenlängen  $L_i$ , Spannungen  $U_i$ , Spannungsverhältnissen  $V_A$  bzw.  $V_B$  und den durch die technischen Rahmenbedingungen vorgegebenen Größen Gesamtlänge, Innendurchmesser  $D$  und Arbeitsabstand, radiale Richtung überhöht dargestellt

Skimmer, also bis zum Ende des an den Kammerport anschließenden Adapterstücks zur elektrischen Kontaktierung der Transferlinse und Ankopplung des weiteren Transfersystems aus Skimmer und rf-Ionenleitsystem, erreicht somit eine Gesamtlänge von rund 32 cm. Die Gapweiten der Linse werden auf 5 mm festgelegt.

## 4.2.2 Physikalische Überlegungen

Aufgrund der konisch zulaufenden Form des Skimmers (siehe Abb. 3.3) und seiner gleichzeitigen Funktion als Elektrode und als Druckstufe, wird der Bereich zwischen Elektrode 3 und Skimmer feldfrei gehalten. Damit erhalten Skimmer und Elektrode 3 die gleiche Spannungsbelegung  $U_3$ , in den Simulationen wird der Skimmer durch eine ebene Elektrode realisiert.

Anfängliche Überlegungen und entsprechende Simulationen zeigen, dass die Potentialdifferenz zwischen Skimmer und dem Gleichspannungs- (dc-) Potential des ersten Oktupols gering sein muss, da sich bei stark verzögernden Potentialdifferenzen die Trajektorien bei Einschuss in den rf-Oktupol stark aufweiten und Ionen mit großer Divergenz in den Oktupolen verlorengehen (siehe Kap. 5). Dadurch wird der für die Transferoptik nutzbare Wertebereich für die Spannung  $U_3$  eingeschränkt.

### 4.2.3 Startbedingungen der Sekundärionen

Für die Quellgröße, also die Sekundärionen emittierende Fläche auf der Probe, wird ein Durchmesser von  $100\ \mu\text{m}$  angenommen. Es zeigt sich, dass die Quellgröße bei den im Folgenden betrachteten Abbildungen nicht limitierend für den erreichbaren Strahldurchmesser bzw. Transmission ist, daher ergeben sich für kleinere Quellgrößen keine nennenswerten Änderungen der bei den Simulationen erhaltenen Ergebnisse.

Im Rahmen der von SIMION vordefinierten Startwinkelverteilungen wird für die Transmissionssimulationen eine gleichförmige Verteilung der Startwinkel der Sekundärionen auf der Probe angenommen. Auf eine Umsetzung des bei Beschränkung auf eine monoatomare, polykristalline Probe in der Literatur genannten Modells einer Kosinusverteilung für die Startwinkel der Sekundärionen [BRW87] wird verzichtet, da die im Folgenden betrachteten Startwinkel kleiner gleich  $20^\circ$  sind, was zu Abweichungen von maximal 6% bei Vernachlässigung der Kosinusverteilung und Annahme einer gleichförmigen Winkelverteilung führt.

Für die paraxialen Betrachtungen ergeben sich die für die Berechnung des Strahldurchmessers relevanten Winkel  $\alpha_{max,s}$  bzw.  $\alpha_{max,c}$  entsprechend Kap. 4.1.2.

Die Energieverteilungen atomarer und molekularer Sekundärionen sind prinzipiell unterscheidbar. Energieverteilungen atomarer Sekundärionen sind breit mit Maxima im mittleren einstelligen eV-Bereich und einem langen hochenergetischen Ende, was zu einem merklichen Unterschied zwischen wahrscheinlichster und mittlerer Energie führt [BRW87]. Molekulare Sekundärionen besitzen hingegen schmalere Energieverteilungen mit Maxima im unteren einstelligen eV-Bereich und Halbwertsbreiten von 2 bis 4 eV [DB96], Energien über 10 eV kommen aufgrund monomolekularer Dissoziation (unimolecular dissociation) praktisch nicht vor. Unter Berücksichtigung der von der Einschussenergie der Ionen abhängigen Einfang-Effizienz des Ionenfallen-Massenspektrometers, die für niederenergetische Ionen ein Maximum hat und für höhere Einschussenergien schnell stark abnimmt [Kof95], ist für atomare Sekundärionen die Konzentration auf das Maximum der Energieverteilung und das damit überlappende Maximum der Einfang-Effizienz unter Vernachlässigung des hochenergetischen Endes der Energieverteilung atomarer Sekundärionen zweckmäßig. Daher wird für die in Kap. 4.3 dargestellten Simulationen und Ergebnisse für die Sekundärionen eine Gaussverteilung, die in SIMION als eine mögliche Startenergieverteilung vordefiniert ist, mit einem Maximum bei 5 eV und einer vollen Halbwertsbreite (FWHM) von 4 eV angenommen. Für molekulare Sekundärionen ist ein Maximum der Energieverteilung bei 5 eV eher hoch, eine Anpassung der Gaussverteilung auf ein Maximum bei 2,5 eV bei einer FWHM von 3 eV liefert jedoch keine nennenswerten Änderungen im prinzipiellen Verhalten. Die entsprechenden Daten und Ergebnisse werden daher in Anhang C knapp zusammengefasst.

Eine Unterscheidung zwischen atomaren und molekularen Sekundärionen ist unter diesen Voraussetzungen ohne Relevanz.

### 4.3 Simulationen und Ergebnisse

Für beide Ansätze zur Charakterisierung der elektrostatischen Transferlinse können die Längen  $L_1$  bis  $L_3$  der Elektroden und die Spannungsbelegungen  $U_1$  bis  $U_3$  innerhalb der durch die Rahmenbedingungen gegebenen Wertebereiche variiert und die entsprechenden Linsen analysiert werden. Dafür werden die durch Variation der Längen  $L_1$  bis  $L_3$  resultierenden verschiedenen Geometrien in der Simulationssoftware SIMION (Anhang B) umgesetzt und die der jeweiligen Geometrie entsprechenden Einheitspotential-Arrays unter Ausnutzung der Rotationssymmetrie der elektrostatischen Transferlinse berechnet. Sie ermöglichen beliebige Potentialbelegungen der elektrostatischen Transferlinse in den folgenden direct-ray tracing Simulationen und sind die Grundlage sowohl der Transmissionssimulationen als auch der paraxialen Betrachtungen.

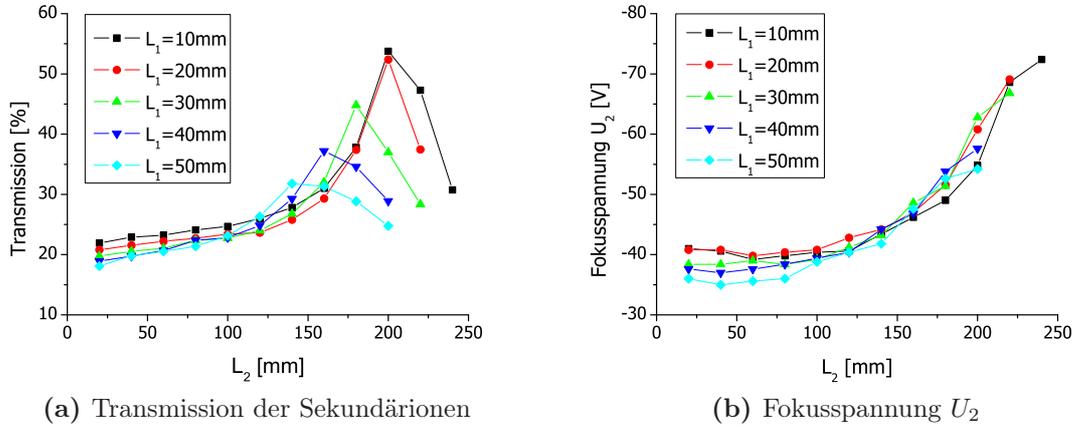
Mittels Transmissionssimulationen wird die elektrostatische Transferlinse zunächst bei Variation der Längen  $L_1$  bis  $L_3$  und Beschaltung als Einzellinse<sup>1</sup> mit gleicher Spannungsbelegung für Elektrode 1 und Elektrode 3 analysiert. Diesen Ergebnissen wird die entsprechende Analyse der verschiedenen Geometrien bei Beschaltung als Einzellinse in paraxialer Näherung gegenübergestellt. Für die daraus erhaltene günstige Geometrie erfolgt im Rahmen der paraxialen Betrachtungen zusätzlich die Analyse bei Beschaltung als Immersionslinse mit voneinander abweichenden Spannungen  $U_1$  und  $U_3$  auf den Elektroden 1 und 3 bei verschiedenen Spannungen  $U_1$ .

#### 4.3.1 Transmissionssimulationen und Ergebnisse

Für die Transmissionssimulationen wird für positive Sekundärionen eine Beschaltung als Einzellinse betrachtet mit  $U_1=U_3=-10$  V bei geerdeter Probe. Variiert werden die Längen  $L_1$  bis  $L_3$  der Elektroden, wobei durch Festlegung zweier Elektrodenlängen die dritte Elektrodenlänge aus der geforderten Gesamtlänge der Transferlinse und den bereits festgelegten Elektrodenlängen resultiert. Aufgrund der Rotationssymmetrie der elektrostatischen Transferlinse werden die Simulationen auf ein zweidimensionales Modell, den x-z-Schnitt, beschränkt. Entsprechend Kap. 4.2.3 starten die Sekundärionen auf der Probe an aus einer gleichförmigen Verteilung zufallsgezogenen Positionen aus einem Bereich  $\pm 50$   $\mu\text{m}$  um die optische Achse. Die Startwinkel sind zufallsgezogen aus einer gleichförmigen Verteilung von  $\pm 20^\circ$ , die Startenergien ergeben sich zufallsgezogen aus einer gaussförmigen Energieverteilung mit einem Maximum bei 5 eV und einer FWHM von 4 eV. Für jeden Simulationsdurchgang werden 10 000 Ionen simuliert. Die Steuerung, Kontrolle und Auswertung der Simulationen erfolgt durch ein als

---

<sup>1</sup>Der Begriff Einzellinse beschreibt im Folgenden ausschließlich die gleiche Spannungsbelegung der Elektroden 1 und 3 der elektrostatischen Transferlinse. Die übliche Bedingung des gleichen kinetischen Potentials des geladenen Teilchens vor und nach der Linse ist durch den Start der Sekundärionen im Feld nicht gegeben. Entsprechend wird der Begriff Immersionslinse für unterschiedliche Spannungsbelegungen der Elektroden 1 und 3 verwendet.



**Abbildung 4.2:** (a) Transmission über der Elektrodenlänge  $L_2$  mit der Elektrodenlänge  $L_1$  als Scharparameter für positive Sekundärionen bei Beschaltung als Einzellinse mit  $U_1 = U_3 = -10$  V mit den in Kap. 4.3.1 gegebenen Startbedingungen; (b) entsprechende Fokusspannungen  $U_2$

Nutzer-Programmierung verfasstes Script, das für jede Geometrie die Position der Ionen in der Ebene des Skimmers auswertet, um daraus die Anzahl der durch die Öffnung des Skimmers transferierten Ionen zu erhalten. Dabei bestimmt das Script die Fokusspannung für die jeweilige Geometrie durch Variation der Spannung  $U_2$  an der Elektrode 2 und Auswertung der erreichten Transmission. Das Maximum der Transmission in Abhängigkeit der Spannung  $U_2$  liefert für die jeweilige Geometrie die Fokusspannung und die erreichbare Transmission. Wegen der besseren optischen Eigenschaften und der damit höheren erreichbaren Transmission wird für jede Geometrie nur die beschleunigende Beschaltung der Einzellinse mit  $|U_2| > |U_1|$  berücksichtigt.

Die erhaltenen Simulationsergebnisse sind in Abb. 4.2 angegeben. Die Transmission wird maximal für eine Geometrie mit einer Länge  $L_2$  von 200 mm und einer Länge  $L_1$  von 10 mm. Für andere Längen  $L_2$  nimmt die Transmission merklich ab. Die entsprechenden Fokusspannungen  $U_2$  zeigen die geforderte beschleunigende Beschaltung der Einzellinse, für die Geometrie mit maximaler Transmission ergibt sich ein Wert von ca. -55 V.

### 4.3.2 Simulationen und Ergebnisse in paraxialer Näherung

Analog zu den Transmissionssimulationen wird für die Simulationen in paraxialer Näherung eine Abbildung positiver Sekundärionen von der Probe (Objektebene  $z_O$ ) in die Ebene des Skimmers (Bildebene  $z_I$ ) im x-z-Schnitt analysiert.

### Beschaltung als Einzellinse

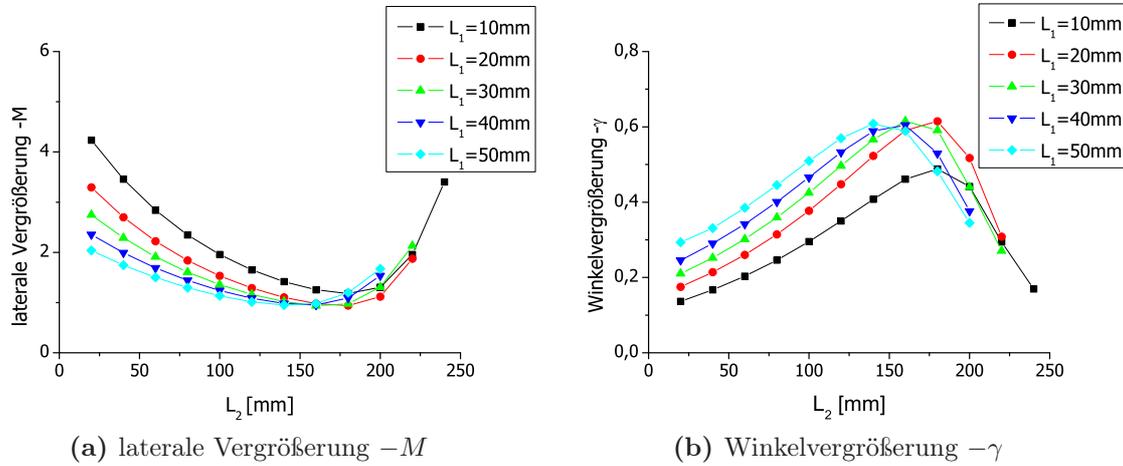
Analog zu den Transmissionssimulationen wird zunächst eine Beschaltung als Einzellinse mit einer Spannung von -10 V für  $U_1$  und  $U_3$  bei geerdeter Probe betrachtet. Die Startenergie der Sekundärionen für die Fundamentalbahnen  $r_\alpha$  und  $r_\gamma$  beträgt entsprechend den Transmissionssimulationen 5 eV. Die Wahl der Werte für  $r'_\alpha(z_0)$  und  $r'_\gamma(z_0)$  in der Objektebene erfolgt so klein, dass die maximalen Abweichungen der Helmholtz-Lagrange-Gl. 4.6 kleiner  $\pm 1\%$  sind und sich die berechneten Fundamentalbahnen somit im Gültigkeitsbereich der paraxialen Näherung befinden. Die Bestimmung der Fokusbildung für  $r_\alpha$  in der Bildebene erfolgt durch Variation des Spannungsverhältnisses  $V_A = U_2/U_1$ , also des Spannungsverhältnisses zwischen Elektrode 2 und Elektrode 1, und Minimierung des resultierenden Achsabstandes von  $r_\alpha$  in der Bildebene. Berücksichtigt werden nur Abbildungen ohne Zwischenbild in der Linse. Das Spannungsverhältnis  $V_B = U_3/U_1$  wird bei Beschaltung als Einzellinse zu eins gesetzt.

Für die sphärischen und chromatischen Fehlertrajektorien werden die Startbedingungen so gewählt, dass die funktionelle Abhängigkeit des jeweiligen Fehlers durch die Achsabstände der Fehlertrajektorien in der Bildebene  $z_I$  wiedergegeben wird. Für die daraus mit Gl. 4.9 resultierenden Aberrationskoeffizienten  $C_s$  und  $C_c$  ergeben sich maximale Schwankungen  $\Delta C_s$  bzw.  $\Delta C_c$  nach Gl. 4.10 im unteren einstelligen %-Bereich. Steuerung, Kontrolle und Auswertung erfolgt für die Simulationen in paraxialer Näherung wie bei den Transmissionssimulationen durch ein Nutzer-programmiertes Script, welches die Fokussierung von  $r_\alpha$  in der Bildebene bewerkstelligt und für die Fokusspannung die Positionen der verschiedenen Trajektorien in der Bildebene protokolliert und gemäß Kap. 4.1.2 auswertet.

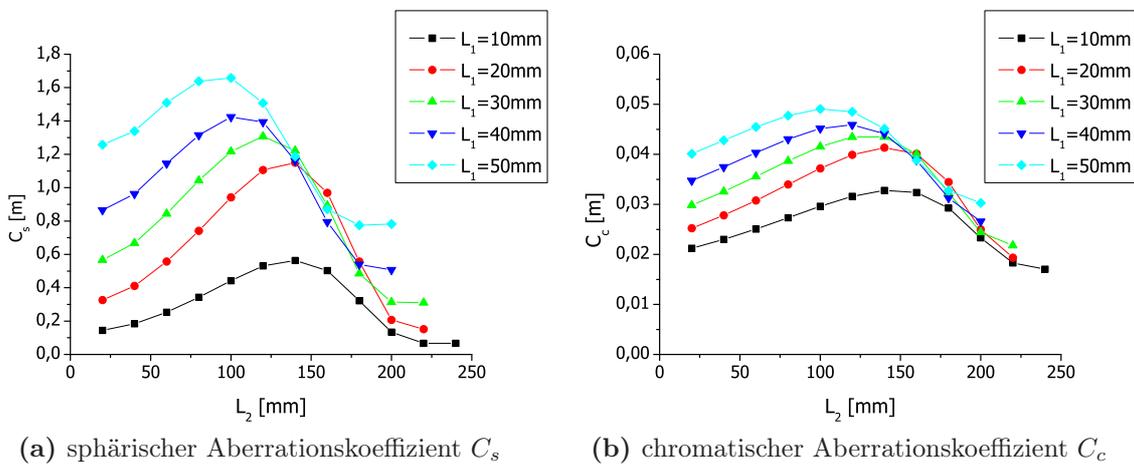
Entsprechend den Gl. 4.4 und 4.5 erhält man für die laterale Vergrößerung  $-M$  und die Winkelvergrößerung  $-\gamma$  die in Abb. 4.3 dargestellten Ergebnisse. Laterale Vergrößerung und Winkelvergrößerung zeigen das erwartete gegenläufige Verhalten. Bei der gewählten beschleunigenden Beschaltung der Einzellinse ( $V_A > 1$ ) sind die erhaltenen Abbildungen 1:1- oder leicht vergrößernde Abbildungen mit einer maximalen lateralen Vergrößerung  $-M$  von ca. 4,3. Berücksichtigt man den Durchmesser der Skimmeröffnung mit 1,8 mm, ist der geometrische Anteil für den gesamten erreichbaren Strahldurchmesser in der Bildebene nach Gl. 4.15 damit nicht limitierend.

Für die objektseitigen Aberrationskoeffizienten  $C_s$  und  $C_c$  ergeben sich nach Gl. 4.9 die in Abb. 4.4 dargestellten Ergebnisse. Die geringsten Aberrationskoeffizienten erhält man für den Scharparameter  $L_1=10$  mm.

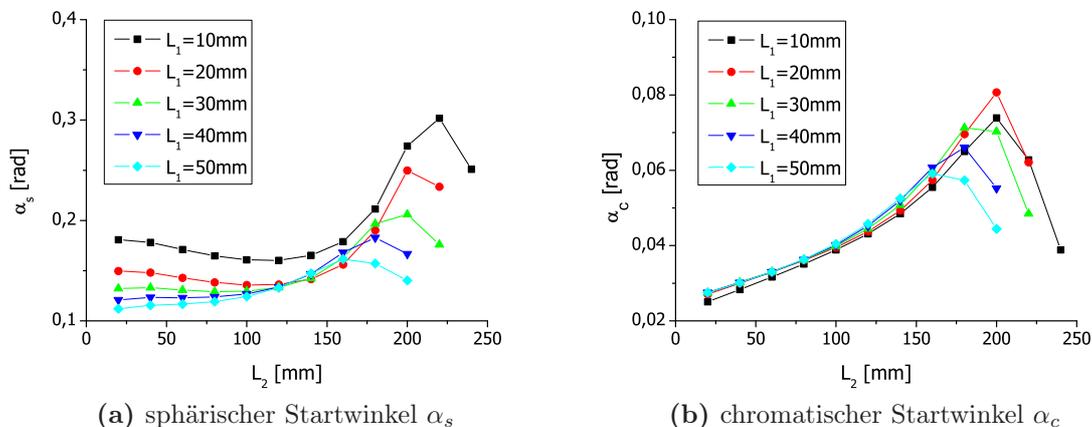
Für eine Auswertung der daraus resultierenden Durchmesser der Fehlerscheibchen und des Strahldurchmessers in der Bildebene ist zunächst die Bestimmung von  $\alpha_s$  und  $\alpha_c$  nach Gl. 4.11 bzw. 4.12 erforderlich. Bei einem Durchmesser der Skimmeröffnung von  $d_{Skimmer}=1,8$  mm erhält man die in Abb. 4.5 gezeigten Ergebnisse. Die Winkel  $\alpha_{max,s}$  und  $\alpha_{max,c}$  bestimmen sich als Maximalwerte aus diesen Graphen zu  $\alpha_{max,s}=301,8$  mrad= $17,3^\circ$  und  $\alpha_{max,c}=80,7$  mrad= $4,6^\circ$ . Bei Verwendung des so definierten maxima-



**Abbildung 4.3:** Optische Eigenschaften in paraxialer Näherung für Sekundärionen mit einer Startenergie von 5 eV bei Beschaltung als Einzellinse mit  $U_1 = -10$ V (a) laterale Vergrößerung  $-M$ , (b) Winkelvergrößerung  $-\gamma$ , jeweils über der Elektrodenlänge  $L_2$  mit der Elektrodenlänge  $L_1$  als Scharparameter



**Abbildung 4.4:** Objektseitige Aberrationskoeffizienten über der Elektrodenlänge  $L_2$  mit der Elektrodenlänge  $L_1$  als Scharparameter (a) sphärischer Aberrationskoeffizient  $C_s$ , (b) chromatischer Aberrationskoeffizient  $C_c$ , bei Beschaltung als Einzellinse

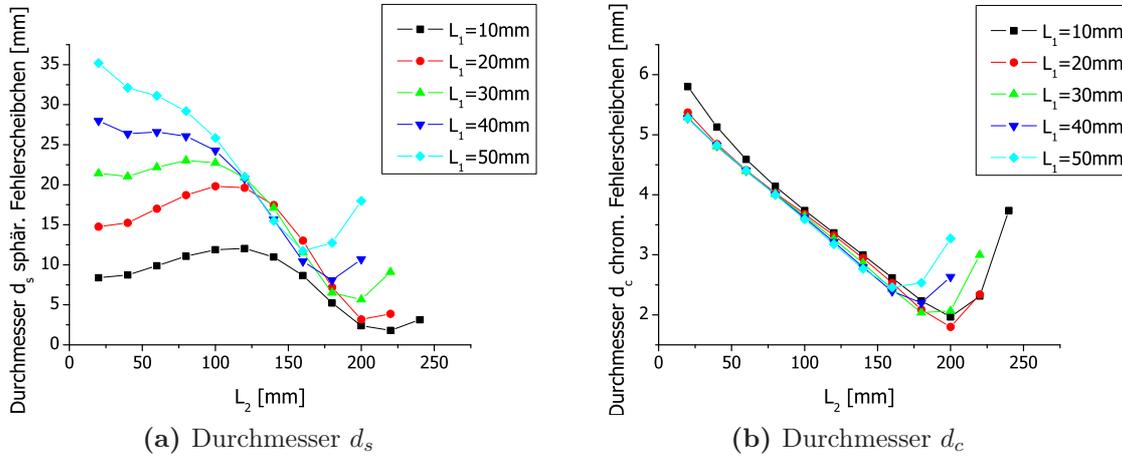


**Abbildung 4.5:** (a) Sphärischer Startwinkel  $\alpha_s$ , (b) chromatischer Startwinkel  $\alpha_c$ , jeweils über der Elektrodenlänge  $L_2$  mit der Elektrodenlänge  $L_1$  als Scharparameter bei gegebenem Durchmesser der Skimmeröffnung von 1,8 mm und Beschaltung als Einzellinse

len sphärischen bzw. chromatischen Startwinkels zur Berechnung der Durchmesser der Fehlerscheibchen wird keine Aussage zur tatsächlichen Transferierbarkeit dieser Winkel durch die elektrostatische Transferlinse gemacht. Sie bleibt bei der Auswahl einer geeigneten Geometrie mittels direct-ray tracing zu prüfen.

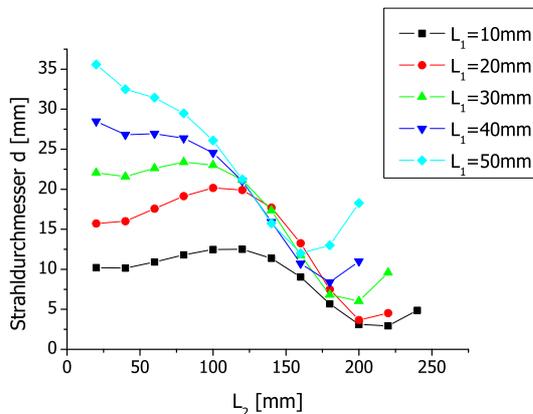
Mit den Winkeln  $\alpha_{max,s}$  und  $\alpha_{max,c}$  ergeben sich für die Durchmesser des bildseitigen sphärischen bzw. des bildseitigen chromatischen Fehlerscheibchens nach den Gl. 4.13 und 4.14 die in Abb. 4.6 dargestellten Ergebnisse. Für den chromatischen Fehler wird dabei in Analogie zu den Transmissionssimulationen eine relative Energiebreite  $\Delta E/E_O$  von 0,8 angenommen. Mit Blick auf den sphärischen Fehleranteil ist die Geometrie mit einer Länge der Elektrode 1 von 10 mm und einer Länge der Elektrode 2 von 220 mm die Günstigste, mit minimalem Abstand gefolgt von der Geometrie mit gleicher Elektrodenlänge  $L_1$  und einer Länge  $L_2$  von 200 mm. Hinsichtlich des chromatischen Fehlers ergibt sich ein Minimum für  $L_2=200$  mm und  $L_1=20$  mm.

Für den Strahldurchmesser  $d$  in der Bildebene erhält man nach Gl. 4.15 das in Abb. 4.7 dargestellte Verhalten mit einem Minimum des erreichbaren Strahldurchmessers für die Geometrie mit  $L_1=10$  mm und  $L_2=220$  mm. Mit minimal größerem Strahldurchmesser folgt die bei den Transmissionssimulationen als günstigste erhaltene Geometrie mit  $L_1=10$  mm und  $L_2=200$  mm. Diese geringfügige Abweichung im Minimum des Strahldurchmessers und Maximum der Transmission ergibt sich durch die bei der Berechnung des Strahldurchmessers nach Gl. 4.15 äquivalente Gewichtung des sphärischen und chromatischen Fehleranteils. Betrachtet man die in Abb. 4.6 gezeigten Verläufe des



**Abbildung 4.6:** Durchmesser  $d_s$  und  $d_c$  der bildseitigen Fehlerscheibchen über der Elektrodenlänge  $L_2$  mit der Elektrodenlänge  $L_1$  als Scharparameter bei Beschaltung als Einzellinse für (a) den Durchmesser  $d_s$  des sphärischen Bildfehlers mit einem maximalen sphärischen Startwinkel von  $\alpha_{max,s}=17,3^\circ$ , (b) den Durchmesser  $d_c$  des chromatischen Bildfehlers mit einem maximalen chromatischen Startwinkel von  $\alpha_{max,c}=4,6^\circ$

Durchmessers des sphärischen und chromatischen Fehlerscheibchens, ist deutlich, dass eine minimal stärkere Gewichtung des chromatischen Fehleranteils eine Übereinstimmung der Ergebnisse aus Transmission und paraxialer Betrachtung ergeben würde. Insgesamt zeigt ein Vergleich der aus den paraxialen Betrachtungen erhaltenen Strahldurchmesser in der Bildebene mit den Ergebnissen der Transmissionssimulationen eine akzeptable Übereinstimmung für das Minimum des Strahldurchmessers und das Maximum der Transmission bei großen Werten von  $L_2$  und kleine Werten von  $L_1$ . Für kleine Werte der Elektrodenlänge  $L_2$  und damit verbundener geringer Transmission bzw. großer Strahlgröße sind die Abweichungen stärker. Die Ursache hierfür liegt in der Bestimmung der maximalen Winkel  $\alpha_{max,s}$  und  $\alpha_{max,c}$ . Sie ergeben sich aus der je Bildfehler günstigsten Geometrie. Nicht berücksichtigt wird dabei, ob der für die Berechnung der Durchmesser der Fehlerscheibchen so bestimmte Winkel  $\alpha_{max,s}$  bzw.  $\alpha_{max,c}$  die Linse für jede Geometrie real durchfliegen kann oder auf eine der Elektroden auftrifft. Wird der Strahldurchmesser entsprechend Abb. 4.7 größer als der Innendurchmesser  $D$  der Elektroden der Transferlinse, wird diese Einschränkung deutlich. Daraus resultieren die Abweichungen in den „inversen“ Simulationsergebnissen Strahldurchmesser und Transmission für kleine Werte von  $L_2$ , die jedoch mit Blick auf eine Maximierung der Transmission bzw. Minimierung des Strahldurchmessers und die in



**Abbildung 4.7:** Strahldurchmesser  $d$  in der Bildebene über der Elektrodenlänge  $L_2$  mit der Elektrodenlänge  $L_1$  als Scharparameter für Sekundärionen bei Beschaltung der Transferlinse als Einzellinse

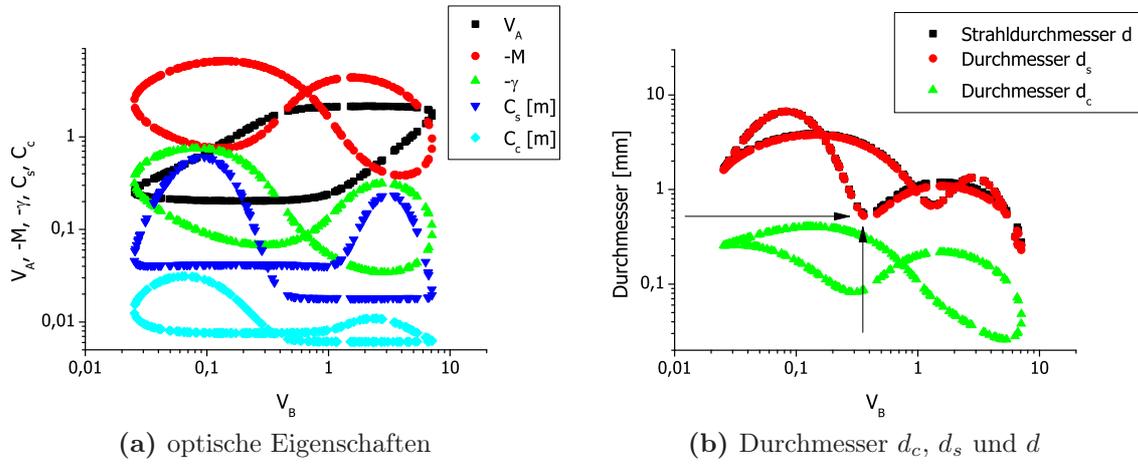
diesem Bereich gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse ohne Relevanz sind<sup>2</sup>. Aufgrund des deutlichen Maximums der Transmission bei  $L_2=200$  mm und dem nur minimalen Unterschied der Strahldurchmesser bei  $L_2=200$  bzw.  $220$  mm wird die Geometrie mit den Elektrodenlängen  $L_1=10$  mm,  $L_2=200$  mm und  $L_3=60$  mm für die weitere Arbeit als günstige Geometrie für die elektrostatische Transferlinse festgelegt.

### Beschaltung als Immersionslinse

Eine Analyse der elektrostatischen Transferlinse bei Beschaltung als Immersionslinse über den gesamten Immersionsbereich ist aufgrund des rechnerischen Zeitaufwandes nur in paraxialer Betrachtung sinnvoll möglich. Dabei wird in dem Nutzerprogrammierten Script für das Spannungsverhältnis  $V_B = \frac{U_3}{U_1}$  ein Wertebereich vorgegeben, aus dem eine Schleife einzelne Werte abrufen. Zu jedem abgerufenen Wert  $V_B$  erfolgt die Realisierung der Fokusbedingung und die entsprechende Protokollierung und Auswertung der Trajektorien in der Bildebene analog zur Beschaltung als Einzellinse. Zulässig für die Fokusbedingung sind sowohl intern beschleunigende als auch verzögernde Beschaltungen der elektrostatischen Transferlinse. Die Startbedingungen der Trajektorien bleiben äquivalent zu denen bei Beschaltung als Einzellinse.

Für die aus den bisherigen Simulationen als günstig erhaltene Geometrie mit den Elektrodenlängen  $L_1=10$  mm,  $L_2=200$  mm und  $L_3=60$  mm erhält man exemplarisch für eine Spannung  $U_1$  von  $-100$  V das in Abb. 4.8a dargestellte Verhalten für das Spannungsverhältnis  $V_A$  zur Fokussierung, die laterale Vergrößerung  $-M$ , die Winkelvergrößerung

<sup>2</sup>Im Bereich des Minimums des Strahldurchmessers ist die Transferierbarkeit der Winkel  $\alpha_{max,s}$  und  $\alpha_{max,c}$  gewährleistet.

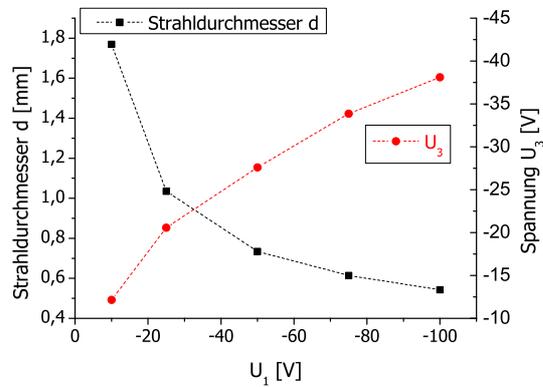


**Abbildung 4.8:** (a) Optische Eigenschaften laterale Vergrößerung  $M$ , Winkelvergrößerung  $\gamma$ , sphärischer Bildfehlerkoeffizient  $C_s$  und chromatischer Bildfehlerkoeffizient  $C_c$  bei Immersionsbeschaltung mit  $U_1 = -100$  V mit den Spannungsverhältnissen  $V_A = U_2/U_1$  und  $V_B = U_3/U_1$ , (b) resultierende Durchmesser  $d_s$  und  $d_c$  des sphärischen und des chromatischen Fehlerscheibchens und Strahldurchmesser  $d$  in der Bildebene mit  $\alpha_{max,s} = 17,3^\circ$  und  $\alpha_{max,c} = 4,6^\circ$

$-\gamma$  und die objektseitigen sphärischen bzw. chromatischen Aberrationskoeffizienten  $C_s$  bzw.  $C_c$ .

Die bei Beschaltung als Einzellinse bestimmten maximalen sphärischen und chromatischen Startwinkel  $\alpha_{max,s}$  und  $\alpha_{max,c}$  werden beibehalten. Dadurch wird ein Vergleich der bei Immersionsbeschaltung erhaltenen Strahldurchmesser relativ zu den bisherigen Ergebnissen ermöglicht. Für die Durchmesser  $d_s$  und  $d_c$  des sphärischen und des chromatischen Fehlerscheibchens und für den resultierenden Strahldurchmesser  $d$  in der Bildebene ergeben sich die in Abb. 4.8b gezeigte Ergebnisse.

Abschließend werden die für verschiedene Spannungen  $U_1$  resultierenden Strahldurchmesser verglichen unter Berücksichtigung der Forderung, dass die Potentialdifferenz zwischen Skimmer und Oktupol 1 möglichst gering sein sollte, d.h. das Spannungsverhältnis  $V_B$  sollte klein sein. Dafür wird für verschiedene Werte der Spannung  $U_1$  der Strahldurchmesser über den gesamten möglichen Immersionsbereich  $V_B$  analog zu Abb. 4.8b ausgewertet. Für ein Spannungsverhältnis  $V_B < 1$  ist im Verlauf des Strahldurchmessers in Abb. 4.8b ein Minimum erkennbar, im dargestellten Fall mit Pfeilen markiert: für ein Immersionverhältnis  $V_B$  von 0,38 erhält man für den Strahldurchmesser ein lokales Minimum mit  $d = 0,54$  mm. Die für verschiedene Spannungswerte  $U_1$  erhaltenen Wertepaare minimaler Strahldurchmesser und entsprechendes Immersionsverhältnis mit kleinem  $V_B$  bzw. die daraus resultierende Spannung  $U_3$  liefern das in



**Abbildung 4.9:** Minimaler Strahldurchmesser  $d$  in der Bildebene und aus dem entsprechenden Immersionsverhältnis  $V_B$  resultierende Spannung  $U_3$  für verschiedene Spannungen  $U_1$  für die günstige Geometrie

Abb. 4.9 dargestellte Ergebnis. Eine Erhöhung des Betrags der Spannung  $U_1$  verringert den Strahldurchmesser  $d$  und erhöht damit die erreichbare Transmission, allerdings erhöht sich der Betrag der für den Einschuss in die Oktupole relevanten Spannung  $U_3$ . Im praktischen Experiment ist in Kombination mit Dämpfung der Sekundärionen an einem Hintergrundgas leichter Masse bei Einschuss und im rf-Ionenleitsystem ein Kompromiss zwischen beiden Effekten durch Maximierung der Intensität des Gesamtionensignals im Ionenfallen-Massenspektrometer einfach einstellbar.

# Kapitel 5

## Das rf-Oktupol Ionenleitsystem

In modernen Massenspektrometern finden zweidimensionale rf-Multipole vielfältig Anwendung z.B. als Ionenleitsysteme, als Stoßzellen oder als lineare Ionenfallen [DFM05]. Bei Einsatz als Ionenleitsystem wird die Eigenschaft zweidimensionaler elektrischer rf-Felder genutzt, einen Ionenstrahl durch das effektive Potential [Deh67, Ger92], welches sich aus geeigneten rf-Feldern ergibt, radial einzuschränken bzw. zu begrenzen. Zusätzlich kann durch ein Hintergrundgas mit leichter Masse bei geeignetem Druck in dem rf-Ionenleitsystem der Ionenstrahl räumlich und energetisch durch Kollisionen der Ionen mit dem Hintergrundgas konditioniert werden, man spricht von „collisional cooling“ bzw. „collisional focusing“ [DF92].

Im folgenden Kapitel wird das in der Transferoptik eingesetzte rf-Ionenleitsystem charakterisiert. Dafür wird nach Einführung der theoretischen Grundlagen zunächst das Transmissionsverhalten eines einzelnen rf-Oktupols sowohl über eine analytische Näherung als auch durch geeignete Simulationen bestimmt. Danach erfolgt mittels Simulation die Untersuchung des Transmissionsverhaltens für ein Ionenleitsystem aus zwei rf-Oktupolen und der Partition als Kopplungsstelle und die Charakterisierung des Ionenstrahls im rf-Ionenleitsystem unter Berücksichtigung eines Dämpfungsgases.

### 5.1 Grundlagen und Theorie

#### 5.1.1 Potential und Bewegungsgleichung zweidimensionaler rf-Multipole

Für das Potential eines idealen, zweidimensionalen, elektrischen rf-Multipols<sup>1</sup> erhält man in Polarkoordinaten

$$\phi(r, \varphi) = \phi_0 \hat{r}^n \cos(n\varphi) \quad (5.1)$$

---

<sup>1</sup>Notation im Folgenden entsprechend [Ger92]

mit

$$\hat{r} = \frac{r}{r_0} \quad (5.2)$$

$$\phi_0 = U_0 - V_0 \cos(\Omega t) \quad (5.3)$$

wobei  $r_0$  der offene Radius des Multipols,  $n$  die Ordnung des Multipols und  $\phi_0$  die an die Elektroden angelegte Spannung mit dem Gleichspannungsanteil  $U_0$ , der rf-Amplitude  $V_0$  und der Frequenz  $f = \Omega/2\pi$  ist.

Für das elektrische Feld ergibt sich

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \frac{\phi_0}{r_0} n \hat{r}^{n-1} \begin{pmatrix} -\cos((n-1)\varphi) \\ \sin((n-1)\varphi) \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Damit erhält man für die Bewegungsgleichung in  $x$  und  $y$  senkrecht zur optischen Achse im Fall von niederenergetischen, nicht-relativistischen, geladenen Teilchen

$$\ddot{\vec{r}} + F(t) \hat{r}^{n-1} \begin{pmatrix} -\cos((n-1)\varphi) \\ \sin((n-1)\varphi) \end{pmatrix} = 0 \quad (5.5)$$

mit

$$\vec{\hat{r}} = \begin{pmatrix} \frac{x}{r_0} \\ \frac{y}{r_0} \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

$$F(t) = n \frac{qU_0}{mr_0^2} - n \frac{qV_0}{mr_0^2} \cos(\Omega t) \quad (5.7)$$

wobei  $q = z \cdot e$  die Ladung und  $m$  die Masse des geladenen Teilchens ist. Die Bewegung in  $z$ -Richtung parallel zur optischen Achse erfolgt kräftefrei gleichförmig.

Für einen rf-Quadrupol mit  $n = 2$  entkoppeln die Bewegungsgleichungen in  $x$  und  $y$  und ergeben durch einfache Umformungen die Matthieusche Differentialgleichung und das daraus resultierende Stabilitätsdiagramm als graphische Darstellung für die Bereiche stabiler bzw. instabiler Lösungen der Bewegungsgleichung in  $x$  und in  $y$  [Daw76].

Für rf-Multipole mit  $n > 2$  erhält man für die Bewegungsgleichungen in  $x$  und  $y$  nicht-lineare Differentialgleichungen, die in  $x$  und  $y$  gekoppelt sind. In Analogie zu mechanischen Schwingungssystemen handelt es sich um nicht-lineare, getriebene, ungedämpfte Oszillationen. Diese Systeme sind im Allgemeinen mathematisch nicht geschlossen lösbar. Numerische Versuche mittels direct-ray tracing zur Charakterisierung des Transmissionsverhaltens von Ionen in rf-Multipolen höherer Ordnung finden sich z.B. in [Sza86, HS86a, HS86b, HS86c]. Einschränkungen ergeben sich bei den genannten Veröffentlichungen durch die Begrenzung der betrachteten Anfangsbedingungen und den daraus resultierenden Ergebnissen.

### 5.1.2 Adiabatische Näherung

Alternativ zu direct-ray tracing Simulationen kann die adiabatische Näherung als analytischer Ansatz zur Charakterisierung des Transmissionsverhaltens von rf-Multipolen höherer Ordnung verwendet werden.

#### Konzept der adiabatischen Näherung

Um den Ansatz der adiabatischen Näherung [Deh67, Ger92] zur Beschreibung der Ionenbewegung in rf-Multipolen anschaulich zu machen, geht man von der allgemeinen, nicht-relativistischen Bewegungsgleichung eines geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld aus.

$$m\ddot{\vec{r}} = q\vec{E}(\vec{r}, t) + q\dot{\vec{r}} \times \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (5.8)$$

Bei Beschränkung auf schwache Felder und schwere niederenergetische Teilchen kann die Magnetkraft vernachlässigt werden. Im Fall eines quasistationären elektrischen Feldes  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  ergibt sich mit

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_s(\vec{r}) + \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\Omega(t - t_0)) \quad (5.9)$$

für ein reines rf-Feld ohne Gleichspannungsanteil ( $\vec{E}_s = 0$ ) und mit  $t_0 = 0$

$$m\ddot{\vec{r}} = q\vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\Omega t) \quad (5.10)$$

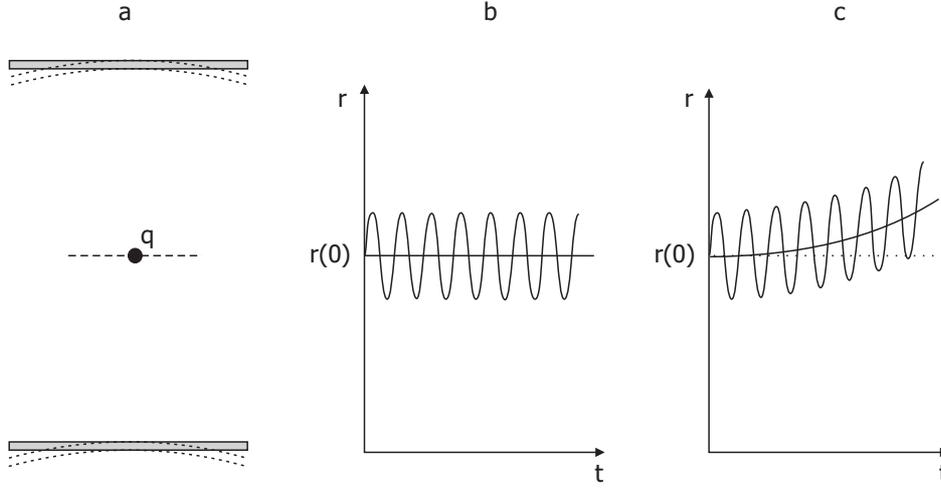
für die Bewegungsgleichung. Für den Spezialfall eines homogenen Feldes ist Gl. 5.10 geschlossen lösbar und man erhält mit  $\vec{E}_0(\vec{r}) = konst. = \vec{E}_0$

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 - \frac{q\vec{E}_0}{m\Omega^2} \cos(\Omega t) \quad (5.11)$$

$$= \vec{r}_0 - \vec{a} \cos(\Omega t) \quad (5.12)$$

Das geladene Teilchen oszilliert mit einer zur Feldamplitude  $\vec{E}_0$  proportionalen Amplitude  $\vec{a}$  und bleibt im zeitlichen Mittel an der Position  $\vec{r}_0$  (Abb. 5.1b).

Für inhomogene Felder ist Gl. 5.10 im Allgemeinen nicht geschlossen lösbar. Bei Beschränkung auf schwach inhomogene Felder, in Abb. 5.1a durch eine schwache Verbiegung des Plattenkondensators angedeutet, weicht die resultierende Trajektorie nur gering von der Trajektorie in homogenem Feld ab. Die Amplitude der Oszillation bleibt nahezu unverändert. Allerdings resultiert aus den unterschiedlichen Feldstärken, die das geladene Teilchen während einer Schwingung erfährt, unter anderem eine langsame Driftbewegung in schwächere Feldbereiche. Die Bewegung des geladenen Teilchens setzt sich somit näherungsweise zusammen aus einer langsamen Driftbewegung und einer schnellen Oszillation mit langsam veränderlicher Amplitude (Abb. 5.1c).



**Abbildung 5.1:** Bewegung eines geladenen Teilchens in einem elektrischen rf-Feld; (a) Schematische Darstellung der Elektroden mit homogenem Feld für den Plattenkondensator (durchgezogene Linie) und schwach inhomogenem Feld für leicht gebogene Elektroden (gestrichelte Linie); (b) Oszillation eines geladenen Teilchens als Funktion der Zeit im homogenen rf-Feld; (c) im inhomogenen rf-Feld entsteht eine zusätzliche langsame Driftbewegung in schwächere Feldregionen (nach [Ger92])

### Effektives Potential

Ausgangspunkt für die mathematische Umsetzung obiger Überlegung ist die Bewegungsgleichung Gl. 5.10. Unter der Annahme, dass das elektrische Feld schwach variiert als Funktion von  $\vec{r}$ , dass die Frequenz der angelegten Spannung groß ist, so dass die Amplitude  $\vec{a}$  der Oszillation klein ist, und mit dem Ansatz, dass sich die Bewegung beschreiben lässt als Summe einer langsamen Driftbewegung  $\vec{R}_0$ , der sogenannten Säkularbewegung, und einer schnellen Oszillation  $\vec{R}_1$ , der sogenannten primären Bewegung,

$$\vec{r}(t) = \vec{R}_0(t) + \vec{R}_1(t) = \vec{R}_0(t) - \vec{a}(t) \cos(\Omega t) \quad (5.13)$$

erhält man nach geeigneten Umformungen und Näherungen und bei zeitlicher Mittelung [Ger92] für die Bewegungsgleichung der Säkularbewegung

$$m\ddot{\vec{R}}_0 = -\frac{q^2}{4m\Omega^2} \vec{\nabla} E_0^2 \quad (5.14)$$

Bei Verallgemeinerung auf elektrische Felder mit statischem und rf-Anteil entsprechend Gl. 5.9 ergibt sich mit dem statischen Feld  $\vec{E}_s = -\vec{\nabla}\phi_s$  durch Einführung eines mechanischen Potentials  $V_{\text{eff}}$

$$V_{\text{eff}}(\vec{R}_0) = \frac{q^2 E_0^2}{4m\Omega^2} + q\phi_s \quad (5.15)$$

welches als effektives Potential bzw. als Pseudo- oder Quasipotential bezeichnet wird, für die Bewegungsgleichung der Säkularbewegung

$$m\ddot{\vec{R}}_0 = -\vec{\nabla}V_{\text{eff}}(\vec{R}_0) \quad (5.16)$$

Das effektive Potential beschreibt eine Kraft auf die Ladung aufgrund der Inhomogenität des Feldes („field gradient force“). Diese Kraft ist proportional zum Quadrat der Ladung  $q$  und somit unabhängig vom Vorzeichen der Ladung. Sie ist umgekehrt proportional zur Masse  $m$  des geladenen Teilchens und zum Quadrat der Frequenz des angelegten Feldes. Richtung und Stärke der Kraft sind durch den Gradienten des Quadrates der Feldamplitude  $E_0^2$  bestimmt, es ergibt sich eine Fokussierung in Gebiete schwächeren Feldes.

Aus der Integration von Gl. 5.16 resultiert im zeitlichen Mittel die Erhaltung der Gesamtenergie  $E_m$  als adiabatische Konstante der Bewegung

$$\frac{1}{2}m\dot{\vec{R}}_0^2 + \frac{q^2E_0^2}{4m\Omega^2} + q\phi_s = E_m \quad (5.17)$$

Für die oszillierende primäre Bewegung erhält man

$$\vec{R}_1(t) = -\frac{q\vec{E}_0(\vec{R}_0)}{m\Omega^2} \cos(\Omega t) \quad (5.18)$$

Damit kann die Bewegung eines geladenen Teilchens im elektrischen rf-Feld im Rahmen einer analytischen Näherung als Summe von Säkular- und Primärbewegung entsprechend Gl. 5.13 beschrieben werden.

### Adiabatik-Parameter

Um unter Verwendung einer Näherung ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten, ist die Kenntnis des mit einer Näherung verbundenen Gültigkeitsbereichs wesentlich. Bei Einführung des effektiven Potentials wurde ein schwach inhomogenes Feld und eine große Frequenz  $f = \Omega/2\pi$  gefordert, sonstige Zeitabhängigkeiten sollten langsam veränderlich sein und somit „adiabatisch“ verlaufen. Eine mögliche Formulierung dieser Forderungen ist, dass die Änderung des elektrischen Feldes über eine volle Distanz  $2\vec{a}$  einer primären Oszillation klein gegenüber dem elektrischen Feld sein muss [Ger92].

$$\left| 2(\vec{a}\vec{\nabla})\vec{E}_0 \right| < \left| \vec{E}_0 \right| \quad (5.19)$$

Durch Einführung des Adiabatik-Parameters  $\eta$  als Funktion von  $\vec{r}$  ergibt sich

$$\eta = \frac{\left| 2(\vec{a}\vec{\nabla})\vec{E}_0 \right|}{\left| \vec{E}_0 \right|} = \frac{2q\left| \vec{\nabla}E_0 \right|}{m\Omega^2} \quad (5.20)$$

Als tolerierbare Obergrenze für den Adiabatik-Parameter  $\eta(\vec{r})$  gibt [Ger92] den empirische Wert  $\eta_{max} = 0,3$  an. Für Werte von  $\eta(\vec{r}) < \eta_{max}$  hat die adiabatische Näherung Gültigkeit, das effektive Potential und die damit verbundenen Aussagen und Ergebnisse sind zuverlässig anwendbar. Für größere Werte ist keine Aussage im Sinne der adiabatischen Näherung möglich.

### 5.1.3 Zweidimensionale rf-Multipole in adiabatischer Näherung

Für den Fall zweidimensionaler rf-Multipole erhält man in adiabatischer Näherung für das effektive Potential

$$V_{\text{eff}}(r, \varphi) = \frac{1}{4} \frac{n^2 q^2 V_0^2}{m \Omega^2 r_0^2} \hat{r}^{2n-2} + q U_0 \hat{r}^n \cos(n\varphi) \quad (5.21)$$

und den Adiabatik-Parameter

$$\eta(\hat{r}) = \eta(\hat{r}) = 2n(n-1) \frac{q V_0}{m \Omega^2 r_0^2} \hat{r}^{n-2} \quad (5.22)$$

Beide Größen sind massenabhängig bzw. abhängig von  $m/z$  mit der Ladungszahl  $z = q/e$ . Bei Beschränkung auf den für Ionenleitsysteme üblichen rf-only Betriebsmodus, also bei einer reinen rf-Spannung ohne Gleichspannungsanteil, sind effektives Potential und Adiabatik-Parameter Funktionen vom radialen Abstand  $\hat{r}$  und nehmen mit zunehmendem radialem Abstand  $\hat{r}$  zu. Die Wechselwirkung zwischen dem rf-Feld und dem geladenen Teilchen ist eine reine Zentralkraft, für die Säkularbewegung in rf-Multipolen resultiert eine Schwingungsbewegung.

Für den rf-only Betriebsmodus erhält man eine zweite adiabatische Konstante der Bewegung durch Erhaltung des Drehimpulses. Damit kann die kinetische Energie dargestellt werden als Summe aus radialem und zentrifugalem Anteil

$$\frac{1}{2} m \dot{R}_0^2 = \frac{1}{2} m \dot{R}_0^2 + \frac{L^2}{2mR_0^2} \quad (5.23)$$

mit dem erhaltenen Bahndrehimpuls  $\vec{L}$ .

## 5.2 Transmissionsverhalten des rf-Oktupols

Im Folgenden wird ein rf-Oktupol ohne Randfelder und ohne Dämpfung im in Ionenleitsystemen üblichen rf-only Modus über das Transmissionsverhalten, also die Anzahl an durch den rf-Oktupol transmittierten Ionen, charakterisiert. Dabei ist zu beachten, dass die Transmission bei gegebenem rf-Multipol sowohl von den Betriebsparametern

des rf-Multipols wie rf-Amplitude  $V_0$  und Frequenz  $f = \Omega/2\pi$  als auch von der Ionenmasse  $m$  und der Ladungszahl  $z$  abhängt.

Die Bestimmung des Transmissionsverhaltens erfolgt zunächst über die adiabatische Näherung als analytisches Modell. Danach werden Simulationen mit direct-ray tracing und statistisch verteilten Startbedingungen für die Ionen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden gegenübergestellt.

### 5.2.1 Analyse des rf-Oktupols in adiabatischer Näherung

Die Analyse des Transmissionsverhaltens eines rf-Multipols in adiabatischer Näherung beschränkt sich auf die transversale Bewegung in der Ebene senkrecht zur optischen Achse, die axiale Bewegung parallel zur optischen Achse erfolgt gleichförmig.

#### Modell des zusammengesetzten maximalen effektiven Potentials

Bei der Bestimmung des Transmissionsverhaltens des rf-Oktupols im Rahmen der adiabatischen Näherung sind zwei Grenzen zu berücksichtigen. Einerseits hat ein realer zweidimensionaler rf-Multipol einen endlichen offenen Radius  $r_0$  innerhalb dessen die Ionen transferiert werden können. Andererseits ist für die Anwendbarkeit der adiabatischen Näherung deren Gültigkeitsgrenze zu beachten.

Die Berücksichtigung des endlichen offenen Radius  $r_0$  eines rf-Multipols erfolgt durch Einführung eines maximalen erlaubten Radius  $\hat{r}_{max}$  mit  $\hat{r}_{max} = r_{max}/r_0 < 1$ . Er entspricht der maximal möglichen Auslenkung der Säkularbewegung, so dass das Ion den rf-Multipol durchfliegen kann ohne aufgrund der Säkularbewegung oder der überlagerten primären Oszillation an die Elektroden zu stoßen. Daraus resultiert bei gegebenem rf-Multipol und gegebenen Betriebsparametern ein maximales effektives Potential entsprechend Gl. 5.21 und mit  $q = z \cdot e$

$$V_{\text{eff}}^{max,1}(m, z) = \frac{1}{4} \frac{n^2 z^2 e^2 V_0^2}{m \Omega^2 r_0^2} \hat{r}_{max}^{2n-2} \quad (5.24)$$

Die zweite Grenze berücksichtigt den endlichen Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung. Mit einem maximalen Adiabatik-Parameter  $\eta_{max}$  und der Forderung  $\eta(r) < \eta_{max}$  ergeben sich bei gegebenem rf-Multipol und gegebenen Betriebsparametern konzentrische Kreise um die optische Achse mit massen- und ladungszahlabhängigem Radius  $\hat{r}_{\eta_{max}}$ . Innerhalb der Kreise hat die adiabatische Näherung Gültigkeit, ausserhalb ist keine Aussage im Sinne der Näherung möglich. Mit Gl. 5.22 erhält man für die Bestimmung von  $\hat{r}_{\eta_{max}}$

$$\eta_{max} \stackrel{!}{=} 2n(n-1) \frac{zeV_0}{m\Omega^2 r_0^2} \hat{r}_{\eta_{max}}^{n-2} \quad (5.25)$$

Für das dem Radius  $\hat{r}_{\eta_{max}}$  entsprechende maximale effektive Potential ergibt sich

$$V_{\text{eff}}^{max,2}(m, z) = \frac{n^2 z^2 e^2 V_0^2}{4 m \Omega^2 r_0^2} \left( \frac{\eta_{max} m \Omega^2 r_0^2}{2n(n-1) z e V_0} \right)^{\frac{2n-2}{n-2}} \quad (5.26)$$

Mit den Gleichungen 5.24 und 5.26 ergeben sich zwei Ausdrücke für das maximale, von der Masse  $m$  und der Ladungszahl  $z$  abhängige effektive Potential bei gegebenem rf-Multipol und gegebenen Betriebsparametern. Unter Berücksichtigung beider Grenzen kann daraus das zusammengesetzte maximale effektive Potential  $V_{\text{eff}}(m, z)$  als Funktion der Masse  $m$  und der Ladungszahl  $z$  des Ions durch Fallunterscheidung eingeführt werden. Ist die adiabatische Näherung für Radien größer oder gleich dem maximal erlaubten Radius  $\hat{r}_{max}$  gültig, so ergibt sich das zusammengesetzte maximale effektive Potential nach Gl. 5.24. Ist der Gültigkeitsbereich eingeschränkt auf Radien kleiner als  $\hat{r}_{max}$ , ist Gl. 5.26 relevant. Damit erhält man für das zusammengesetzte maximale effektive Potential  $V_{\text{eff}}(m, z)$

$$V_{\text{eff}}(m, z) = \begin{cases} V_{\text{eff}}^{max,2}(m, z) = \frac{n^2 z^2 e^2 V_0^2}{4 m \Omega^2 r_0^2} \left( \frac{\eta_{max} m \Omega^2 r_0^2}{2n(n-1) z e V_0} \right)^{\frac{2n-2}{n-2}} & \text{für } \frac{m}{z} < \left(\frac{m}{z}\right)^* \\ V_{\text{eff}}^{max,1}(m, z) = \frac{1}{4} \frac{n^2 z^2 e^2 V_0^2}{m \Omega^2 r_0^2} \hat{r}_{max}^{2n-2} & \text{für } \frac{m}{z} > \left(\frac{m}{z}\right)^* \end{cases} \quad (5.27)$$

mit

$$\left(\frac{m}{z}\right)^* = \frac{2n(n-1) \hat{r}_{max}}{\Omega^2 r_0^2 \eta_{max}} e V_0 \quad (5.28)$$

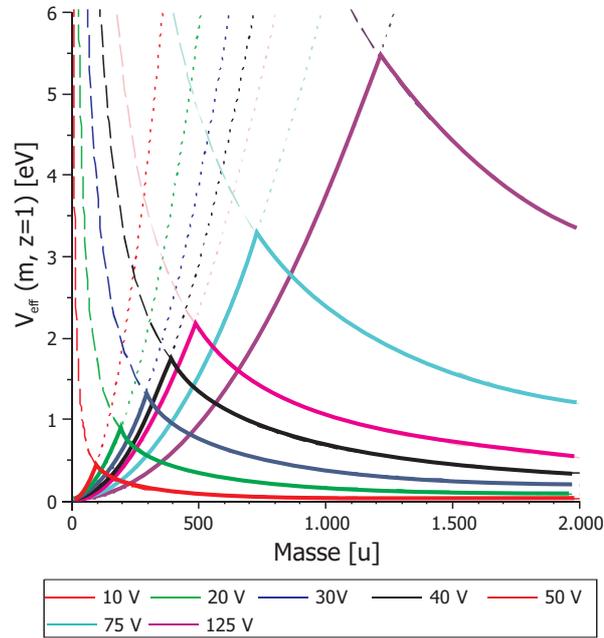
Für einen idealen rf-Oktupol ergibt sich mit  $n = 4$

$$V_{\text{eff}}(m, z) = \begin{cases} 4 \left(\frac{\eta_{max}}{24}\right)^3 \frac{\Omega^4 r_0^4 m^2}{z e V_0} & \text{für } \frac{m}{z} < \left(\frac{m}{z}\right)^* \\ 4 \frac{z^2 e^2 V_0^2}{m \Omega^2 r_0^2} \hat{r}_{max}^6 & \text{für } \frac{m}{z} > \left(\frac{m}{z}\right)^* \end{cases} \quad (5.29)$$

mit

$$\left(\frac{m}{z}\right)^* = \frac{24 \hat{r}_{max}}{\Omega^2 r_0^2 \eta_{max}} e V_0 \quad (5.30)$$

Als Beispiel für einen rf-Oktupol und einfach geladene Ionen mit  $z = 1$  zeigt Abb. 5.2 das zusammengesetzte maximale effektive Potential  $V_{\text{eff}}(m, z = 1)$  entsprechend Gl. 5.29 für verschiedene rf-Amplituden. Mit zunehmender rf-Amplitude verringert sich für kleine Massen das zusammengesetzte maximale effektive Potential, für große Massen nimmt es zu. Zusätzlich verringert sich bei kleinen Massen nach Gl. 5.25 der Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung, für ausreichend große Massen bleibt die adiabatische Näherung über den gesamten offenen Radius gültig. Da Ionen ausserhalb der Gültigkeitsgrenze der adiabatischen Näherung prinzipiell Energie aus dem rf-Feld



**Abbildung 5.2:** Zusammengesetztes maximales effektives Potential  $V_{\text{eff}}(m, z = 1)$  (durchgezogene Linien) für einfach geladene Ionen mit den Ästen  $V_{\text{eff}}^{\text{max},1}(m, z = 1)$  (gepunktete Linien) und  $V_{\text{eff}}^{\text{max},2}(m, z = 1)$  (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit von der Masse  $m$  mit der rf-Amplitude  $V_0$  als Scharparameter für einen idealen rf-Oktupol mit gegebenem  $\eta_{\text{max}}$  und  $\hat{r}_{\text{max}}$  (vgl. Kap. 5.2.4)

aufnehmen können, reduziert sich für kleine Massen die Transmission bei zunehmender rf-Amplitude sowohl durch das verringerte effektive Potential als auch durch die Abnahme des um die optische Achse für Transmission zur Verfügung stehenden Bereichs. Große Massen hingegen sind bei geringen rf-Amplituden über den gesamten offenen Radius des rf-Oktupols transferierbar, solange sie gering divergent sind.

## 5.2.2 Ergebnisse Teil I

Mit dem zusammengesetzten maximalen effektiven Potential entsprechend Gl. 5.27 kann das Transmissionsverhalten eines idealen rf-Multipols analysiert werden. Entscheidend ist dabei, ob ein Ion bei gegebener Masse  $m$  und Ladungszahl  $z$ , transversaler Startgeschwindigkeit  $\vec{v}_{\text{Start}}$  bzw. transversaler Startenergie  $E_{\text{Start}}$  und Startposition  $\vec{r}_{\text{Start}}$  für einen gegebenen rf-Multipol mit gegebenen Betriebsparametern transmittiert wird oder nicht.

Ausgangspunkt ist die oszillierende Säkularbewegung. Betrachtet wird das effektive Potential  $V_{\text{eff}}(r)$  am Umkehrpunkt der Trajektorie der Säkularbewegung unter Be-

rücksichtigung der adiabatischen Konstanten der Bewegung, Gesamtenergieerhaltung und Drehimpulserhaltung. Für die Gesamtenergie eines Ions bei Bewegung in einem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}(r)$  eines idealen rf-Multipols im rf-only Modus gilt im zeitlichen Mittel nach Gl. 5.17 und Gl. 5.23

$$E_m = \frac{1}{2}m\dot{R}_0^2 + \frac{L^2}{2mR_0^2} + V_{\text{eff}}(R_0) = \text{konst.} \quad (5.31)$$

mit der Koordinate der Säkularbewegung  $\vec{R}_0$  und dem Quadrat des Bahndrehimpulses  $L^2$ . Es ist konstant und durch die Startparameter bestimmt

$$L^2 = m^2 (\vec{r}_{\text{Start}} \times \vec{v}_{\text{Start}})^2 = m^2 r_{\text{Start}}^2 v_{\text{Start}}^2 \sin^2 \alpha = L_0^2 \sin^2 \alpha \quad (5.32)$$

mit der transversalen Startgeschwindigkeit  $\vec{v}_{\text{Start}}$  und der transversalen Startposition  $\vec{r}_{\text{Start}}$  in einer Ebene senkrecht zur optischen Achse.  $L_0^2$  bezeichnet im Folgenden das maximal mögliche Betragsquadrat des Bahndrehimpulses.

Die konstante Gesamtenergie ist durch die Gesamtenergie am Startpunkt bestimmt über

$$E_m = \text{konst.} = \frac{1}{2}m v_{\text{Start}}^2 + V_{\text{eff}}(r_{\text{Start}}) = E_{\text{Start}} + V_{\text{eff}}(r_{\text{Start}}) \quad (5.33)$$

mit der transversalen Startenergie  $E_{\text{Start}}$ .

Ansatz für die Transmissionsanalyse ist die Betrachtung der Gesamtenergie an dem Umkehrpunkt (UKP) der Trajektorie der Säkularbewegung. Dort verschwindet die radiale Komponente der kinetischen Energie und es gilt

$$E_m = \frac{L^2}{2m(R_0^{\text{UKP}})^2} + V_{\text{eff}}(R_0^{\text{UKP}}) \quad (5.34)$$

Unter Verwendung der Startparameter des Ions erhält man eine Gleichung für den Umkehrpunkt  $R_0^{\text{UKP}}$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{L^2}{2m(R_0^{\text{UKP}})^2} + V_{\text{eff}}(R_0^{\text{UKP}}) - E_m \\ &= \frac{L_0^2 \sin^2 \alpha}{2m} + 4 \frac{q^2 V_0^2}{m \Omega^2 r_0^8} (R_0^{\text{UKP}})^8 - (E_{\text{Start}} + V_{\text{eff}}(r_{\text{Start}})) (R_0^{\text{UKP}})^2 \end{aligned} \quad (5.35)$$

Für verschwindenden Bahndrehimpuls schneidet die Trajektorie des Ions die optische Achse, Gl. 5.35 hat eine Lösung für den Umkehrpunkt, im folgendem mit  $R_0^{\text{UKP}}$  bezeichnet. Für endlichen Bahndrehimpuls resultieren aus Gl. 5.35 zwei Lösungen, der innere, achsnahe und der äussere, achsferne Umkehrpunkt der Trajektorie. Für die Bestimmung der Transmission ist der äussere Umkehrpunkt relevant, daher wird im Folgenden dieser mit  $R_0^{\text{UKP}}$  bezeichnet.

Mit dem Umkehrpunkt  $R_0^{UKP}$  der Trajektorie der Säkularbewegung wird für das Ion eine Energiebetrachtung unter Berücksichtigung des zusammengesetzten maximalen effektiven Potentials  $V_{\text{eff}}(m, z)$  durchgeführt mit

$$V_{\text{eff}}(R_0^{UKP}) > V_{\text{eff}}(m, z) \quad \Leftrightarrow \quad \text{keine Transmission} \quad (5.36)$$

$$V_{\text{eff}}(R_0^{UKP}) < V_{\text{eff}}(m, z) \quad \Leftrightarrow \quad \text{Transmission} \quad (5.37)$$

Im Fall einfach geladener Ionen erhält man bei in einem Kreis mit Radius  $R_{\text{start}} < r_0$  gleichförmig verteilten Ionen, die je Startposition hinsichtlich Richtung der Startgeschwindigkeit  $\vec{v}_{\text{start}}$  gleichförmig verteilt sind, als Ergebnis die in Abb. 5.3a exemplarisch für eine rf-Amplitude von 50 V gezeigten Transmissionskurven über der transversalen Startenergie  $E_{\text{start}}$  mit der Ionenmasse  $m$  als Scharparameter (siehe auch Anhang D).

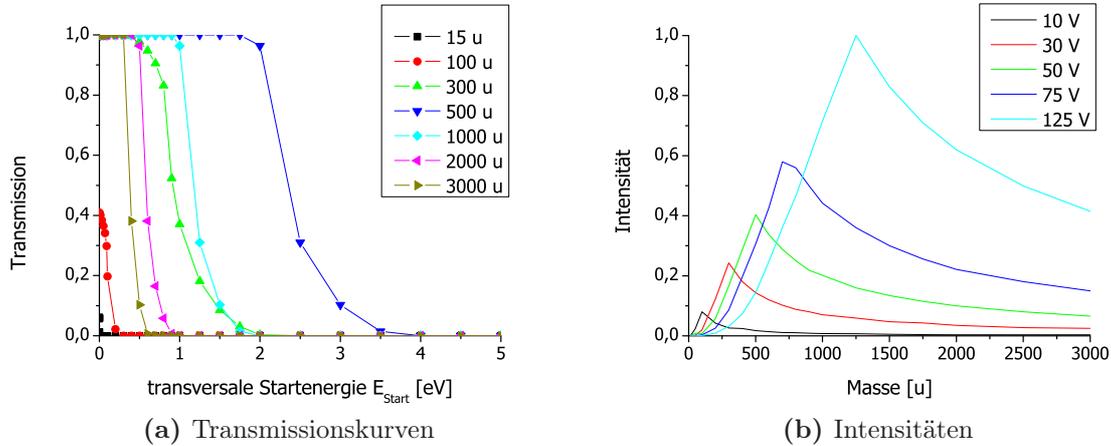
Anhand der Transmissionskurven ist der für kleine Massen eingeschränkte Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung zu erkennen, wodurch auch bei verschwindender transversaler Startenergie Ionen verloren gehen. Ionen großer Masse mit einem über den gesamten offenen Radius des rf-Oktupols ausgedehnten Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung werden bei fehlender transversaler Startenergie zu 100% transmittiert.

Wertet man die Transmissionskurven durch Integration der Fläche unter der Transmissionskurve aus zu Intensitäten über der Masse und normiert diese auf die maximal vorkommende Intensität, ergibt sich für verschiedene rf-Amplituden bei ansonsten gleichen Betriebsparametern des rf-Oktupols das in Abb. 5.3b dargestellte Ergebnis. Für kleine Massen nimmt die Intensität bei Zunahme der rf-Amplitude aufgrund des eingeschränkten Gültigkeitsbereichs der adiabatischen Näherung und der Verringerung des maximalen effektiven Potentials ab. Bei ausreichend schweren Massen nimmt die Intensität mit zunehmender rf-Amplitude und der resultierenden Zunahme des maximalen effektiven Potentials zu.

### 5.2.3 Analyse des rf-Oktupols durch Simulation

#### Simulationsmodell

In der Simulation besteht der rf-Oktupol entsprechend den in dem rf-Ionenleitsystem eingesetzten rf-Oktupolen aus acht Rundstäben mit gegebenem Durchmesser  $D_{\text{Okt}}$  und offenem Radius  $r_0$  (Abb. 5.4a). Für diese Geometrie werden in SIMION (Anhang B) unter Berücksichtigung der Symmetrien die Einheitspotentiale per finiter Differenzen im zweidimensionalen Potentialarray in einer Ebene senkrecht zur optischen Achse bestimmt. Für die Berechnung der Trajektorien wird das für den rf-Oktupol erhaltene zweidimensionale Potentialarray in das dreidimensionale Simulationsvolumen von SIMION übertragen. Dabei wird dem Simulationsmodell des rf-Oktupols in z-Richtung



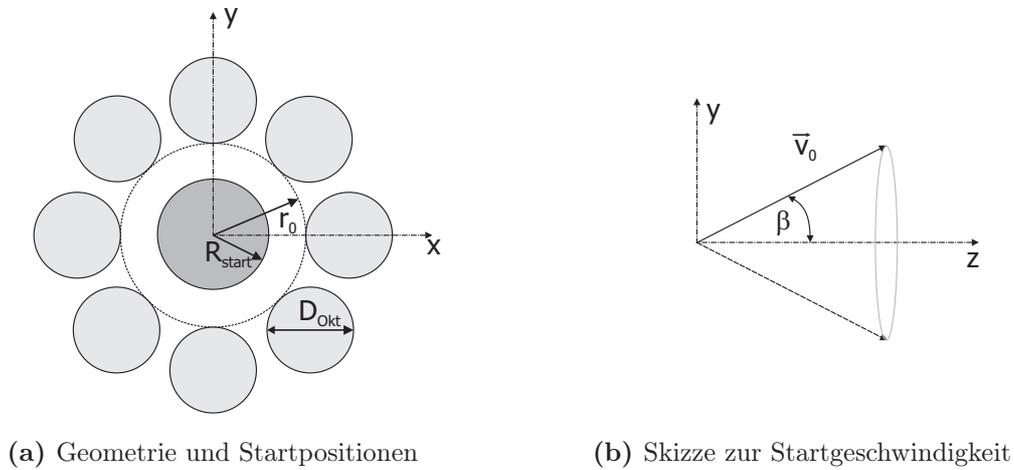
**Abbildung 5.3:** (a) Transmissionskurven aus adiabatischer Näherung exemplarisch für eine rf-Amplitude von 50 V für einen idealen rf-Oktupol mit den im rf-Ionenleitsystem verwendeten rf-Oktupol entsprechenden Betriebsparametern und für einfach geladene Ionen der Massen 15 u bis 3000 u und (b) die entsprechenden Intensitäten über der Masse mit der rf-Amplitude  $V_0$  als Scharparameter

entlang der optischen Achse die dem rf-Ionenleitsystem entsprechende Länge zugeordnet, Randfelder finden keine Berücksichtigung<sup>2</sup>. Die Kontrolle der Simulationen erfolgt über ein vom Anwender geschriebenes Script. Es umfasst die Ansteuerung der Elektroden mit der rf-Spannung und stellt sicher, dass pro rf-Zyklus mindestens 10 Zeitschritte des Runge-Kutta-Verfahrens, welches dem direct-ray tracing zugrunde liegt, erfolgen. Zusätzlich erfasst es die für die Auswertung der Simulation relevanten Daten. Das dreidimensionale Simulationsmodell wird von Ionen mit entsprechenden Startparametern (s.u.) einzeln durchflogen, eine Wechselwirkung der Ionen untereinander bzw. Raumladungseffekte werden vernachlässigt.

### Startparameter

Um das Transmissionsverhalten über einen großen Massenbereich charakterisieren zu können, werden einfach positiv geladenen Ionen mit Massen von 15 u bis 3000 u, die bei verschiedenen rf-Amplituden durch das dreidimensionale Simulationsmodell fliegen, betrachtet. Ihre Startpositionen sind gleichförmig verteilt in einem Kreis mit gegebenem Radius  $R_{\text{Start}} < r_0$  senkrecht zur optischen Achse (Abb. 5.4a). Je Startposition starten die Ionen mit der Startgeschwindigkeit  $\vec{v}_0$  gleichförmig verteilt auf einem Kegel-

<sup>2</sup>Das Simulationsmodell umfasst somit den endlichen Abschnitt eines in z-Richtung unendlich ausgedehnten rf-Oktupols aus acht Rundstäben.



**Abbildung 5.4:** Simulationsmodell für den rf-Oktupol mit einer schematischen Skizze (a) der Geometrie und der Startpositionen und (b) der gesamten Startgeschwindigkeit  $\vec{v}_0$  exemplarisch für ein Ion mit Startposition auf der optischen Achse

mantel mit halbem Öffnungswinkel  $\beta$  (Abb. 5.4b). Für Startwinkel  $\beta$  und Startenergie  $E_0 = 1/2mv_0^2$  werden diskrete Werte eingestellt. Für den rf-Oktupol ohne Randfelder wirken keine Kräfte entlang der optischen Achse. Von Interesse ist die transversale Komponente der Bewegung senkrecht zur optischen Achse. Startwinkel  $\beta$  und Startenergie  $E_0$  werden daher in die transversale Startenergie  $E_{Start}$  bzw. die transversale Startgeschwindigkeit  $\vec{v}_{Start}$  umgerechnet über  $E_{Start} = E_0 \sin^2 \beta$ . Die Startzeit der Ionen ist gleichförmig verteilt über eine halbe Periode des rf-Feldes, um eine Mittelung über die Anfangsphase des rf-Feldes zu erhalten. Für eine ausreichende Statistik werden je Datenpunkt 5000 Ionen simuliert.

Die Charakterisierung des Transmissionsverhaltens des rf-Oktupols erfolgt in der vorliegenden Arbeit über Ionen, die entsprechend obiger Startbedingungen gleichförmig verteilt in Startposition und Startzeit im rf-Feld starten mit je Datenpunkt gleicher transversaler kinetischer Startenergie  $E_{Start}$  für eine gegebene Startenergie  $E_0$  und einen gegebenen Startwinkel  $\beta$ .

Unter der Annahme, dass die Ionen bei Erreichen des rf-Oktupols das gleiche elektrische Potential durchlaufen haben, wäre die Erhaltung der Gesamtenergie des Ions anstelle gleicher kinetischer Startenergie ein alternativer Ansatz für die Festlegung der Startbedingungen. Schwierig ist, dass dafür notwendige Aussagen zur potentiellen Energie im rf-Oktupol nur über die adiabatische Näherung in deren Gültigkeitsbereich möglich sind. Ein Ion ausserhalb des Gültigkeitsbereichs der adiabatischen Näherung kann in Abhängigkeit der Masse des Ions und der Betriebsparameter des rf-Oktupols, aber auch der Phasenlage des rf-Feldes und der expliziten Position im rf-Feld, Energie mit dem

rf-Feld austauschen. Die Gültigkeitsgrenze sagt ausschließlich aus, dass die adiabatische Näherung innerhalb des Gültigkeitsbereichs *zuverlässig* anwendbar ist [Ger92], sie macht keine Aussagen zu Stabilität oder Instabilität einer Ionentrajektorie, die den Gültigkeitsbereich verlässt. Geeignete Startbedingungen für eine allgemeine Beschreibung des Transmissionsverhaltens des rf-Oktupols sind damit aus der Erhaltung der Gesamtenergie nicht abzuleiten.

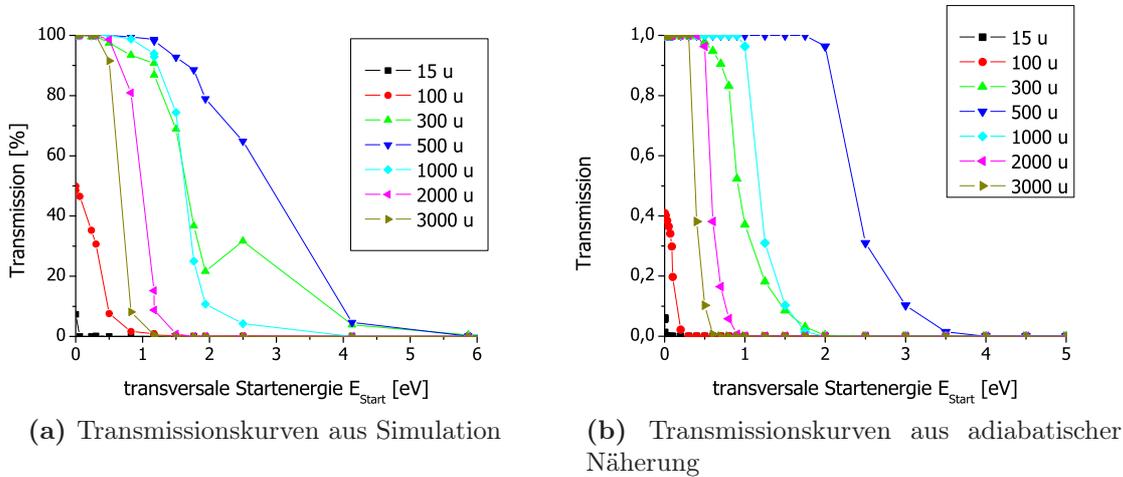
Ebenso kann der Einschuss in den rf-Oktupol nicht sinnvoll berücksichtigt werden, um Startbedingungen für die Ionen zu erhalten. Ein vereinfachendes Modell wie z.Bsp. die adiabatische Näherung zur Beschreibung des Einschusses stößt an seine Grenzen. Es ergeben sich Schwierigkeiten aufgrund des sich zwischen dem Ende des rf-Oktupols und den umgebenden Elektroden ausbildenden rf-Randfeldes. Es verfügt über transversale und axiale Komponenten und ist somit sowohl von der axialen als auch von der transversalen Energie des Ions als auch vom Verhältnis der beiden Energien abhängig. Eine effiziente, verallgemeinernde Charakterisierung, die die Ableitung von Startbedingungen für die Ionen verschiedener Massen bei verschiedenen Betriebsparametern des rf-Oktupols zulässt, ist nicht möglich.

Hinsichtlich Startposition und Startgeschwindigkeit spezifischer gewählte Startbedingungen bergen das Risiko, die damit erhaltenen Ergebnisse mit Blick auf allgemeingültige Aussagen mißzuinterpretieren [HS86b, Ger92].

Die hier durchgeführte Bestimmung der Transmission des rf-Oktupols über Ionen, die gleichförmig verteilt im rf-Feld starten mit gleicher transversaler kinetischer Startenergie  $E_{Start}$ , liefert vergleichbare Startbedingungen für die Simulationen. Durch die in Startposition und Richtung der Startgeschwindigkeit allgemein gehaltenen Startbedingungen wird das Transmissionsverhalten umfassend beschrieben. Durch Variation von  $E_0$  und  $\beta$  wird der gesamte Bereich von vollständiger bis zu verschwindender Transmission erfasst. Mit Blick auf die Praxis erhält man damit eine ausreichend aussagekräftige Beschreibung des Transmissionsverhaltens.

#### 5.2.4 Ergebnisse Teil II

Als Ergebnis der Simulationen erhält man Transmissionskurven über der transversalen Startenergie mit der Masse des Ions als Scharparameter entsprechend der exemplarischen Abb. 5.5a. Bei den erhaltenen Transmissionskurven zeigt sich bei Zunahme der rf-Amplitude eine Verschiebung des Massenfensters zu schweren Massen, wobei die maximal transferierbare transversale Startenergie  $E_{Start}$  zunimmt. Gleichzeitig verringert sich die Transmission leichter Massen durch Abnahme der maximal transferierbaren transversalen Startenergie  $E_{Start}$  bei zunehmender rf-Amplitude. Zudem sind leichte Ionen auch bei verschwindender transversaler Startenergie nicht zu 100% transferierbar. Variiert man den Startradius  $R_{Start}$ , zeigt sich, dass die Transmission leichter Ionen für verschwindende transversale Startenergie bei gegebener rf-Amplitude mit zunehmendem Startradius  $R_{Start}$  abnimmt, da achsfern startende leichte Ionen aus dem

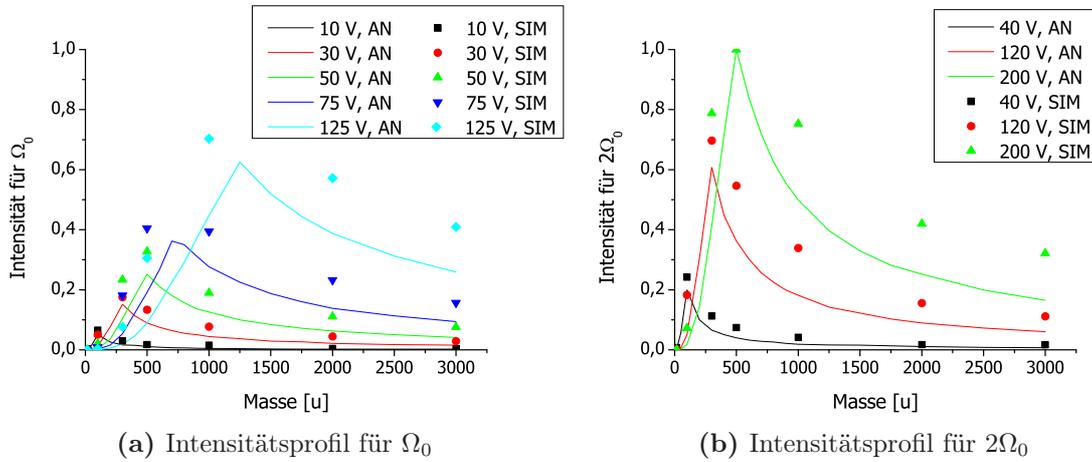


**Abbildung 5.5:** Exemplarische Transmissionskurven für einfach geladene Ionen der Massen 15 u bis 3000 u und für eine rf-Amplitude von 50 V als Ergebnis a.) der Simulationen b.) der adiabatischen Näherung für  $\hat{r}_{max} = 0,9$  und  $\eta_{max} = 0,4$

rf-Feld Energie aufnehmen können und instabil werden. Dieses Verhalten entspricht der für kleine Massen eingeschränkten Gültigkeitsgrenze der adiabatischen Näherung. Große Massen sind für kleine rf-Amplituden bei verschwindender transversaler Startenergie zu 100% transferierbar. Dies entspricht dem über den offenen Radius ausgedehnten Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung mit im zeitlichen Mittel erhaltener Gesamtenergie. Die Transmission schwerer Ionen ist beschränkt durch die geringe maximale transversale Startenergie, die bei kleinen rf-Amplituden transferierbar bleibt, d.h. schwere Ionen sind für kleine rf-Amplituden nur bei geringer Divergenz transmittierbar.

Vergleicht man die durch die Simulation erhaltenen Transmissionskurven mit den im Rahmen der adiabatischen Näherung erhaltenen Transmissionskurven, zeigt sich bei geeigneter Anpassung der im Modell des zusammengesetzten maximalen effektiven Potentials  $V_{eff}(m, z)$  noch unbestimmten Parameter  $\eta_{max}$  und  $\hat{r}_{max}$  zu  $\eta_{max} = 0,4$  und  $\hat{r}_{max} = 0,9$  eine gute Übereinstimmung von Näherung und Simulation (Abb. 5.5).

Bei den aus der adiabatischen Näherung und aus den Simulationen resultierenden Intensitätsprofilen in Abb. 5.6 wird die gute Übereinstimmung von Simulation und adiabatischer Näherung über den betrachteten Massen- und rf-Amplitudenbereich deutlich. Dargestellt sind die jeweiligen Intensitätsprofile für die Kreisfrequenz  $\Omega_0$  und die doppelte Kreisfrequenz  $2\Omega_0$ . Für einen Vergleich der aus einer Frequenzverdopplung resultierenden Änderungen empfiehlt es sich, den Adiabatik-Parameter für beide Frequenzen konstant zu halten. Dazu ist nach Gl. 5.22 bei Verdopplung der Frequenz



**Abbildung 5.6:** Vergleich der aus der adiabatischen Näherung (AN) und der aus den Simulationen (SIM) erhaltenen Intensitätsprofile über der Ionenmasse für einfach geladenen Ionen mit der rf-Amplitude als Scharparameter (a) für eine Kreisfrequenz von  $\Omega_0$  (b) für eine Kreisfrequenz von  $2\Omega_0$  mit Normierung auf die maximal vorkommende Intensität

eine Vervierfachung der rf-Amplitude notwendig. Das effektive Potential erhöht sich nach Gl. 5.21 um den Faktor 4. Anhand Abb. 5.6 zeigt sich die daraus resultierende merkliche Erhöhung der Intensität bei Frequenzverdopplung und Vervierfachung der rf-Amplitude bei Vergleich der entsprechenden Intensitätsprofile für rf-Amplituden von 10 und 40 V bzw. für 30 und 120 V bzw. für 50 und 200 V für  $\Omega_0$  bzw.  $2\Omega_0$ .

Im Vergleich haben sowohl adiabatische Näherung als auch die Simulationen ihre Berechtigung. Die adiabatische Näherung liefert für ein Verständnis des Transmissionsverhaltens eines rf-Multipols ein geeignetes Modell. Für abschätzende Überlegungen hinsichtlich einer Anpassung oder einer Verbesserung eines rf-Ionenleitsystems ist ihre Anwendung notwendig und effizient. Die Bestimmung der in der adiabatischen Näherung verwendeten Parameter  $\eta_{max}$  und  $\hat{r}_{max}$  ist ausschließlich über geeignete Simulationen der expliziten Geometrie möglich.

Durch Kombination der adiabatischen Näherung und der Simulationen ist eine effiziente Charakterisierung des Transmissionsverhaltens eines beliebigen rf-Multipols möglich. Wenige, hinsichtlich der Betriebsparameter des rf-Multipols weit gestreute Simulationen mit den resultierenden Transmissionskurven sind ausreichend für die Bestimmung der Parameter  $\eta_{max}$  und  $\hat{r}_{max}$ . Die verbleibenden Bereiche sind unter Kenntnis von  $\eta_{max}$  und  $\hat{r}_{max}$  durch Verwendung der adiabatischen Näherung mit großem Zeitvorteil gegenüber den Simulationen zu erfassen.

## 5.3 Transmissionsverhalten des rf-Ionenleitsystems

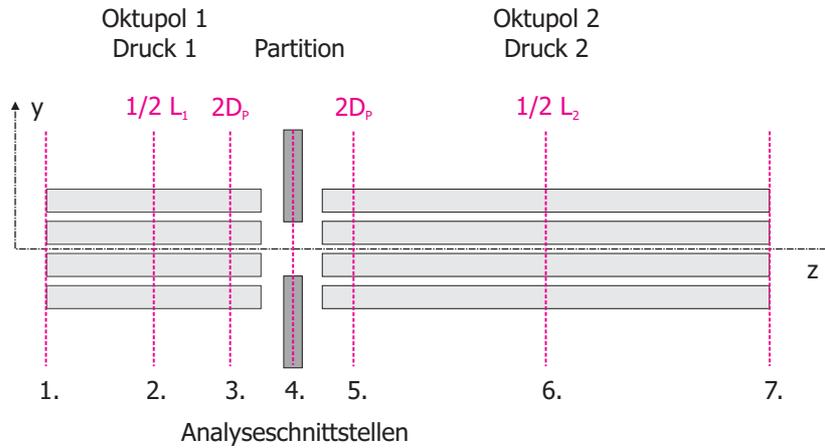
Im Folgenden wird das rf-Ionenleitsystem bestehend aus zwei rf-Oktupolen und der Partition als Kopplungsstelle hinsichtlich des Transmissionsverhaltens und des Strahlprofils unter dem Einfluss von Dämpfung charakterisiert. Unter Dämpfung wird der Einsatz eines Hintergrundgases leichter Masse im rf-Ionenleitsystem verstanden. Durch geeignetes Hintergrundgas mit auf die Betriebsparameter des rf-Ionenleitsystems abgestimmtem Druck kann die Transmission der Ionen erhöht werden, ausserdem können die Ionen hinsichtlich des Einschusses in das Ionenfallen-Massenspektrometer räumlich und energetisch konditioniert werden. In der Literatur wird der positive Effekt eines Hintergrundgases leichter Masse auf Transmission und Konditionierung der Ionen in rf-Ionenleitsystemen als „collisional focusing“ bezeichnet [DF92].

### 5.3.1 Simulationsmodell und Startparameter

Das rf-Ionenleitsystem besteht aus 2 rf-Oktupolen aus Rundstäben mit gegebenem Durchmesser  $D_{Okt}$  und mit offenem Radius  $r_0$  (Abb. 5.4a). Der Oktupol 2 ist entsprechend dem realen, aus dem Originalgerät übernommenen rf-Ionenleitsystem ungefähr 3 mal so lang wie der Oktupol 1 und über die Partition, eine einzelne Elektrode, an Oktupol 1 gekoppelt (Abb. 5.7). Das Simulationsmodell ist aufgebaut aus einem dreidimensionalen Potentialarray der entsprechenden Einheitspotentiale. Es beinhaltet die Partition und die anschließenden Randbereiche von Oktupol 1 und Oktupol 2 und erfasst damit die an der Kopplungsstelle vorhandenen Randfelder der rf-Oktupole. Daran schließt für Oktupol 1 und Oktupol 2 jeweils ein zweidimensionales Potentialarray mit der in z-Richtung entsprechenden Länge an, analog zu dem in Kap. 5.2.3 verwendeten Potentialarray. Die Randfelder zu Beginn und am Ende des rf-Ionenleitsystems werden nicht berücksichtigt.

Steuerung und Kontrolle der Simulationen erfolgt über ein Nutzer-programmiertes Script, das analog zu den bisherigen Simulationen die Ansteuerung der rf-Spannung an den Elektroden bewerkstelligt. Darüber hinaus beinhaltet das Script ein Dämpfungsmodell für die Ionen basierend auf Hartkugelstreuung (Kap. 5.3.2) mit frei wählbarem Hintergrundgas. Zusätzlich sind entlang der optischen Achse 7 Analyseschnittstellen definiert, in denen zur Charakterisierung des Strahlprofils je Ion der Ort  $(x, y, z)$  und die Geschwindigkeit  $(v_x, v_y, v_z)$  durch das Script erfasst werden. Die Analyseebenen sind entlang des rf-Ionenleitsystems entsprechend Abb. 5.7 verteilt. Die durch die Simulation erfassten Rohdaten zu Ort und Geschwindigkeit der Ionen werden mittels LabTalk-Scripte in Origin weiter ausgewertet.

Für das Simulationsmodell werden die Gleichspannungswerte festgesetzt auf 5 V für Oktupol 1, auf 2,5 V für die Partition und auf 0 V für Oktupol 2. Dadurch ist ein ausreichender axialer Vortrieb im Bereich der Kopplungsstelle bei Dämpfung gewährleistet. Die Frequenz der angelegten rf-Spannung bleibt konstant, die rf-Amplituden variieren



**Abbildung 5.7:** Schematische Skizze des rf-Ionenleitsystems bestehend aus Oktupol 1 mit einstellbarem Druck 1, Partition und Oktupol 2 mit einstellbarem Druck 2; eingezeichnet sind die Analyseschnittstellen 1 bis 7 zur räumlichen und energetischen Charakterisierung des Ionenstrahls mit  $D_P$  als dem Durchmesser der Partition und  $L_1$  bzw.  $L_2$  als der Länge des Oktupols 1 bzw. 2

im Bereich von 10 V bis 50 V. Die Drücke in Oktupol 1 und Oktupol 2 sind ebenso wie das jeweilige Dämpfungsgas frei wählbar. Für die folgenden Simulationen wird Helium als Dämpfungsgas eingesetzt. Der Druck wird in Oktupol 1 bis 1 Pa variiert, der Druck in Oktupol 2 ist durchgängig bei 0,01 Pa. Diese Werte ergeben sich aus der vakuumtechnischen Umsetzung des rf-Ionenleitsystems in der Transferoptik und den Vakuumanforderungen der Ionenfalle bzw. der Primärionensäule.

Die Startparameter der Ionen sind an die bisherigen Betrachtungen angelehnt. Betrachtet werden einfach geladene Ionen mit Massen im Bereich von 15 u bis 3000 u. Die Startpositionen der Ionen sind gleichförmig verteilt in einem Kreis mit Radius  $R_{Start}$ . Die Startenergien  $E_0$  sind gaussverteilt mit einem Maximum bei 5 eV und einer FWHM von 4 eV. Die resultierenden Startgeschwindigkeiten  $\vec{v}_0$  sind je Startposition gleichförmig verteilt in einem gefüllten Kegel mit halbem Öffnungswinkel  $\beta$  von  $35^\circ$ . Je Datenpunkt werden 5000 Ionen simuliert.

### 5.3.2 Hartkugelstreumodell zur Dämpfung

Als Möglichkeit zur Realisierung von Dämpfung in Simulationen finden sich in der Literatur prinzipiell zwei Modelle. Bei niedrigen Drücken ist ein Hartkugelstreumodell geeignet, die Effekte von Dämpfung der Ionen in rf-Multipolen zu beschreiben [DSK02, HL97, AD02]. Für hohe Drücke ist ein viskoses Dämpfungsmodell unter Ver-

wendung der Ionenmobilität effizienter [AD05, LD99, HMBdSS+99].

In der vorliegenden Arbeit wird aufgrund des betrachteten Druckbereich ein Dämpfungsmodell<sup>3</sup> eingesetzt, das elastische Hartkuglstreuung am Hintergrundgas berücksichtigt. Das Hintergrundgas besitzt eine maxwellverteilte Geschwindigkeit, ist neutral und ändert sich durch die Stoßprozesse nicht. Damit beschreibt das Dämpfungsmodell sowohl stoßbedingtes Kühlen als auch Heizen („collisional cooling“ und „collisional heating“).

Grundlage des hier verwendeten Hartkuglstreumodells ist nach [DSK02] die Bestimmung der Stoßfrequenz. Bewegt sich ein Ion durch ein Hintergrundgas mit konstanter Geschwindigkeit, ergibt sich für die Stoßfrequenz  $Z$

$$Z(v_{rel}) = v_{rel}n\sigma \quad (5.38)$$

mit der Hintergrundgasdichte  $n$ , der Relativgeschwindigkeit  $v_{rel}$  zwischen Ion und Hintergrundgasteilchen und dem Streuquerschnitt  $\sigma$  für Hartkuglstreuung

$$\sigma = \pi \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \quad (5.39)$$

mit den Durchmessern  $d_1$  und  $d_2$  der Stoßpartner. Für ein in der Geschwindigkeit maxwellverteiltes Hintergrundgas erhält man durch Integration über alle möglichen Relativgeschwindigkeiten zwischen Ion und Hintergrundgasteilchen für die Frequenz der Stöße

$$Z(v_{rel}) = \sigma \int_0^\infty v_{rel} dn(v_{rel}) = \sigma \int_0^\infty v_{rel} \frac{dn(v_{rel})}{dv_{rel}} dv_{rel} \quad (5.40)$$

$$= \sigma n \int_0^\infty v_{rel} f(v_{rel}) dv_{rel} = \sigma n \bar{v}_{rel} \quad (5.41)$$

mit  $\bar{v}_{rel}$  als der mittleren Relativgeschwindigkeit zwischen einem Ion und dem Hintergrundgas.

Daraus folgt für die mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{v_{Ion}}{Z} = \frac{v_{Ion}}{\bar{v}_{rel}} \frac{1}{n\sigma} \quad (5.42)$$

Für die Stoßwahrscheinlichkeit  $p$  erhält man aus der kinetischen Gastheorie, dass eine Zunahme  $dp$  der kollidierten Ionen im Verhältnis zu den nicht kollidierten Ionen gleich der Weglänge  $dx$  zur mittleren freien Weglänge  $\lambda$  ist.

$$\frac{dp}{1-p} = \frac{dx}{\lambda} \quad (5.43)$$

$$\Rightarrow p = 1 - \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (5.44)$$

$$= 1 - \exp(-\bar{v}_{rel}t_{step}n\sigma) \quad (5.45)$$

---

<sup>3</sup>Das eingesetzte Dämpfungsmodell basiert auf [DSK02] und den in SIMION enthaltenen Beispielen

$V_{\text{eff}}(m)$   $\hat{r}_{\eta_{\text{max}}}$	10 V		30 V		50 V	
15 u	0,010 eV	0,354	0,003 eV	0,204	0,002 eV	0,158
100 u	0,424 eV	0,914	0,155 eV	0,528	0,093 eV	0,409
300 u	0,141 eV	1,583	1,272 eV	0,914	0,837 eV	0,708
500 u	0,085 eV	2,044	0,763 eV	1,180	2,120 eV	0,914
1000 u	0,042 eV	2,890	0,382 eV	1,669	1,060 eV	1,293
2000 u	0,021 eV	4,088	0,191 eV	2,360	0,530 eV	1,828
3000 u	0,014 eV	5,006	0,127 eV	2,890	0,353 eV	2,239

**Tabelle 5.1:** Zusammenstellung von betrachteten Massen und rf-Amplituden für einfach geladene Ionen für das zusammengesetzte maximale effektive Potential  $V_{\text{eff}}(m, z = 1)$  und den maximal normierten Radius  $\hat{r}_{\eta_{\text{max}}}$  als Gültigkeitsgrenze der adiabatischen Näherung mit  $\eta_{\text{max}} = 0,4$  und  $\hat{r}_{\text{max}} = 0,9$ ; rot markiert sind die Werte, für die die adiabatische Näherung nicht über den gesamten erlaubten Radius  $\hat{r}_{\text{max}}$  gültig ist.

mit dem Zeitschritt  $t_{\text{step}}$  des Runge-Kutta Integrators.

In der Simulation erfolgt die Entscheidung über einen Stoß durch Vergleich des Ergebnisses von Gl. 5.45 mit einer zwischen Null und Eins gezogenen Zufallszahl. Ist die Zufallszahl kleiner als die Stoßwahrscheinlichkeit, findet ein Stoß in Form von konventioneller Hartkugelstreuung zwischen dem Ion und einem Hintergrundgasteilchen statt. Die Stoßparameter sind zufallsgezogen aus gleichförmigen Verteilungen, ebenso wird die Geschwindigkeit des Hintergrundgasteilchens zufallsgezogen aus der Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeiten.

Für Ionen verschiedener Massen muss die Änderung des Streuquerschnitts  $\sigma$  berücksichtigt werden. Als einfacher Ansatz wird im Rahmen des Hartkugelstreuomodells für die Ionen eine konstante Dichte  $\rho$  über alle Massen angenommen. Mit in der Literatur gegebenen Werten für Durchmesser  $d_{\text{Lit}}$  spezifischer Ionen mit bekannter Masse  $m_{\text{Lit}}$  erhält man für den Durchmesser  $d_{\text{Ion}}$  eines beliebigen Ions mit gegebener Masse  $m_{\text{Ion}}$

$$d_{\text{Ion}} = \sqrt[3]{\frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{Lit}}}} \cdot d_{\text{Lit}} \quad (5.46)$$

Für die folgenden Simulationen wurden aus [HL97] der Wert  $d_1=0,2$  nm für Helium und für ein Ion der Masse 200 u einen Durchmesser  $d_2=1,5$  nm übernommen.

### 5.3.3 Ergebnisse

Die aus den Simulationen erhaltenen Rohdaten Position  $(x, y, z)$  und Geschwindigkeit  $(v_x, v_y, v_z)$  der Ionen in den jeweiligen Analyseebenen werden mittels LabTalk-Scripten in Origin aufgearbeitet und ausgewertet. Dabei werden die Rohdaten bezüglich Ort und Geschwindigkeit sortiert, gegebenenfalls in die entsprechenden kinetischen Energien umgerechnet, ausgewertet und für verschiedene graphische Darstellungen aufbereitet.

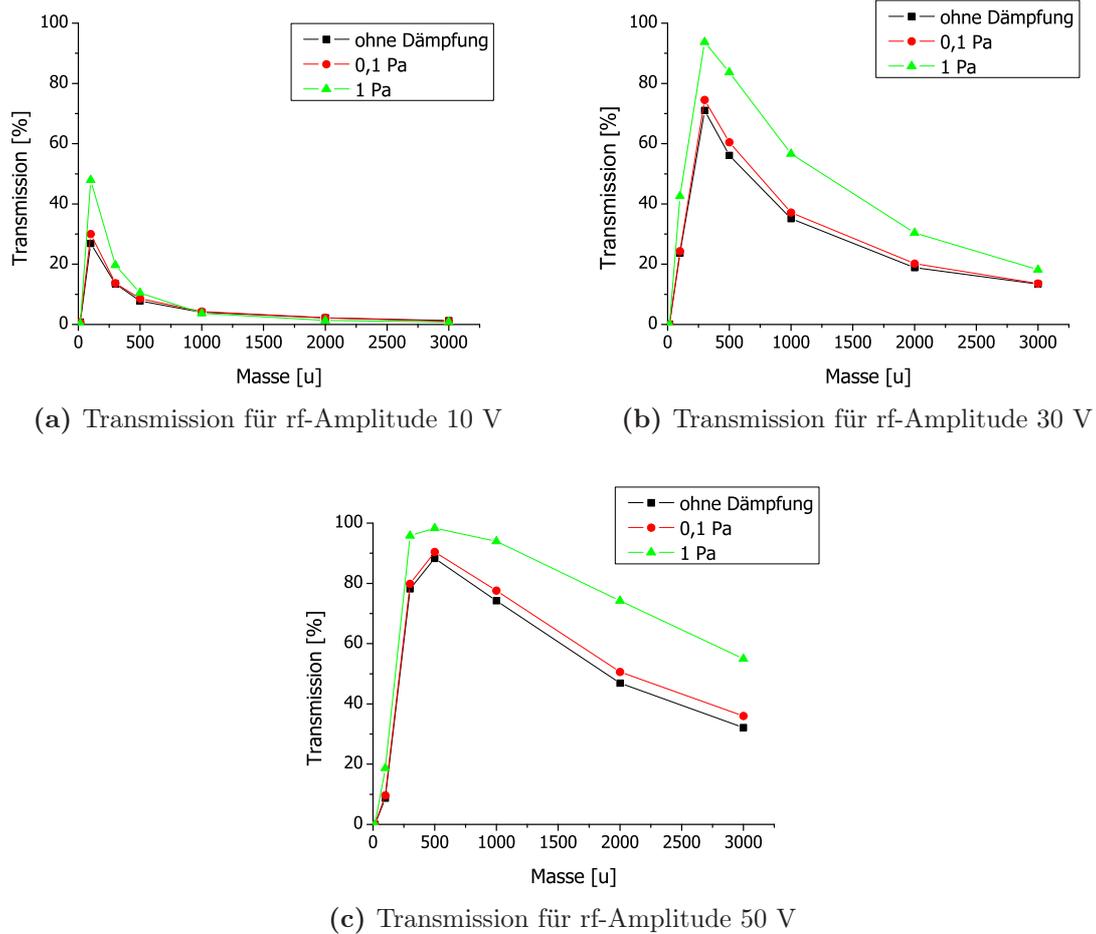
Auch bei Simulationen, die Dämpfung und Kopplungsstelle berücksichtigen, ist es sinnvoll, die Werte für das zusammengesetzte maximale effektive Potential  $V_{\text{eff}}(m, z = 1)$  und den Radius der Gültigkeitsgrenze  $\hat{r}_{\eta_{\text{max}}}$  für einen rf-Oktupol im rf-only Modus entsprechend Tab. 5.1 aus der adiabatischen Näherung zu berechnen. Rot markiert sind Kombinationen von Ionenmasse und rf-Amplitude, für die die adiabatische Näherung bei gegebenem rf-Oktupol und gegebenen Betriebsparametern des rf-Ionenleitsystems nur über einen eingeschränkten Radius gültig ist. Dabei wurde für den Adiabatik-Parameter  $\eta_{\text{max}}$  ein Wert von 0,4 und für den maximal erlaubten Radius  $\hat{r}_{\text{max}}$  ein Wert von 0,9 verwendet. In diesen Fällen führt eine Erhöhung der rf-Amplitude entsprechend den Ausführungen in Kap. 5.2 zu einer Verringerung des zusammengesetzten maximalen effektiven Potentials. Zusätzlich verringert sich der Radius  $\hat{r}_{\eta_{\text{max}}}$  der Gültigkeitsgrenze der adiabatischen Näherung und damit der für Transmission zur Verfügung stehende Bereich. Schwarz dargestellt sind in Tab. 5.1 Kombinationen von Masse und rf-Amplitude mit einem ausreichenden Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung. Hier führt eine Erhöhung der rf-Amplitude zu der erwarteten Erhöhung des zusammengesetzten maximalen effektiven Potentials.

Ziel der Dämpfung der Ionen im rf-Ionenleitsystem ist eine Erhöhung der Transmission durch das rf-Ionenleitsystem und eine energetische und räumliche Konditionierung der Ionen hinsichtlich des Einschusses in das Ionenfallen-Massenspektrometer.

#### Ergebnisse I: Erhöhung der Transmission

Der positive Einfluss eines Dämpfungsgases auf die Transmission im rf-Ionenleitsystem zeigt sich in Abb. 5.8. Dargestellt ist die Transmission über der Masse für verschiedene rf-Amplituden und verschiedene Drücke des Dämpfungsgases Helium in Oktupol 1 bei einem Heliumdruck von 0,01 Pa in Oktupol 2. Vergleicht man die Simulationsergebnisse für einen rf-Oktupol aus Kap. 5.2 mit den Intensitätsprofilen aus Abb. 5.8 für den Fall ohne Dämpfung, erhält man trotz Kopplungsstelle einen sehr ähnlichen Verlauf der Intensitätsprofile.

Bei Einsatz eines Dämpfungsgases erhöht sich für alle rf-Amplituden die Transmission. Dabei gilt bei Dämpfung mit einem Hintergrundgas leichter Masse im Rahmen der Hartkugelstreuung, dass schwere Ionen prozentual je Stoß weniger Energie verlieren als leichtere Ionen. Damit ist die Trajektorie eines schweren Ions durch Stöße weniger



**Abbildung 5.8:** Transmission durch das rf-Ionenleitsystem für einfach geladene Ionen verschiedener Massen bei rf-Amplituden von (a) 10 V, (b) 30 V und (c) 50 V und bei verschiedenen Drücken des Dämpfungsgases Helium in Oktupol 1, der Druck von Helium in Oktupol 2 ist konstant bei 0,01 Pa

gestört, ein durch einen Stoß bedingter Verlust eines Ions ist selten. Bei ausreichend vielen Stößen können schwere Massen durch die im Vergleich zu leichteren Ionen schwächere Dämpfung sanft gedämpft werden. Leichtere Ionen verlieren durch Stöße schneller Energie, ihre Bewegung wird aber auch stärker durch die Stöße verändert und ein Verlust aufgrund der Stoßprozesse ist häufiger.

Anhand Abb. 5.8 zeigt sich, dass bei kleinen Massen mit moderat eingeschränktem Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung durch Dämpfung eine merkliche Verbesserung der Transmission zu erreichen ist. Allerdings bleibt die schon ohne Dämpfung vorhandene Abnahme der Transmission bei steigender rf-Amplitude aufgrund der Abnahme von  $V_{\text{eff}}$  erhalten. Eine Ausnahme stellt die Masse 15 u dar mit ihrem stark eingeschränkten Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung. Wie sich in Kap. 5.3.3 bei der räumlichen Darstellung zur Masse 100 u zeigt, ist ausserhalb des Gültigkeitsbereichs der adiabatischen Näherung durch Dämpfung kein positiver Effekt zu erreichen. Daher resultiert für die Masse 15 u durch die Dämpfung kein merklicher positiver Effekt auf die Transmission.

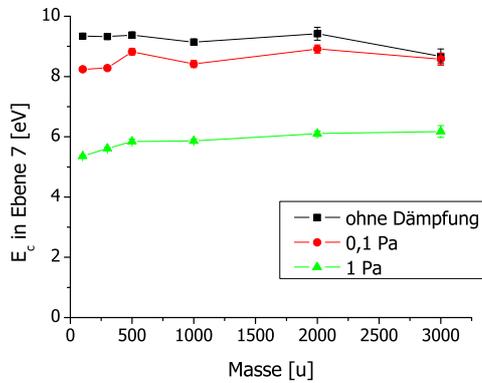
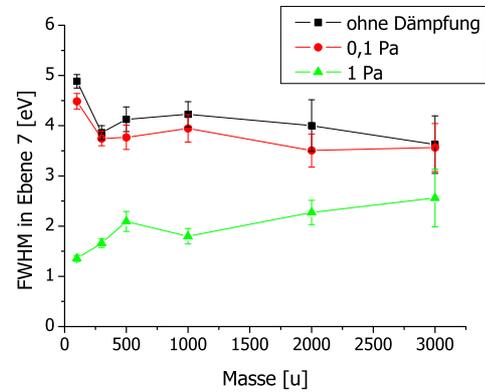
Bei größeren Massen nimmt die Transmission bei höheren rf-Amplituden und damit bei Zunahme von  $V_{\text{eff}}$  bei Dämpfung stärker zu, d.h. die Dämpfung ist effizienter.

## Ergebnisse II: energetische und räumliche Konditionierung

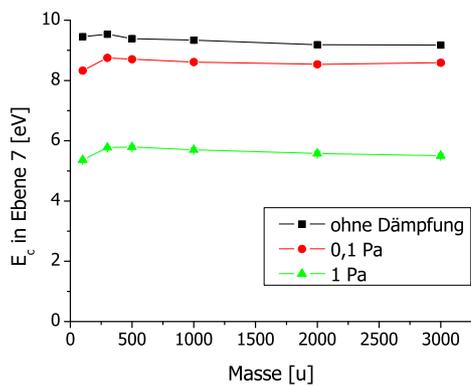
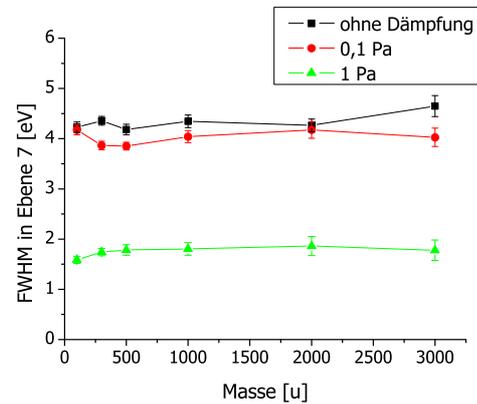
Mit Blick auf die energetische Konditionierung des Ionenstrahls durch Dämpfung im rf-Ionenleitsystem wird die Energieverteilung der transmittierten Ionen in der Analyseebene 7 ausgewertet. Dabei wird die Energieverteilung über das Maximum der Verteilung und die Energiebreite als volle Halbwertsbreite (FWHM) charakterisiert. Dies ermöglicht den Vergleich mit der gaussförmigen Energieverteilung der startenden Ionen mit Maximum bei 5 eV und einer vollen Halbwertsbreite von 4 eV. In Abb. 5.9 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt<sup>4</sup>. Aufgetragen ist einerseits das Maximum  $E_c$  der Energieverteilung über der Masse für verschiedene Drücke in Oktupol 1 und verschiedene rf-Amplituden und andererseits die Energiebreite über der Masse. Bei Erhöhung des Heliumdrucks in Oktupol 1 und somit zunehmender Dämpfung verringert sich sowohl das Maximum  $E_c$  der Energieverteilung als auch die Energiebreite der Ionen in der Analyseebene 7 nach Transmission durch das rf-Ionenleitsystem. Dabei werden leichte Ionen etwas stärker gedämpft als schwere Ionen aufgrund des masseabhängigen Energieübertrages bei Hartkugelstreuung am Hintergrundgas. Zu berücksichtigen ist, dass sich die Energieverteilung in der Analyseebene 7 als Überlagerung der Startenergieverteilung, der Startposition im Feld, des Verlustes der nicht transmittierten Ionen und der Dämpfung ergibt.

Zusammenfassend zeigt sich im Fall von Dämpfung eine deutlich schmalere Energieverteilung mit einem Maximum  $E_c$  bei geringeren Energien. Durch geeignete Wahl des

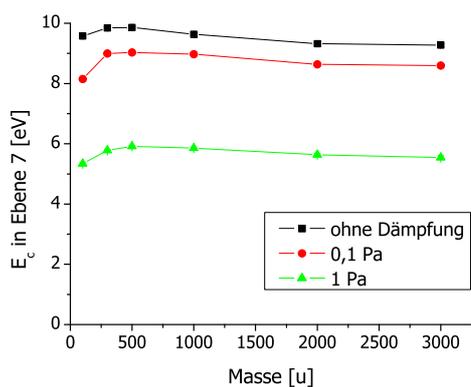
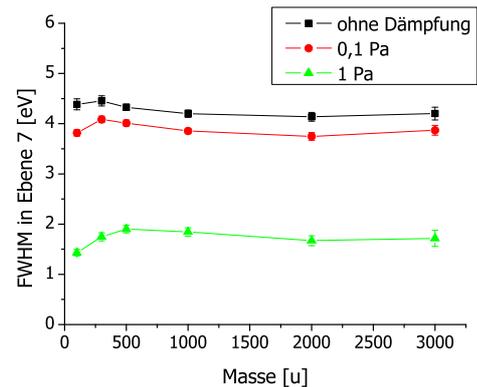
<sup>4</sup>Die Masse 15 u wird nicht berücksichtigt aufgrund der verschwindend geringen Anzahl an transmittierten Ionen, die eine Charakterisierung der Energieverteilung unmöglich macht.

(a) Maximum  $E_c$  für rf-Amplitude 10 V

(b) Energiebreite für rf-Amplitude 10 V

(c) Maximum  $E_c$  für rf-Amplitude 30 V

(d) Energiebreite für rf-Amplitude 30 V

(e) Maximum  $E_c$  für rf-Amplitude 50 V

(f) Energiebreite für rf-Amplitude 50 V

**Abbildung 5.9:** Maximum  $E_c$  der Energieverteilung und Energiebreite (FWHM) der Ionen in der Analyseebene 7 nach Transmission durch das rf-Ionenleitsystem für verschiedene Massen bei rf-Amplituden von (a), (b) 10 V, (c), (d) 30 V und (e), (f) 50 V und bei verschiedenen Drücken des Dämpfungsgases Helium in Oktupol 1, der Druck von Helium in Oktupol 2 ist bei Dämpfung konstant bei 0,01 Pa

Potentialgefälles entlang des rf-Ionenleitsystems ist eine Einstellung von  $E_c$  bei Beibehaltung der verringerten Energiebreite möglich. Da die Akzeptanz des Ionenfallen-Massenspektrometers abhängig ist von der Energie der eingeschossenen Ionen [Kof95], ermöglicht die Dämpfung somit eine effizientere Einkopplung der Sekundärionen in das Ionenfallen-Massenspektrometer.

Die Ergebnisse zur räumlichen Konditionierung sind exemplarisch für die Massen 100 u und 1000 u in den Abb. 5.10 und 5.11 dargestellt, für die anderen Massen ergeben sich entsprechende Darstellungen. Aufgetragen ist die Anzahl der Ionen bis zu einem gewissen Radius über den Analyseebenen für den Fall ohne Dämpfung und für 1 Pa Heliumgasdruck in Oktupol 1 für die verschiedenen rf-Amplituden. Die Radien sind äquidistant gewählt. Von Vorteil an dieser Darstellung ist die Übersichtlichkeit über die Anzahl der Ionen in den einzelnen Analyseebenen, wodurch der Einfluss von Dämpfung und Kopplungsstelle ebenso wie die Gültigkeitsgrenze der adiabatischen Näherung gut erkennbar werden.

Für die Masse 100 u in Abb. 5.10 erhält man für die rf-Amplitude 10 V, für die die adiabatische Näherung über den gesamten erlaubten Radius  $\hat{r}_{max}$  gültig ist, eine Erhöhung der Transmission durch Dämpfung. Ausserdem erkennt man eine Zunahme der Ionenanzahl um die optische Achse. Für die rf-Amplituden 30 V und 50 V ist die adiabatische Näherung nur eingeschränkt gültig (siehe Tab. 5.1). Dämpfung führt auch hier zu einer Zunahme der Transmission und der Ionenanzahl um die optische Achse, allerdings nimmt ausserhalb des Gültigkeitsbereichs der adiabatischen Näherung die Anzahl der Ionen schnell ab. Ein positiver Einfluss der Dämpfung ist ausserhalb des Gültigkeitsbereichs der adiabatischen Näherung<sup>5</sup> nicht zu erkennen.

Für die Masse 1000 u ist die adiabatische Näherung für alle betrachteten rf-Amplituden gültig, das maximale zusammengesetzte effektive Potential  $V_{eff}(m)$  steigt mit steigender rf-Amplitude. Durch Dämpfung erhöht sich für die rf-Amplituden 30 V und 50 V die Transmission ebenso wie die Anzahl der Ionen um die Achse deutlich, nur bei einer rf-Amplitude von 10 V ist der Einfluss von Dämpfung aufgrund des geringen maximalen zusammengesetzten effektiven Potentials gering.

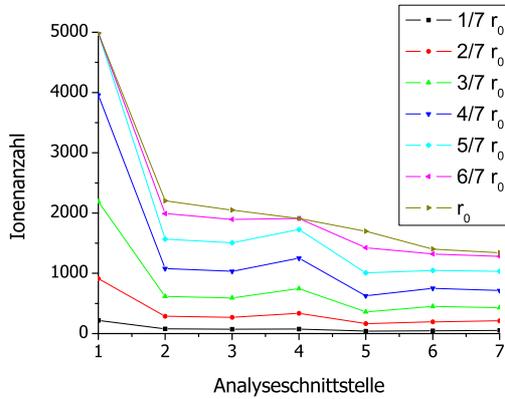
Für beide Massen zeigt sich, dass die Stärke des Einflusses der Kopplungsstelle auf das Strahlprofil sowohl von der rf-Amplitude als auch von der axialen Energie der Ionen, mit der sie die Partition erreichen, abhängig ist. Für stark gedämpfte und damit langsame Ionen ist der Einfluss der Partition stärker. Eine Erhöhung der rf-Amplitude verstärkt die an der Kopplungsstelle relevanten Randfelder. Dies verdeutlicht die Komplexität von rf-Randfeldern mit radialer und axialer Komponente.

Zusammenfassend zeigen die Abb. 5.10 und 5.11 zur räumlichen Konditionierung einen positiven Einfluss der Dämpfung durch Erhöhung der Transmission und der Ionenanzahl in Achsnähe und damit der Möglichkeit zur effizienteren Einkopplung in das Ionenfallen-Massenspektrometer. Deutlich wird aber auch, dass der Einfluss von Dämpfung

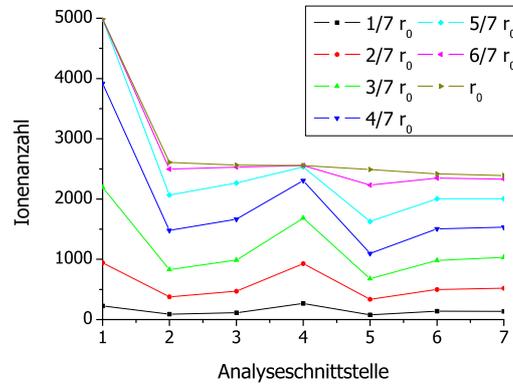
---

<sup>5</sup>Gültigkeitsgrenze  $\eta_{max}=0,4$

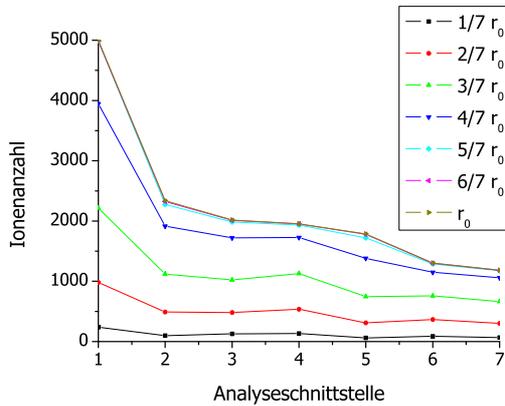
fung ausserhalb der Gültigkeitsgrenze der adiabatischen Näherung bzw. bei sehr geringen effektiven Potentialen gering ist. Mit Blick auf die erreichbare Transmission ist somit nicht nur die Stärke des effektiven Potentials wichtig sondern auch der Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung, der die Fläche festlegt, in der Ionen geführt werden können. Ebenso kann mit den rf-Oktupolen auch bei starker Dämpfung nur eine begrenzte Fokussierung der Ionen um die optische Achse erreicht werden aufgrund des sehr flach verlaufenden effektiven Potentials, das erst im Aussenbereich des Oktupols merklich ansteigt.



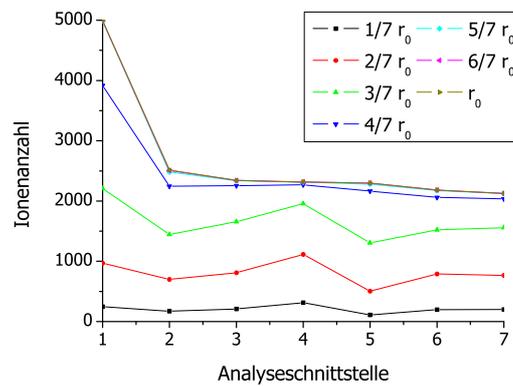
(a) 100 u ohne Dämpfung für rf-Ampl. 10 V



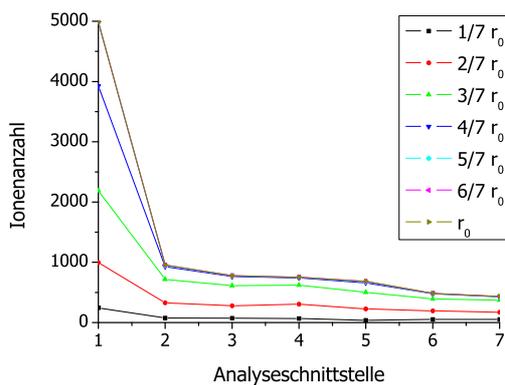
(b) 100 u bei 1 Pa für rf-Ampl. 10 V



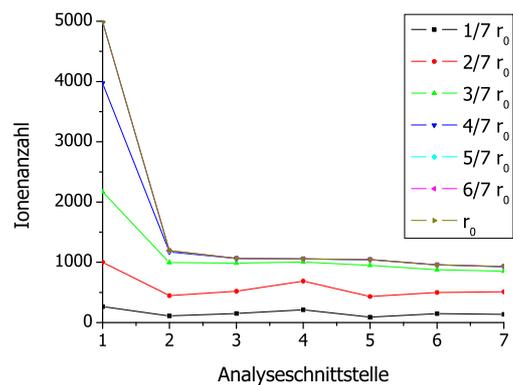
(c) 100 u ohne Dämpfung für rf-Ampl. 30 V



(d) 100 u bei 1 Pa für rf-Ampl. 30 V

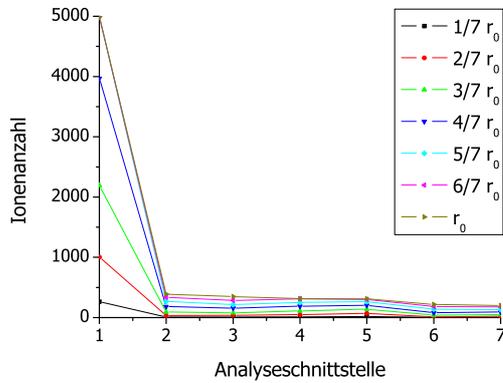


(e) 100 u ohne Dämpfung für rf-Ampl. 50 V

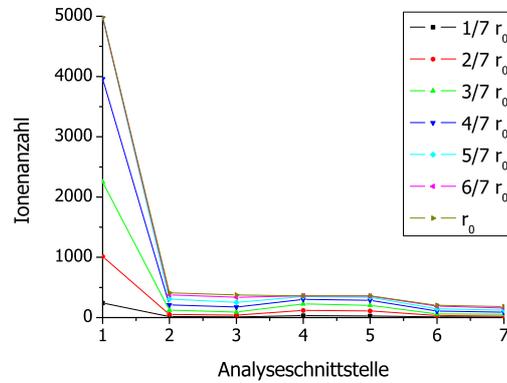


(f) 100 u bei 1 Pa für rf-Ampl. 50 V

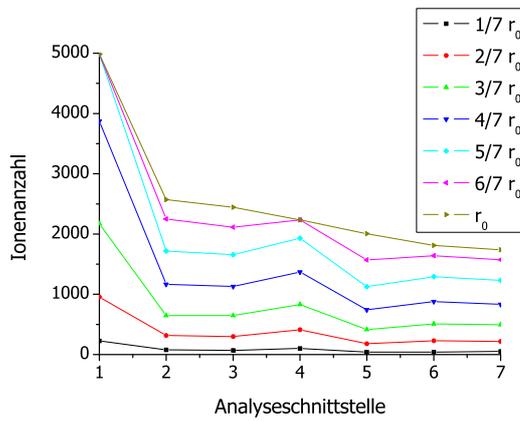
**Abbildung 5.10:** Räumliche Konditionierung der Masse 100 u durch Dämpfung für die rf-Amplituden (a), (b) 10 V, (c), (d) 30 V und (e), (f) 50 V mit der Anzahl der einfach geladenen Ionen bis zu einem Radius über den Analyseebenen 1 bis 7



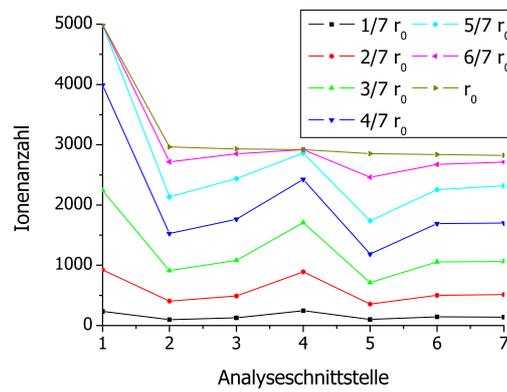
(a) 1000 u ohne Dämpfung für rf-Ampl. 10 V



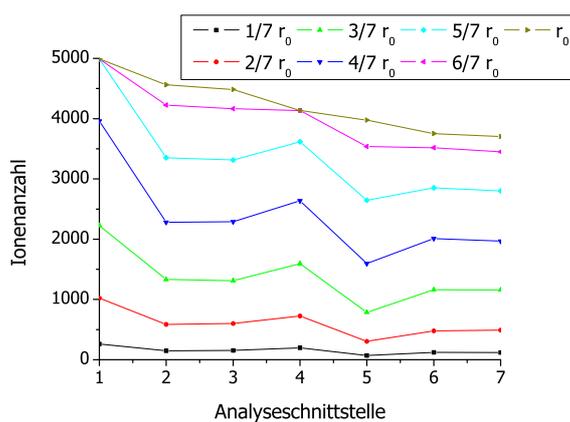
(b) 1000 u bei 1 Pa für rf-Ampl. 10 V



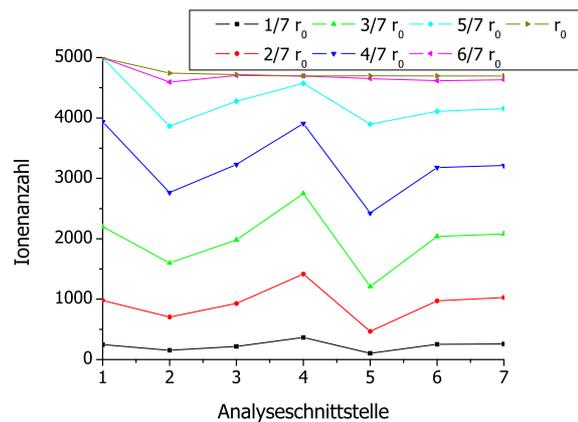
(c) 1000 u ohne Dämpfung für rf-Amplitude 30 V



(d) 1000 u bei 1 Pa für rf-Ampl. 30 V



(e) 1000 u ohne Dämpfung für rf-Ampl. 50 V



(f) 1000 u bei 1 Pa für rf-Ampl. 50 V

**Abbildung 5.11:** Räumliche Konditionierung der Masse 1000 u durch Dämpfung für die rf-Amplituden (a), (b) 10 V, (c), (d) 30 V und (e), (f) 50 V mit der Anzahl der einfach geladenen Ionen bis zu einem Radius über den Analyseebenen 1 bis 7

# Kapitel 6

## Experimenteller Aufbau und Ergebnisse

Das folgende Kapitel beinhaltet den über drei Stufen realisierten Aufbau des bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometers durch Integration des Ionenfallen-Massenspektrometers und des ionenoptischen Transfersystems an das Zweistrahlgerät. Zunächst wird die praktische Umsetzung der elektrostatischen Transferlinse knapp dargestellt. Danach folgt der experimentelle Aufbau des bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometers. In einem ersten Schritt wird ein eigenständiger Teststand aufgebaut, bei dem die ESI-Quelle des Ionenfallen-Massenspektrometers durch einen Rezipienten mit einer Argon-Gasionenquelle als Primärionenquelle ersetzt wird. Dieser Teststand wird mit der elektrostatischen Transferlinse erweitert, um das gesamte ionenoptische Transfersystem testen zu können. Damit können erste Experimente mit einem nicht bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometer mit der Ionenfalle als Massenanalysator durchgeführt werden. Danach folgt als zweiter Schritt die Integration des Ionenfallen-Massenspektrometers mit Transferoptik an ein SEM, das Supra VP. Als Primärionenquelle wird die im Teststand eingesetzte Argon-Gasionenquelle verwendet, das resultierende Sekundärionen-Massenspektrometer ist ebenfalls nicht bildgebend. An diesem System können die für den Einbau am Zweistrahlgerät notwendigen hardwareseitigen Modifikationen überprüft und getestet werden. In einem abschließenden dritten Schritt wird das Ionenfallen-Massenspektrometer inklusive Transferoptik an das Zweistrahlgerät integriert und mit entsprechenden softwareseitigen Anpassungen als bildgebendes Sekundärionen-Massenspektrometer erprobt.

## 6.1 Konstruktion und Aufbau der elektrostatischen Transferlinse

Die elektrostatische Transferlinse wird mit den Abmessungen entsprechend Kap. 4 in der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik in Tübingen gebaut (Abb. 6.1). Als rotationssymmetrische Linse besteht sie aus Drehteilen, die Justage der Elektroden untereinander ist durch das ebenfalls rotationssymmetrische Hüllrohr unkritisch. Als Material wird für die Elektroden Titan, für das Hüllrohr Edelstahl und für die Isolatoren PEEK verwendet. Im Hüllrohr befinden sich Löcher, um die Rohrlinse gut beumpfen zu können. Ausserdem werden durch das letzte längliche Loch im Hüllrohr die für die Kontaktierung der Elektroden notwendigen Kabel aus der Linse auf eine elektrische Mehrfachvakuumdurchführung herausgeführt. Um im experimentellen Aufbau mechanische Justageungenauigkeiten zwischen der Transferlinse und dem anschließenden rf-Ionenleitsystem ausgleichen zu können, wird die Elektrode 3 der Transferlinse segmentiert und kann damit zusätzlich als Justageablenker für den Einschuss der Sekundärionen in die Skimmeröffnung betrieben werden.

Die für die Ansteuerung der elektrostatischen Transferlinse notwendige Elektronik wird ebenfalls am IAP aufgebaut. Sie wird an eine konventionelle Mittelspannungsquelle angeschlossen und besteht aus Spannungsteilern, die die Spannungen für die drei Elektroden liefern. Zusätzlich befinden sich in der Elektronik aktive Steuerungen für die Justageablenkpotentiale. Die einfache und robuste Ansteuerung der Transferlinse ermöglicht die problemlose Beschaltung sowohl für positive als auch für negative Ionenspektren.



(a) Elektrostatische Transferlinse in Einzelteilen



(b) Elektrostatische Transferlinse verkabelt

**Abbildung 6.1:** (a) Elektrostatische Transferlinse in Einzelteilen (b) zusammengebaute elektrostatische Transferlinse mit Verkabelung zur Ansteuerung der Elektroden

## 6.2 Integration der Ionenfalle

Um die Integration des Ionenfallen-Massenspektrometers an das Zweistrahlgerät effizient zu erreichen, werden in zwei Zwischenschritten Testsysteme aufgebaut. An diesen Testsystemen können die für die endgültige Integration notwendigen Modifikationen am Ionenfallen-Massenspektrometer und das ionenoptische Transfersystem getestet werden.

Zu berücksichtigen ist dabei, dass das Sekundärionen-Massenspektrometer gegenüber dem originalen ESI-Ionenfallen-Massenspektrometer im Vakuumsystem wesentlich verändert wird. Im Originalgerät ist der Bereich der ESI-Quelle bei atmosphärischen Druck. Durch die folgende Kapillare und über differentiell gepumpte Druckstufen am Skimmer und an der Partition wird der Druck entlang der Transferstrecke zum Massenspektrometer verringert. Im Bereich der Ionenfalle stellt sich im Rezipienten ein Druck von wenigen  $10^{-5}$  mbar ( $10^{-3}$  Pa) ein. Bei dem zu realisierenden Sekundärionen-Massenspektrometer entstehen die Sekundärionen in der Kammer des Zweistrahlgerätes bei einem Druck im unteren  $10^{-6}$  mbar-Bereich und der Druck erhöht sich zur Ionenfalle hin aufgrund des in der Falle eingesetzten Heliums.

Die Steuerung des Massenspektrometers und die Steuerungssoftware bleiben während des Aufbaus des Sekundärionen-Massenspektrometers unverändert erhalten. Um einen erweiterten Zugriff auf die für eine Integration notwendigen Parameter und die freie Steuerung des übernommenen rf-Ionenleitsystems zu ermöglichen, wird die Steuerungssoftware im Service-Modus betrieben.

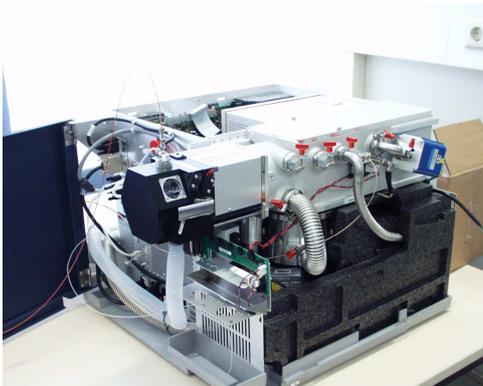
Für die massenspektrometrische Datenaufbereitung und -auswertung wird für die ersten zwei Schritte die Analysesoftware des Originalgerätes übernommen, Modifikationen sind erst für die abschließende Integration am Zweistrahlgerät mit Blick auf die Bildgebung notwendig.

### 6.2.1 Teststand mit Gasionenquelle

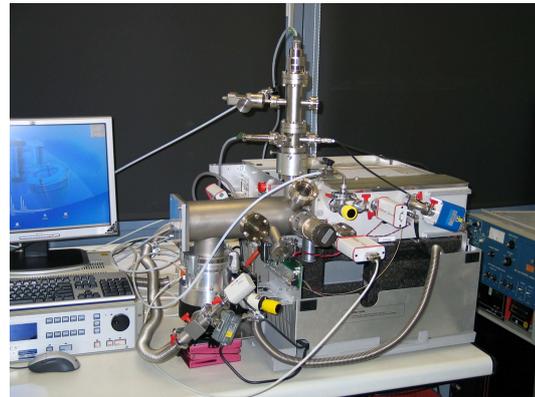
In einem ersten Schritt wird der Quellbereich des Originalgerätes abgebaut (Abb. 6.2a). Die ESI-Quelle und die anschließende Kapillare werden durch einen passend gefertigten Rezipienten ersetzt, der direkt vor dem Skimmer anschließt. Auf diesen Rezipienten wird eine kommerzielle Argon-Gasionenquelle<sup>1</sup> als Primärionenquelle montiert. Für die Proben wird ein vorhandener Probenhalter mit einer linearen Drehdurchführung, die sowohl die Kippung der Probe als auch eine Verschiebung entlang der Achse der Drehdurchführung ermöglicht, verwendet. Die Probe selbst ist durch einen Aufsatz auf den Probenhalter gegenüber dem Gehäuse isoliert und mit einer elektrischen Durchführung verbunden, um den Probenstrom messen zu können. Der Arbeitsabstand als resultierender Abstand zwischen Probe und Skimmer beträgt 4 cm. Ein Fenster ermöglicht die

---

<sup>1</sup>max. Beschleunigungsspannung 5 kV, Sondenströme bis 100 nA



(a) Ionenfallen-Massenspektrometer HCT plus



(b) Teststand mit Argon-Gasionenquelle als Primärionenquelle

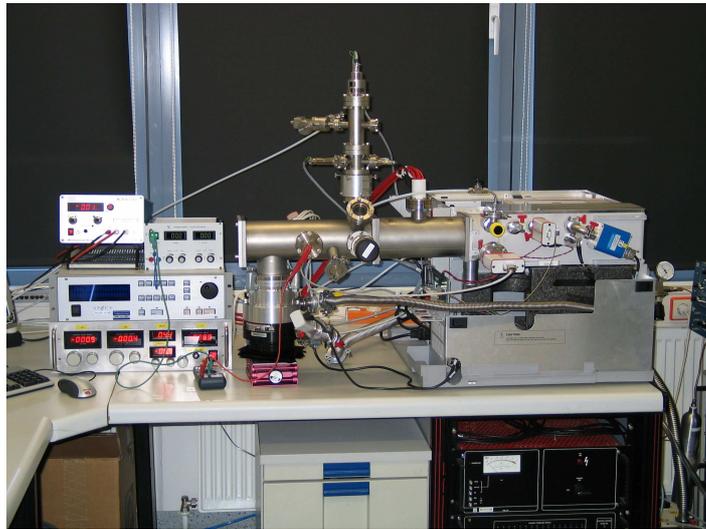
**Abbildung 6.2:** (a) originales Ionenfallen-Massenspektrometer HCT plus ohne Verkleidung (b) Teststand mit Argon-Gasionenquelle, Probenhalter, Vakuummesszellen und den Modifikationen am Vakuumsystem

Kontrolle von Positionierung und Ausrichtung der Probe (Abb. 6.2b).

Da sich die Druckverhältnisse durch den Wegfall der ESI-Quelle merklich verändern, kann auf die direkte Bepumpung des rf-Ionenleitsystems aufgrund der verringerten Gaslast verzichtet werden. Die dort vorhandene große Turbopumpe wird an den neuen Rezipienten umgesetzt, die zweite kleinere Turbopumpe unter der Ionenfalle bleibt. Vakuummesszellen am Rezipienten, im Bereich von Oktupol 1 und im Bereich von Oktupol 2 ermöglichen zusätzlich zur vorhandenen Vakuumkontrolle an der Ionenfalle die Bestimmung der Druckverhältnisse in den einzelnen Druckbereichen des gesamten Teststands. Um den Einfluss von Dämpfung der Ionen durch ein Hintergrundgas im rf-Ionenleitsystem experimentell untersuchen zu können, wird im Bereich von Oktupol 1 ein Ventil für einen kontrollierten Gaseinlass angebaut.

Im weiteren Verlauf wird der Aufbau mit der elektrostatischen Transferlinse erweitert, um eine Erprobung des gesamten ionenoptischen Transfersystems zu ermöglichen (Abb. 6.3). Dafür wird ein weiteres Rezipientenstück, in dem die elektrostatische Transferlinse gehaltert ist, angebaut. Für die Kontaktierung der elektrostatischen Transferlinse wird eine elektrische Mehrfachdurchführung verwendet. Der bisherige Aufbau wird ansonsten beibehalten.

Das entsprechend aufgebaute Sekundärionen-Massenspektrometer ermöglicht noch keine Bildgebung, da der Teststand über keine für eine Bildgebung notwendigen Detektoren verfügt. Allerdings kann mit ersten Experimenten an flächigen Proben die prinzipielle Funktionsfähigkeit des Sekundärionen-Massenspektrometers mit einer Ionenfalle als Massenanalysator gezeigt werden. Ausserdem ist der Teststand durch die zwei Tur-



**Abbildung 6.3:** vollständiger Teststand mit der Argon-Gasionenquelle als Primärionenquelle, der elektrostatischen Transferlinse und dem Ionenfallen-Massenspektrometer

bopumpen und die von den Vakuumanforderungen robuste Gasionenquelle gut für die Untersuchung von Dämpfung im rf-Ionenleitsystem geeignet.

### 6.2.2 Integration am SEM

In einen zweiten Schritt wird das Ionenfallen-Massenspektrometer an ein SEM, ein Supra VP von Zeiss, angebaut (Abb. 6.4). Dabei befindet sich nur die elektrostatische Transferlinse im Kammerinneren des SEM, Skimmer und das rf-Ionenleitsystem schließen aussen an den Kammerport an. Dafür wird der Rezipient, der die Ionenfalle und das rf-Ionenleitsystem beinhaltet, mit dem angehängten rf-Generator aus dem Originalgerät ausgebaut und über einen passend gefertigten Adapter, in dem die elektrostatische Transferlinse gehalten ist, an das SEM angeflanscht. Durch Unterstützung des Herstellers des Massenspektrometers erfolgt die notwendige Modifikation der Elektronik, u. a. die für einen Abbau der großen Turbopumpe notwendige Überbrückung der elektronischen Abfrage. Die kleinere Turbopumpe unter der Ionenfalle bleibt zunächst erhalten. Ihr Ausgang wird auf die Kammer des SEM geführt.

Als Primärionenquelle für das Sekundärionen-Massenspektrometer dient die schon am Teststand eingesetzte Argon-Gasionenquelle. Da die Gasionenquelle autark arbeitet und nicht mit den Detektoren des SEM gekoppelt ist, erhält man ein nicht bildgebendes Sekundärionen-Massenspektrometer.

Ziel dieses Aufbaus ist die Erprobung der für die Integration am Zweistrahlgerät not-

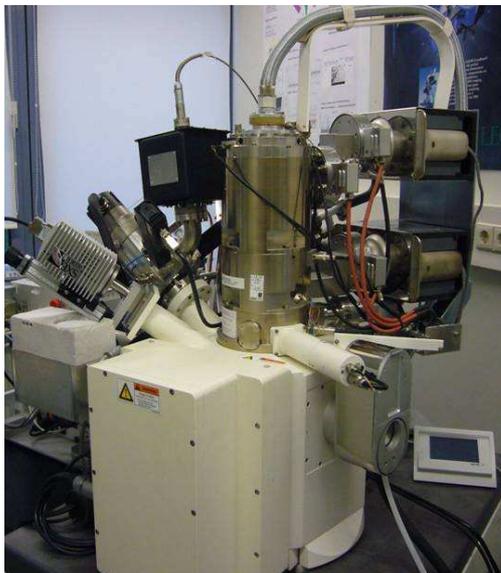


**Abbildung 6.4:** Integration des Ionenfallen-Massenspektrometers (links: Rezipient mit Ionenfalle und rf-Ionenleitsystem, darunter rf-Generator für Ionenfalle) an das SEM mit Argon-Gasionenquelle als Primärionenquelle, mit Elektronik

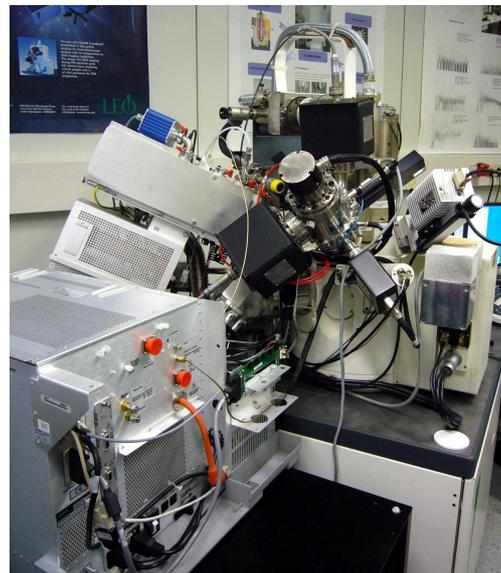
wendigen Anpassungen am Massenspektrometer und der Test auf eine eventuell vorhandene unerwünschte Wechselwirkung zwischen Massenspektrometer und SEM. Es zeigt sich, dass die elektronischen Anpassungen am Massenspektrometer ohne weitere Auswirkung sind. Auch sind elektromagnetische Wechselwirkungen durch die rf-Spannung im relevanten Vergrößerungsbereich des SEM, d.h bei Auflösungen bis in den unteren zweistelligen Nanometerbereich, nicht festzustellen, allerdings führt die kleinere Turbopumpe unter der Ionenfalle zu unerwünschten mechanischen Schwingungen. Sie wird daraufhin abgebaut und durch einen Bypass vom Bereich der Ionenfalle zur Kammer ersetzt. Da der Rezipientenbereich um die Ionenfalle ausschließlich über den Bypass bepumpt wird, schränkt sich der für die Dämpfung der Sekundärionen im rf-Ionenleitsystem mögliche Druckbereich des Hintergrundgases etwas ein.

### 6.2.3 Integration am Zweistrahlgerät

Das am Supra getestete System wird für den abschließenden Aufbau des bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometers an das Zweistrahlgerät umgezogen (Abb. 6.5). Aufgrund der zahlreichen schon angebauten Geräte muss der Adapterflansch dafür um ca. 25 mm verlängert werden. Zum Ausgleich der zusätzlichen Länge wird der Arbeitsabstand und die Größe des Gap nach Elektrode 3 zu gleichen Teilen vergrößert (Abb. 4.1), wodurch sich begrenzte Abweichungen zu den bisherigen Betrachtungen ergeben. Weitere Anpassungen bezüglich der Hardware sind nicht nötig.



(a) Gesamtaufbau am Zweistrahlgerät



(b) Seite mit Massenspektrometer

**Abbildung 6.5:** Gesamtaufbau des bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometers nach Integration der Ionenfalle an das Zweistrahlgerät

Als Primärionenquelle wird die Gallium-FIB des Zweistrahlgerätes mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV bei Sondenströmen von 1 pA bis 20 nA verwendet.

Für die softwareseitige Integration des Ionenfallen-Massenspektrometers an das Zweistrahlgerät wird die am Zweistrahlgerät für die Kommunikation mit externen Systemen wie z.B. einem EDX vorgesehene Schnittstelle verwendet. Durch den Projektpartner Bruker werden über diese Schnittstelle neben der massenspektrometrischen Messung mit einer Mittelung über die vom Primärionenstrahl gerasterte Fläche sowohl ein Linescan als auch ein Mapping realisiert. Dafür wird nach Vorjustage der Probenstelle im SEM auf das FIB gewechselt und ein Sekundärelektronenbild mit niedrigem Primärionenstrom eingelesen. Der zu analysierende Bereich auf der Probe wird im Sekundärelektronenbild markiert und in Mapping-Pixel für die folgende massenspektrometrische Messung unterteilt. Gegebenenfalls wird die Primärionenquelle mit Blick auf die Größe der Mapping-Pixel geringfügig defokussiert. Während der Messung werden Ionenfalle und Primärionenstrahl synchronisiert, sodass der Primärionenstrahl nur in der Sammelphase der Ionenfalle auf die Probe trifft und während des Massenscans der Ionenfalle ausgeblendet wird. Für jeden Mapping-Pixel wird ein vollständiges Massenspektrum hinterlegt.

Die Aufarbeitung und graphische Darstellung der Messdaten erfolgt durch ein von Bruker modifiziertes Softwaretool, das im bildgebenden MALDI-ToF-Bereich eingesetzt wird. Basierend auf den gemessenen Rohdaten hinterlegt es in dem Sekundär-

elektronenbild an jedem Mapping-Pixel ein komplettes Massenspektrum und liefert die graphische Aufarbeitung der massenspektrometrischen Daten.

## 6.3 Messungen und Ergebnisse

Die Zwischenschritte des experimentellen Aufbaus werden jeweils über Messungen an verschiedenen Proben und die resultierenden Ergebnisse überprüft. Um die einzelnen Integrationsschritte einfach vergleichen zu können, wird im Folgenden der Schwerpunkt auf eine einheitliche, geeignete Testprobe gelegt. Dabei hat eine metallische Probe gegenüber organischen Proben neben der guten Interpretierbarkeit den Vorteil, über lange Zeit stabil zu sein und sich in der Sekundärionenausbeute durch Beschuss mit einem Primärstrahl nicht zu verändern. In der vorliegenden Arbeit wird Molybdän als Testprobe eingesetzt.

Durch Verwendung der originalen Steuerungssoftware werden bei den Messungen zusätzlich zu den Massenspektren Chromatogramme genannte Spuren über der Zeit aufgezeichnet. Neben den Intensitäten beliebiger Massen und Massenbereiche und dem Gesamtionensignal (TIC) im Ionenfallen-Massenspektrometer werden Geräteparameter wie die Sammelzeit der Ionenfalle (Accumulation Time) und Messgrößen wie der Ladungszustand der Ionenfalle (ICC)<sup>2</sup> oder der Druck im Bereich der Ionenfalle durch die Software als zeitabhängige Spuren protokolliert. Diese werden im Folgenden für die Darstellung der Ergebnisse verwendet.

Die Einstellung des Gesamtsystems aus ionenoptischem Transfersystem und Ionenfallen-Massenspektrometer erfolgt an dem jeweiligen experimentellen Aufbau des Sekundärionen-Massenspektrometers durch Optimierung des Gesamtionensignal (TIC) im Ionenfallen-Massenspektrometer für die jeweilige Probe auf maximale Intensität.

### 6.3.1 Messungen am Teststand

An dem entsprechend Kap. 6.2.1 aufgebauten Teststand werden erste Messungen an einem Sekundärionen-Massenspektrometer mit einer Ionenfalle als Massenanalysator durchgeführt. Zunächst wird der Teststand ohne die elektrostatische Transferlinse betrieben. Die Primärionen-sonde wird ungerastert und schwach fokussiert mit einem resultierenden Sondendurchmesser von ca. 1 mm betrieben. Um ein akzeptables Signal-Rausch Verhältnis in dem Ionenfallen-Massenspektrometer zu erreichen, wird ein Probenstrom von etwa 100 nA eingestellt<sup>3</sup>.

---

<sup>2</sup>Der Ladungszustand ICC der Ionenfalle ist ein Maß für die Anzahl der Ionen in der Ionenfalle und eine Regelgröße, die vom Nutzer vorgegeben wird. Dabei wird die Akkumulationszeit innerhalb der maximal erlaubten Akkumulationszeit von i.A. 200 msec entsprechend dem eingestellten ICC angepasst.

<sup>3</sup>Durch Hochlegen der Probe kann der Sondenstrom zu ca. 50 nA grob gemessen werden.

Der Teststand ist durch die im Aufbau verwendeten Komponenten, die große und die kleine Turbopumpe und die verschiedenen Druckstufen hinsichtlich des Vakuums robust und daher für Messungen zur Dämpfung der Ionen im rf-Ionenleitsystem an einem Hintergrundgas leichter Masse gut geeignet. In Abb. 6.6 sind die Ergebnisse für die Verwendung der Dämpfungsgase Stickstoff und Helium an der Testprobe Molybdän dargestellt. Aufgetragen sind die Spuren Gesamtionensignal TIC, Sammel- bzw. Akkumulationszeit der Ionenfalle und der Ladungszustand ICC der Ionenfalle. Für die Messung wird das ionenoptische Transfersystem und das Ionenfallen-Massenspektrometer ohne Gaseinlass auf maximales Gesamtionensignal TIC eingestellt und während der Messung konstant gehalten. In Analogie zum Originalgerät wird ein Dämpfungsgas in den Bereich von Oktupol 1 eingelassen und der Druck stufenweise erhöht. Durch den Druckanstieg im Bereich von Oktupol 1 fließt Dämpfungsgas in die benachbarten Druckbereiche ab, wo es durch die jeweiligen Turbopumpen abgepumpt wird. Es bleibt ein geringfügiger Druckanstieg an der Ionenfalle. Da dieser Wert durch das Ionenfallen-Massenspektrometer protokolliert wird, ist die entsprechende Spur als Vacuum high in Abb. 6.6 dargestellt. Die Zuordnung zu dem jeweils in Oktupol 1 durch Gaseinlass eingestellten Druck, der durch eine externe Messzelle gemessen wird, ist Tab. 6.1 zu entnehmen.

Sowohl für Stickstoff als auch für Helium ist der positive Einfluss der Dämpfung der Sekundärionen zu erkennen. Die Intensität des Gesamtionensignals TIC wird erhöht. Mit Erreichen des vorgegebenen ICC-Wertes verringert sich die Akkumulationszeit. Da die bei den vorliegenden Messungen betrachteten Sekundärionenmassen klein sind, ist ein merklicher Unterschied des optimalen Drucks in Oktupol 1 für Helium und für Stickstoff feststellbar. Aufgrund des für Helium und für Stickstoff unterschiedlichen Energieübertrags je Stoß bei einem Ion gegebener Masse wird das Optimum der Dämpfung mit Stickstoff bei einem geringeren Druck in Oktupol 1 erreicht als bei Dämpfung mit Helium. Bei einer weiteren Druckerhöhung zeigt die Messung für Stickstoff eine deutliche Abnahme im Gesamtionensignal TIC und die entsprechende Zunahme in der Akkumulationszeit. Bei Dämpfung mit Helium ergibt sich eine Limitierung des Drucks in Oktupol 1 durch den an der Ionenfalle resultierenden Druckanstieg und die Vakuumanforderung der Ionenfalle.

In einem zweiten Schritt wird der Teststand mit der elektrostatischen Transferlinse erweitert. Die bisherige Messung ohne Transferlinse und ohne weitere Dämpfung im rf-Ionenleitsystem ergibt bei Probenströmen von 100 nA und Molybdän als Testprobe ein Gesamtionensignal TIC mit einer Intensität von  $6 \cdot 10^4$  bei maximaler Akkumulationszeit von 200 msec und bei einem Ladungszustand ICC von 10 000. Nach Einbau der elektrostatischen Transferlinse ergibt sich bei einem vorgegebenem ICC-Wert von 20 000 im ungedämpften Fall bei einem Probenstrom von 25 nA eine Intensität des Gesamtionensignals TIC von  $5 \cdot 10^5$  bei einer Akkumulationszeit von 50 msec (Abb. 6.7a). Zusätzliche Dämpfung mit Stickstoff bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar in Oktupol

Ionenfalle [ $10^{-5}$ mbar]	0,92	0,97	1,02	1,12	1,22	1,33	1,51	1,73	1,91
Oktupol 1 [ $10^{-3}$ mbar]	0,15	0,50	0,80	1,4	2,0	2,6	3,5	4,5	5,6
Ionenfalle [ $10^{-5}$ mbar]	2,20								
Oktupol 1 [ $10^{-3}$ mbar]	7,2								

(a) Gaseinlass Stickstoff in Oktupol 1

Ionenfalle [ $10^{-5}$ mbar]	0,93	0,97	1,02	1,06	1,12	1,20	1,27	1,36	1,48
Oktupol 1 [ $10^{-3}$ mbar]	0,20	0,80	1,30	2,0	2,8	3,9	4,7	6,1	7,6
Ionenfalle [ $10^{-5}$ mbar]	1,64	1,88	2,17	2,79	3,40	4,38	5,88	6,49	
Oktupol 1 [ $10^{-3}$ mbar]	9,6	12,0	16,1	24,3	32,0	44,5	63,2	70,1	

(b) Gaseinlass Helium in Oktupol 1

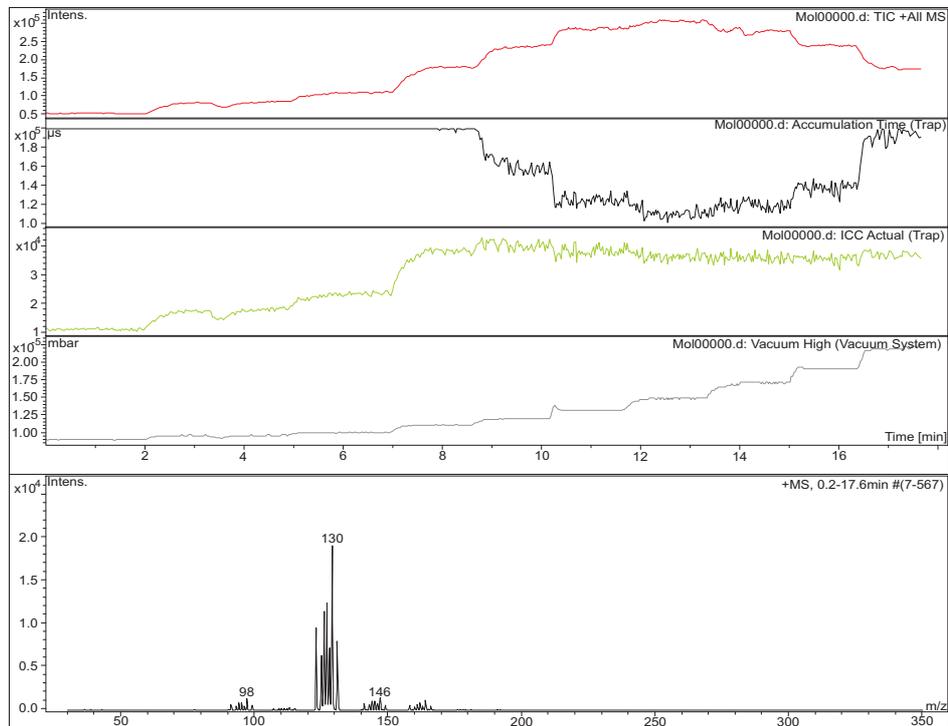
**Tabelle 6.1:** Zuordnung des Drucks im rf-Ionenleitsystem bei Dämpfung mit Stickstoff bzw. Helium als Dämpfungsgas: durch das Ionenfallen-Massenspektrometer wird der Druck im Bereich der Ionenfalle gemessen (Vacuum high, siehe Abb. 6.6) und durch eine externe Messzelle wird der entsprechende Druck im Bereich von Oktupol 1 gemessen

1 verbessert bei gleichem Probenstrom und gleichem vorgegebenem Ladungszustand ICC die Intensität des Gesamtionensignals TIC auf einen Wert von  $1 \cdot 10^6$  bei einer Akkumulationszeit von 20 msec (Abb. 6.7b). Durch den Einbau der elektrostatischen Transferlinse in Kombination mit Dämpfung der Sekundärionen im rf-Ionenleitsystem kann somit das Gesamtionensignal um einen Faktor 20 erhöht werden bei gleichzeitiger Verringerung des Probenstromes um einen Faktor 4 und Verringerung der Akkumulationszeit um einen Faktor 10.

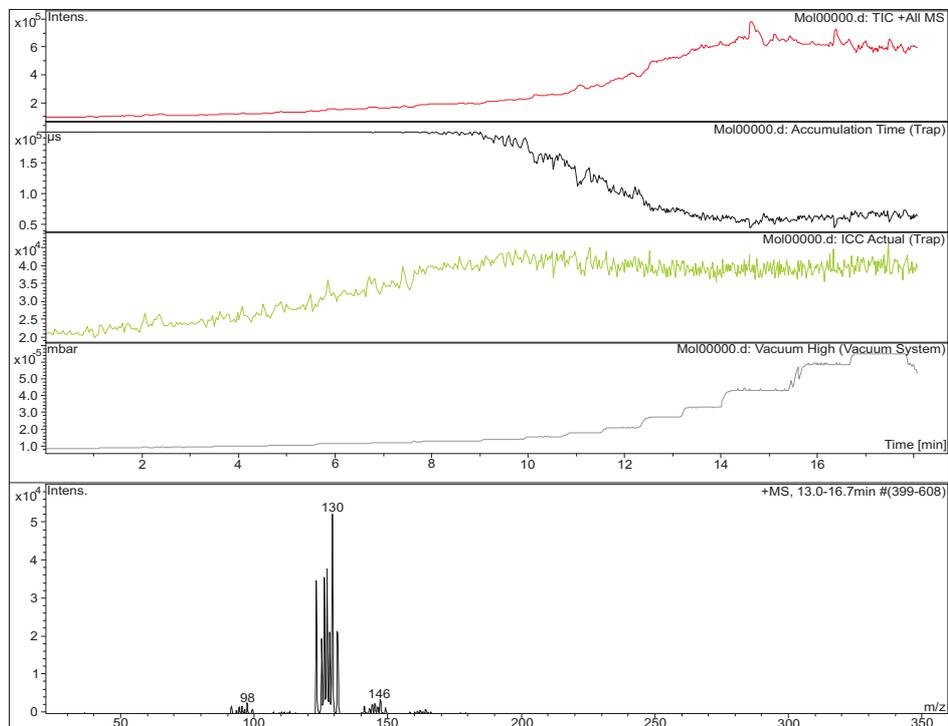
### 6.3.2 Messungen am SEM

Die Integration des Ionenfallen-Massenspektrometers am SEM in Kombination mit der schon im Teststand eingesetzten Argon-Gasionenquelle erfolgt entsprechend Kap. 6.2.2. Zur Probenpositionierung und -halterung wird der im SEM vorhandene Tisch verwendet. Für die Messung des Probenstroms wird der in das SEM integrierte Probenstrommesser (SCM) eingesetzt.

Um das so aufgebaute Sekundärionen-Massenspektrometer im Vergleich zum Teststand charakterisieren zu können, wird die Testprobe Molybdän massenspektrometrisch gemessen. Ohne Verwendung von Dämpfungsgas im rf-Ionenleitsystem ergibt sich bei einem mit dem SCM gemessenen Probenstrom von ca. 40 nA eine Intensität des Gesamtionensignals von  $5 \cdot 10^5$  bei einer Akkumulationszeit von 45 msec und entsprechen-

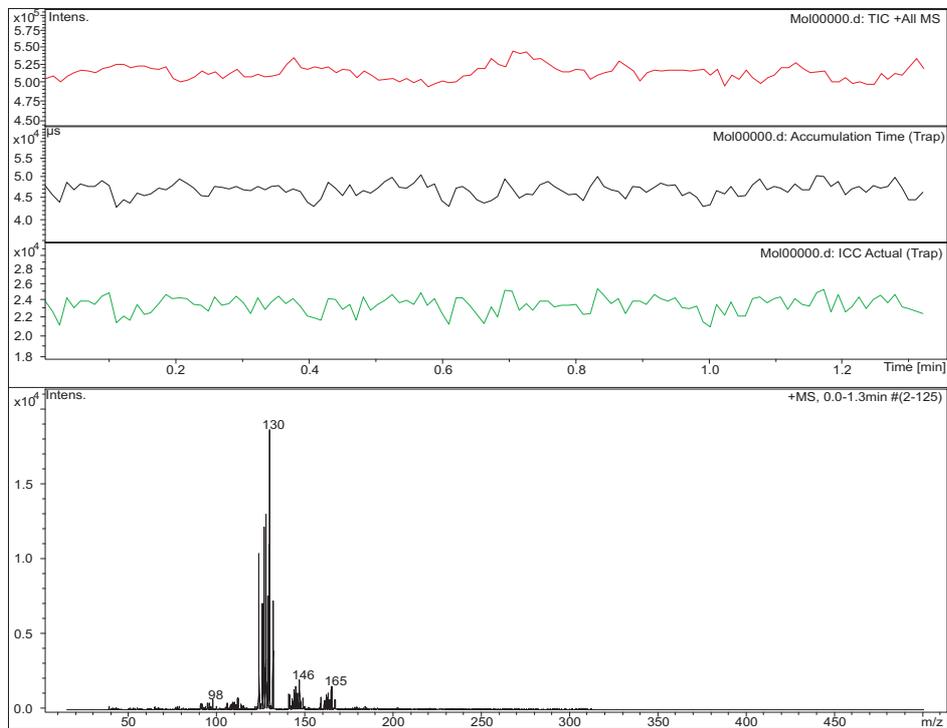


(a) Dämpfung mit Stickstoff bei einem Probenstrom von 100 nA

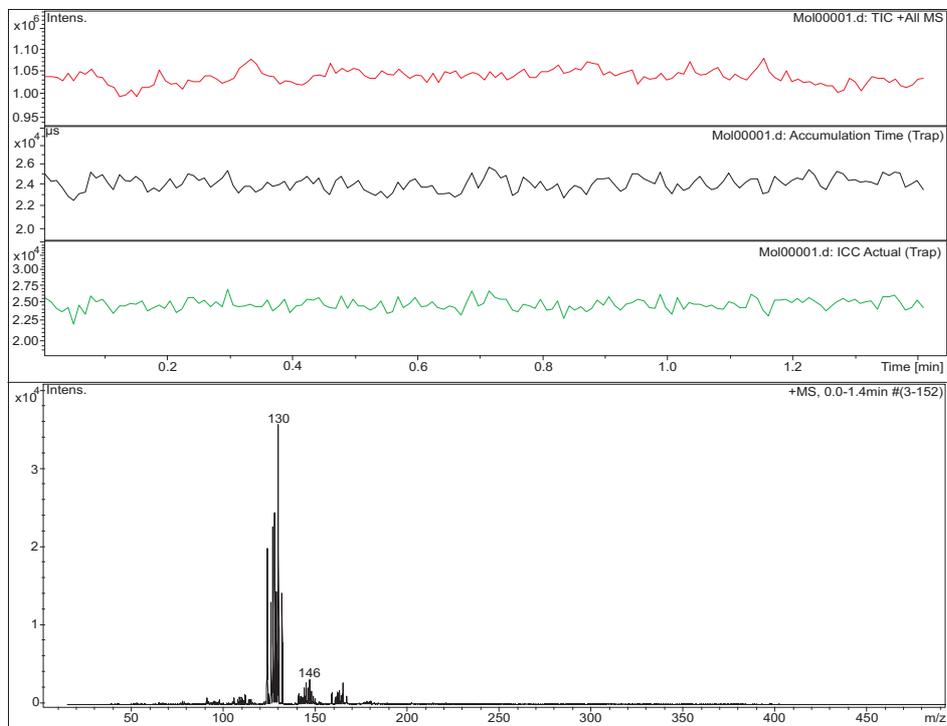


(b) Dämpfung mit Helium bei einem Probenstrom von 160 nA

**Abbildung 6.6:** Vergleich der Dämpfungsgase (a) Stickstoff und (b) Helium, dargestellt sind Gesamtionensignal TIC, Akkumulationszeit, Ladungszustand ICC der Ionenfalle und der gemessene Druck an der Ionenfalle, das Massenspektrum zeigt Molybdän und die Oxide



(a) Teststand mit elektrostatischer Transferlinse ohne Dämpfung



(b) Teststand mit elektrostatischer Transferlinse mit Dämpfung

**Abbildung 6.7:** Teststand mit elektrostatischer Transferlinse und Molybdän als Testprobe (a) ohne Dämpfung im rf-Ionenleitsystem (b) mit Dämpfungsgas Stickstoff bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar in Oktupol 1

dem Ladungszustand ICC der Ionenfalle. Diese Werte entsprechen den Erwartungen nach den Ergebnissen des Teststandes und sind akzeptabel.

Weitere Messungen zur Sensitivität ergeben, dass ein Probenstrom von 800 pA bei der Testprobe Molybdän ausreichend ist für eine eindeutige Identifikation des Molybdän. Bei Verwendung der kleinen Turbopumpe unter der Ionenfalle zeigen Messungen mit Dämpfungsgas im rf-Ionenleitsystem die vom Teststand erwartete Erhöhung des Transfers der Sekundärionen. Nach dem aufgrund der mechanischen Störung notwendigen Abbau der kleinen Turbopumpe wird der Rezipient im Bereich der Ionenfalle ausschließlich durch einen Bypass zur SEM-Kammer bepumpt. Bei Gaseinlass in den Oktupol 1 erhöht sich der Druck an der Ionenfalle durch aus dem Oktupol 1 abfließendes Dämpfungsgas und die geringere Bepumpung des Ionenfallenbereichs stärker. Durch die Vakuumanforderung der Ionenfalle schränkt sich damit der nutzbare Druckbereich in Oktupol 1 durch Einlass von Dämpfungsgas merklich ein.

### 6.3.3 Messungen am Zweistrahlgerät

Die abschließende Integration am Zweistrahlgerät erfolgt hard- und softwareseitig entsprechend Kap. 6.2.3. Wie am SEM wird für die Probenpositionierung der im Zweistrahlgerät vorhandene Tisch verwendet. Der Probenstrom wird über den integrierten Probenstrommesser gemessen. Als Primärionensonde wird die Gallium-FIB des Zweistrahlgerätes verwendet. Im Gegensatz zur Argon-Gasionenquelle wird bei Beschuss der Probe mit der FIB Gallium in die Probe implantiert. Die gemessenen Massenspektren weisen daher Galliumsignale mit den Isotopen 69 u und 71 u auf.

Das Vakuumsystem wird unverändert vom Aufbau des Massenspektrometers am SEM übernommen. Der Rezipienten-Bereich um das Ionenfallen-Massenspektrometer wird ausschließlich über einen Bypass, der an die Kammer des Zweistrahlgerätes geht, bepumpt. Damit bleibt aufgrund der Vakuumanforderung der Ionenfalle eine Einschränkung des zur Dämpfung nutzbaren Druckbereichs im rf-Ionenleitsystem.

Erste Vergleichsmessungen entsprechen den bisherigen Erwartungen. An der Testprobe Molybdän ergibt sich ohne Dämpfung im rf-Ionenleitsystem für einen FIB-Sondenstrom von 5 nA<sup>4</sup> bei einer über die Fläche gemittelten massenspektrometrischen Messung ein Gesamtionensignal TIC von  $2 * 10^5$  bei einer Akkumulationszeit von 90 msec und bei einem den bisherigen Messungen entsprechenden ICC-Wert.

Die Bestimmung der erreichbaren Tiefenauflösung wird an einer Teststruktur mit einem Titannitrid-Aluminium-Titannitrid Schichtsystem auf Silizium durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.8 dargestellt<sup>5</sup>. Bei Schichtdicken des TiN-Al-TiN Schichtsystems von 90 nm, 150 nm und 30 nm erhält man bei einer Tiefenprofilierung die dargestellten Chromatogrammpuren für Titan und Aluminium. Gut zu erkennen ist

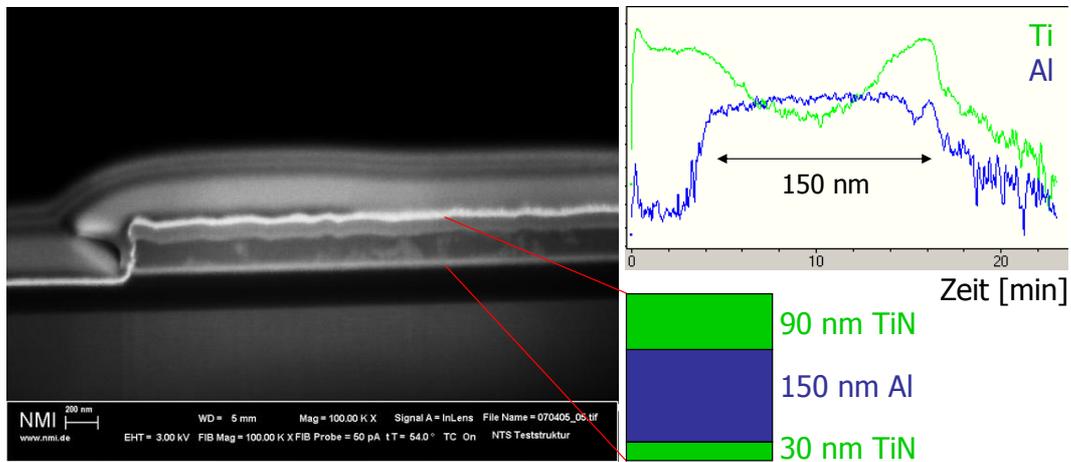
---

<sup>4</sup>der entsprechende gemessene Probenstrom beträgt 8 nA

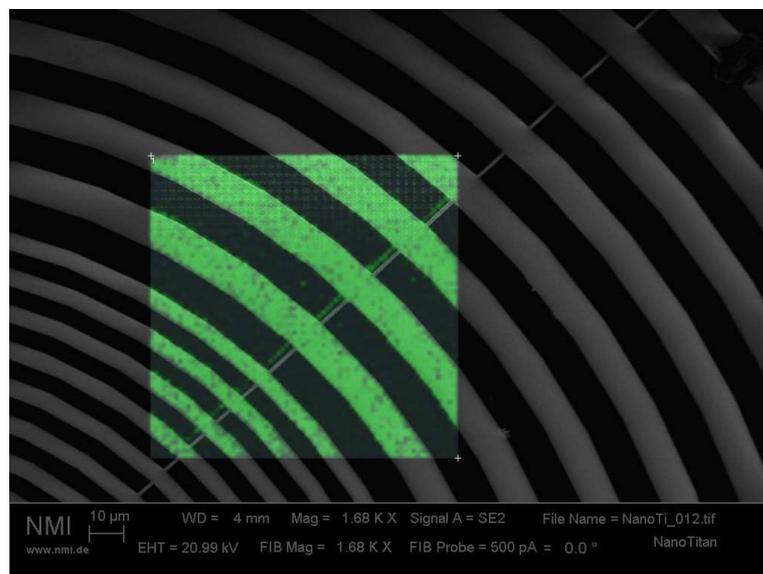
<sup>5</sup>Messdaten zum Tiefenprofil von Dr. C. Burkhardt

die hohe Oberflächensensitivität. Mit einer Messdauer von ca. 10 min für eine 150 nm dicke Aluminiumschicht erhält man eine Tiefenauflösung von weniger als 1 nm pro Sekunde.

Um die laterale Auflösung des bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometers zu testen, werden die auf der Probe vorhandenen verschieden großen Teststrukturen aus dem TiN-Al-TiN Schichtsystem verwendet. Das Ergebnis des Mappings ist in Abb. 6.9 gezeigt. Die Verteilung des Titan-Signals auf dem Sekundärelektronenbild ist grün dargestellt. Die schräg verlaufende Linie der Teststruktur hat eine Breite von 1  $\mu\text{m}$  und kann bei der vorliegenden Probe mit dem bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometer gut aufgelöst werden.



**Abbildung 6.8:** FIB-Schnitt an Teststruktur mit Schutzstreifen und massenspektrometrisches Tiefenprofil an TiN-Al-TiN Schichtsystem der Teststruktur mit den Chromatogrammspuren von Titan und Aluminium



**Abbildung 6.9:** Mapping an Teststruktur zur Bestimmung der erreichbaren lateralen Auflösung des bildgebenden Sekundärelektronen-Massenspektrometers, überlagert sind das Sekundärelektronenbild und die Verteilung von Titan (grün)



# Kapitel 7

## Ausblick

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellte bildgebende Sekundärionen-Massenspektrometer, aufgebaut aus einem Zweistrahlgerät, einem ESI-Ionenfallen-Massenspektrometer und dem entwickelten ionenoptischen Transfersystem, funktioniert zuverlässig und routinemäßig und wird zur Analyse anorganischer und organischer Proben eingesetzt.

Dabei zeigt sich, dass die bei organischen Proben geringe Sekundärionenausbeute und das resultierende schwache Signal-Rausch-Verhältnis die Auswertung der Massenspektren erschweren. Da sich durch die Fragmentierung der Molekülonen bei Beschuss mit den Primärionen komplexe Spektren ergeben, ist die Spektreninterpretation anspruchsvoll. Ein Vergleich der resultierenden Massenspektren mit massenspektrometrischen Messungen an alternativen Systemen ist nur bedingt möglich aufgrund der im Vergleich langen Flugzeit der Sekundärionen im Ionenfallen-Massenspektrometer, was chemische Reaktionen begünstigt.

Eine Erhöhung der erreichbaren Massensignale ist daher wünschenswert. Möglichkeiten zur Weiterentwicklung des vorhandenen Systems bieten sich an der Probe durch Erhöhung der Sekundärionenausbeute vor allem von Molekülonen und am Transfersystem durch eine Steigerung der Transmission sowohl im elektrostatischen Teil als auch im rf-Ionenleitsystem.

Zur Erhöhung der Sekundärionenausbeute an der Probe können alternative Primärionenquellen eingesetzt werden. Clusterquellen bieten den Vorteil einer gesteigerten Sekundärionenausbeute aufgrund des günstigeren Energieübertrags beim Auftreffen auf die Probe [Win05, WWL<sup>+</sup>03, TKN<sup>+</sup>06].

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Sekundärionenausbeute ist die Ausnutzung von Matrixeffekten [LH06]. Dabei wird durch Aufbringen einer metallischen oder organischen Schicht eine Zunahme der Sekundärionenausbeute erreicht.

Die im Bereich der ToF-Massenspektrometer eingesetzte Laser-Nachionisation [WZBW94] steigert die Sekundärionenausbeute durch Nachionisation neutraler Teilchen knapp oberhalb der Probenoberfläche. Dabei ergibt sich aufgrund des Potential-

unterschieds von Probe und Position der Nachionisation eine Energieverbreiterung. Sie ist im ToF-Bereich aufgrund der starken Absaugfelder an der Probe problematisch, bei dem hier vorliegenden System aufgrund der schwächeren Absaugfelder an der Probe aber als unkritisch zu betrachten.

Eine Zunahme der Transmission im ionenoptischen Transfersystem ist durch Ausbau und Weiterentwicklung des Vakuumsystems des aufgebauten Sekundärionen-Massenspektrometers und damit idealer Dämpfung der Sekundärionen im rf-Ionenleitsystem möglich. Technisch anspruchsvoll ist dabei die notwendige gute Pumpleistung für Helium als ideales Dämpfungsgas und die Realisierung eines Vakuumsystems am Ionenfallen-Massenspektrometer ohne mechanische Rückwirkung auf das Zweistrahngerät.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines ionenoptischen Transfersystems für ein neuartiges bildgebendes Sekundärionen-Massenspektrometer mit paralleler Massendetektion. Derartige Systeme ermöglichen prinzipiell die Bestimmung von Element- und Molekülverteilungen in Gewebe und biologischen Proben, was wesentlich für ein weitergehendes Verständnis vieler biologischer Fragestellungen ist.

Für den Aufbau des neuartigen bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometers wurden ein konventionelles Zweistrahlgerät und ein konventionelles ESI-Ionenfallen-Massenspektrometer kombiniert und durch das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte ionenoptische Transfersystem verbunden. Ziel war dabei eine effiziente Überführung der Sekundärionen von der Probe zum Ionenfallen-Massenspektrometer.

Das ionenoptische Transfersystem wurde aus einer elektrostatischen Transferlinse und einem rf-Ionenleitsystem aufgebaut. Die theoretischen Betrachtungen erfolgten einzeln für die jeweilige Komponente, zentraler Punkt war dabei eine hohe Transmission der Sekundärionen.

Für die Entwicklung der aus drei Elektroden bestehenden elektrostatischen Transferlinse wurden Simulationen bei Variation von Geometrie und Beschaltung durchgeführt. Dabei wurde einerseits die Transmission mittels direct-ray tracing bestimmt. Andererseits erfolgte die Charakterisierung der elektrostatischen Transferlinse in paraxialer Näherung über die Bestimmung der relevanten optischen Eigenschaften, der Bildfehler und des resultierenden Strahldurchmessers.

Das anschließende, aus zwei Oktupolen und der Kopplungsstelle Partition bestehende rf-Ionenleitsystem wurde in zwei Schritten analysiert. Zunächst wurde das Transmissionsverhalten eines einzelnen rf-Oktupols durch Aufstellen eines auf dem effektiven Potential basierenden Modells bestimmt. Die mit dem Modell erhaltenen Ergebnisse wurden mit durch direct-ray tracing bestimmten Simulationsergebnissen eines einzelnen rf-Oktupols verglichen. Anschließend wurde das gesamte rf-Ionenleitsystem unter Berücksichtigung von Dämpfung analysiert. Das dafür aufgestellte Simulationsmodell beinhaltet neben der Dämpfung der Sekundärionen in Form von Hartkugelstreuung die

Datenerfassung zur energetischen und räumlichen Charakterisierung des Ionenstrahls. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten bei geeigneter Dämpfung eine Erhöhung der Anzahl an transferrierten Sekundärionen und eine energetische und räumliche Konditionierung der Sekundärionen mit Blick auf den Einschuss in das Ionenfallen-Massenspektrometer. Abschließend wurden der experimentelle Aufbau des bildgebenden Sekundärionen-Massenspektrometers und exemplarische Messungen zur experimentellen Charakterisierung des jeweiligen Aufbaus dargestellt. Um eine effiziente Integration des Ionenfallen-Massenspektrometers an das Zweistrahlgerät zu gewährleisten, wurden zwei Zwischensysteme aufgebaut. Der zunächst realisierte eigenständige Teststand ermöglichte erste massenspektrometrische Messungen und die Erprobung der nach den Simulationsergebnissen gebauten elektrostatischen Transferlinse. Ausserdem konnte der Einfluss von Dämpfung der Sekundärionen im rf-Ionenleitsystem an Helium und Stickstoff experimentell untersucht werden. An dem darauf folgenden experimentellen Aufbau am SEM konnten die für die Integration am Zweistrahlgerät notwendigen Modifikationen am Massenspektrometer ebenso wie eventuelle Wechselwirkungen zwischen Zweistrahlgerät und Ionenfallen-Massenspektrometer getestet werden.

Mit der Integration am Zweistrahlgerät konnte abschließend die Bildgebung des neuartigen Sekundärionen-Massenspektrometers realisiert werden. Messungen an einer Teststruktur ergaben eine laterale Auflösung von mindestens  $1\ \mu\text{m}$  und eine Tiefenauflösung von weniger als  $1\ \text{nm}$ .

# Anhang A

## Die rf-Quadrupol-Ionenfalle

Für das Potential in einer idealen rf-Quadrupol-Ionenfalle erhält man in allgemeiner Form bei geerdeter Eingangs- und Endkappe

$$\phi(r, z) = \frac{\phi_0 (r^2 - 2z^2)}{r_0^2 + 2z_0^2} + \frac{2\phi_0 z_0^2}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad (\text{A.1})$$

mit  $r_0$  als dem Radius der Ringelektrode,  $2z_0$  als dem minimalen Abstand zwischen Eingangs- und Endkappe und mit der an die Ringelektrode angelegten Spannung

$$\phi_0 = U_0 + V_0 \cos(\Omega t) \quad (\text{A.2})$$

mit dem Gleichspannungsanteil  $U_0$  und dem rf-Spannungsanteil mit der Amplitude  $V_0$  (zero-to-peak) und der Winkelfrequenz  $\Omega$  ([[Kni83](#)]).

Für die Bewegung eines geladenen Teilchens im dreidimensionalen rf-Quadrupolfeld erhält man durch einfache Umformungen der axialen Bewegungsgleichung in  $z$  bzw. der radialen Bewegungsgleichung in  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  die Mathieusche Differentialgleichung ([[MT95](#)]).

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi)) u = 0 \quad (\text{A.3})$$

mit der Koordinate  $u$  gleich  $z$  bzw.  $r$ ,  $\xi = \frac{\Omega t}{2}$  und den entsprechenden Stabilitätsparametern  $a_z$  und  $q_z$  für die axiale Bewegung bzw.  $a_r$  und  $q_r$  für die radiale Bewegung

$$a_z = -2a_r = -\frac{16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (\text{A.4})$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (\text{A.5})$$

Als Lösungen der Bewegungsgleichungen ergeben sich in Abhängigkeit der Stabilitätsparameter stabile und instabile Ionentrajektorien, eine graphische Umsetzung der jeweiligen Lösungsbereiche stellt das Stabilitätsdiagramm (Abb. [3.2](#), S. [11](#)) dar.

Bei Beschränkung auf stabile Lösungen ergibt sich für die Ionentrajektorie in  $u$  gleich  $z$  bzw.  $r$

$$u(\xi) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta_u) \xi + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta_u) \xi \quad (\text{A.6})$$

mit den von Startposition  $u_0$ , Startgeschwindigkeit  $\dot{u}_0$  und Startphase  $\xi_0$  abhängigen Integrationskonstanten  $A$  und  $B$ . Die Amplituden  $C_{2n}$  der Ionenbewegung und die charakteristische Größe  $\beta_u$ , die das Spektrum der Frequenzen bestimmt, sind ausschließlich abhängig von den Stabilitätsparametern  $a_u$  und  $q_u$  [MT95].

Die Frequenzen  $\omega_{u,n}$  der Ionenbewegung ergeben sich daraus zu

$$\omega_{u,n} = \left( n + \frac{1}{2} \beta_u \right) \Omega \quad (\text{A.7})$$

Bei Beschränkung auf die adiabatische bzw. Pseudopotential-Näherung ([Deh67, MT95]) (siehe auch Kap. 5), also für ausreichend kleine Werte von  $a_u$  und  $q_u$ , kann die Bewegung des Ions beschrieben werden als Überlagerung einer niederfrequenten, Säkularoszillation  $U$  und einer mit der Frequenz der rf-Spannung erfolgenden Zitterbewegung  $\delta_u$

$$u(t) = U(t) + \delta_u(t) \quad (\text{A.8})$$

Dabei erhält man für die Säkularoszillation  $U$  im zeitlichen Mittel eine einfache harmonische Bewegung in einem parabolischen Potentialtopf mit folgender Bewegungsgleichung ([MT95])

$$\frac{d^2}{dt^2} U = - \left( a_u + \frac{q_u^2}{2} \right) \frac{\Omega^2}{4} U = -\omega_{u,0}^2 U \quad (\text{A.9})$$

mit der Säkularfrequenz

$$\omega_{u,0} = \frac{1}{2} \sqrt{a_u + \frac{q_u^2}{4}} \Omega = \frac{1}{2} \beta_u \Omega \quad (\text{A.10})$$

Liegt an der Ringelektrode ausschließlich eine rf-Spannung ohne Gleichspannungsanteil an (rf-only), ergeben sich im Rahmen der Pseudopotential-Näherung folgende Pseudopotentialtopftiefen

$$D_z = \frac{mz_0^2 \Omega^2}{16e} q_z^2 \quad (\text{A.11})$$

$$D_r = \frac{mr_0^2 \Omega^2}{16e} q_r^2 \quad (\text{A.12})$$

# Anhang B

## Simulationssoftware SIMION 7 / SIMION 8

Für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Simulationen wird das im Massenspektrometrie-Bereich weit verbreitete Softwarepaket SIMION™ in den Versionen 7 und 8 verwendet<sup>1</sup>. Als teilchenoptisches Simulationsprogramm ermöglicht es die Berechnung elektrischer und magnetischer Felder bei durch den Anwender vorgegebener Elektrodenkonfiguration und Spannungsbelegung. Innerhalb der so bestimmten Felder können Trajektorien geladener Teilchen bei gegebenen Anfangsbedingungen per direct-ray tracing simuliert werden.

Für die Feldberechnung wird ein Potentialarray aus einem äquidistanten quadratischen (2-dim.) bzw. kubischen (3-dim) Gitter verwendet. Auf dem Gitter werden Elemente definiert, die die Elektrodengeometrie repräsentieren. Die Lösung der Laplacegleichung auf den Gitterstützstellen erfolgt durch die Methode der finiten Differenzen mit optimierter Überrelaxation ([Dah00, Sci06]). Die Potentialwerte zwischen den Gitterstützstellen werden bei einer späteren Trajektorienberechnung mittels linearer Interpolation berechnet. Die so erhaltenen Potentialarrays werden innerhalb eines Simulationsvolumens, einer sogenannten teilchenoptischen Werkbank, positioniert und zu einem Gesamtsystem kombiniert. Die Trajektorienberechnung durch das System verwendet ein Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung mit optimierter Schrittweitenanpassung für einen relativistisch korrekten Durchflug der geladenen Teilchen. Dabei besteht die Möglichkeit, mittels durch den Nutzer programmierter Scripte an verschiedenen Punkten eines Integrationsschrittes Modifikationen wie rf-Felder, Stossmodelle zur Dämpfung der Io-

---

<sup>1</sup>Die Unterschiede zwischen Version 7 und 8 ([Sci06]) umfassen v.a. eine Anpassung an moderne Hardware und Betriebssysteme, Erhöhung der max. Arraygröße und max. Gesamtzahl an Teilchen und den Übergang der zur Nutzer-Programmierung verwendeten Scriptsprache von einer RPN-basierten Scriptsprache in Version 7 zur Verwendung der deutlich effizienteren und flexibleren Scriptsprache LUA in Version 8. Für die vorgestellten Ergebnisse teilchenoptischer Simulationen sind diese Änderungen aber ohne Relevanz.

nen oder andere Beeinflussungen von Teilcheneigenschaften zu integrieren.

Weitere Informationen zu SIMION finden sich z.B. in ([Dah00, ZSSM07, SK04, Sci06]).

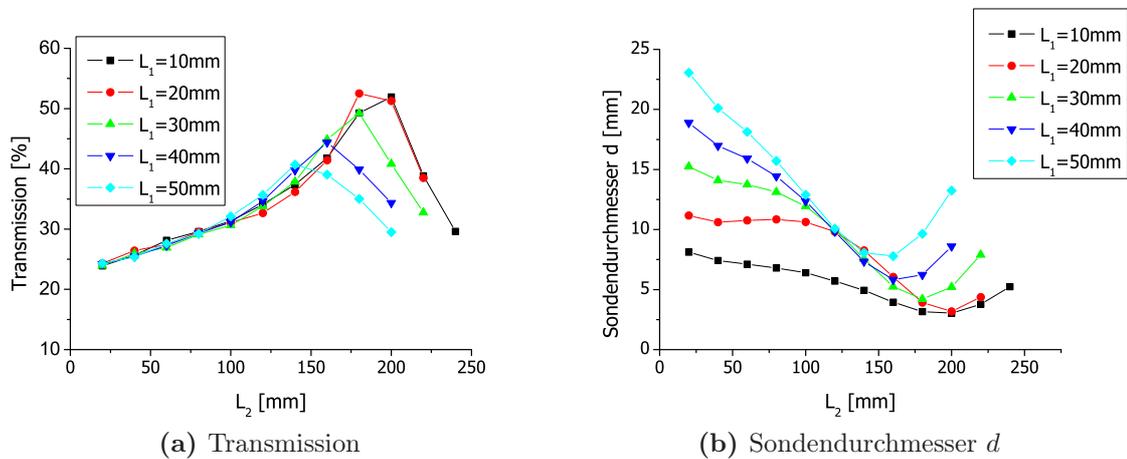
# Anhang C

## Simulationsergebnisse zur Transferlinse bei molekularen Sekundärionen

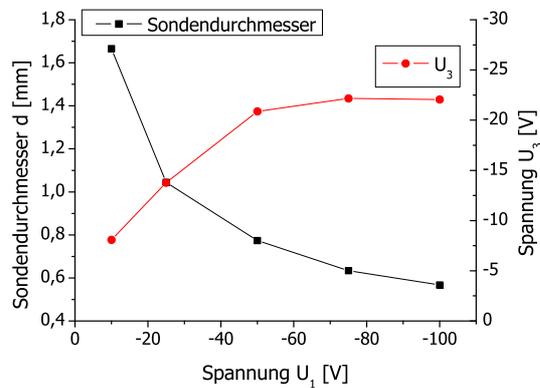
Analoge Betrachtungen zu Kap. 4 mit einer für molekulare Sekundärionen angepassten gaussförmigen Energieverteilung mit einem Maximum bei 2,5 eV und einer FWHM von 3 eV bei ansonsten gleichen Rahmenbedingungen liefern für die Transmission und den aus den paraxialen Betrachtungen resultierenden Sondendurchmesser die in Abb. (C.1a) und in Abb. (C.1b) dargestellten Ergebnisse. Es ergeben sich keine nennenswerten Abweichungen von den für eine gaussförmige Energieverteilung mit Maximum bei 5 eV und einer FWHM von 4 eV in Kap. 4 für atomare Sekundärionen erhaltenen Ergebnissen.

Bei Beschaltung als Immersionslinse erhält man analog zu den in Kap. 4 durchgeführten Betrachtungen eine Verringerung des Sondendurchmessers bei einer Erhöhung der Spannung  $U_1$ . Ebenso erhöht sich allerdings die für den Einschuss in das rf-Ionenleitsystem relevante Spannung  $U_3$  (Abb. (C.2)).

Eine Unterscheidung zwischen den Energieverteilungen von molekularen und atomaren Sekundärionen ist damit für das betrachtete teilchenoptische System ohne Relevanz.



**Abbildung C.1:** (a) Transmission und (b) Sondendurchmesser  $d$  für molekulare Sekundärionen mit einer gaussförmigen Energieverteilung mit einem Maximum bei 2,5 eV und einer FWHM von 3 eV



**Abbildung C.2:** Minimaler Sondendurchmesser  $d$  und aus dem entsprechenden Immersionsverhältnis  $V_B$  resultierende Spannung  $U_3$  für verschiedene Spannungen  $U_1$  für die günstige Geometrie bei einer Sekundärionen-Startenergieverteilung mit Maximum bei 2,5 eV

# Anhang D

## Berechnung der Transmissionskurven

Zur Bestimmung des Transmissionsverhaltens eines gegebenen rf-Multipols (Ordnung  $n$  und Frequenz  $f = \Omega/2\pi$ ) werden Ionen angenommen, die mit Startpositionen  $r_{Start}$  gleichförmig verteilt in einem Kreis mit Radius  $R_{Start}$  starten und je Startposition gleichförmig in Betrag und Richtung der transversalen Startgeschwindigkeit  $\vec{v}_{Start}$  verteilt sind. Berechnet wird die Transmission als Funktion der transversalen Startenergie  $E_{Start}$ , der rf-Amplitude  $V_0$  und der Masse  $m$  des Ions (Abb. D.1a).

$$T(m, V_0, E_{Start}) = \iint n(r_{Start}) T(r_{Start}) dr_{Start} d\varphi \quad (D.1)$$

$$= \int_0^{R_{Start}} \frac{2\pi r_{Start}}{\pi R_{Start}^2} T(r_{Start}) dr_{Start} \quad (D.2)$$

mit der Teilchendichte  $n(r_{Start})$  in der Startebene und der Transferfunktion  $T(r_{Start})$ . Zur Bestimmung der Transferfunktion  $T(r_{Start})$  wird die im zeitlichen Mittel erhaltene Gesamtenergie an den Umkehrpunkten der Säkularbewegung entsprechend Gl. (5.34) betrachtet.

$$E_m = \frac{L_0^2}{2m (R_0^{UKP})^2} \sin^2 \alpha + V_{\text{eff}}(R_0^{UKP}) \quad (D.3)$$

mit  $L_0^2 = m^2 r_{Start}^2 v_{Start}^2$ .

Für eine gegebene Startposition  $r_{Start}$  und einen gegebenen Geschwindigkeitsbetrag  $|\vec{v}_{Start}|$  wird aufgrund der Energieerhaltung in Abhängigkeit von  $\alpha$  abwechselnd der potentielle Energieanteil und der zentrifugale Energieanteil maximal. Für die Transmission relevant ist der potentielle Energieanteil. Eine Obergrenze für den potentiellen Energieanteil erhält man bei gegebener Startposition und gegebenem Startgeschwindigkeitsbetrag für  $\alpha = \pi n$  mit  $n = 0, 1, \dots$ . Die Startgeschwindigkeit ist rein radial, also (anti-) parallel zum radialen Einheitsvektor  $\hat{e}_r$ , der zentrifugale Energieanteil ver-

schwindet. Der Umkehrpunkt  $R_{0,max}^{UKP}$  ergibt sich für diesen Fall analytisch zu

$$R_{0,max}^{UKP} = \sqrt[6]{\frac{m\Omega^2 r_0^8}{4q^2 V_0^2} (E_{Start} + V_{\text{eff}}(r_{Start}))} \quad (\text{D.4})$$

Aufgrund des fehlenden Bahndrehimpulses kreuzt das geladene Teilchen die optische Achse, es gibt einen Umkehrpunkt.

Eine Untergrenze für den potentiellen Energieanteil erhält man für  $\alpha = \frac{\pi}{2} (2n + 1)$  für  $n = 0, 1, \dots$ , d.h. die Startgeschwindigkeit ist rein tangential, also (anti-) parallel zum tangentialen Einheitsvektor  $\hat{e}_t$ , der zentrifugale Energieanteil wird maximal. Für den Umkehrpunkt  $R_{0,min}^{UKP}$  ergibt sich

$$0 = 4 \frac{q^2 V_0^2}{m\Omega^2 r_0^8} (R_{0,min}^{UKP})^8 - (E_{Start} + V_{\text{eff}}(r_{Start})) (R_{0,min}^{UKP})^2 + \frac{L_0^2}{2m} \quad (\text{D.5})$$

Die Gleichung ist numerisch unterstützt zu lösen und ergibt zwei reelle, positive Lösungen für den inneren, achsnahen und den äußeren, achsfernen Umkehrpunkt. Nur der äußere Umkehrpunkt ist für die Transmission relevant und wird im Weiteren verwendet als  $R_{0,min}^{UKP}$ .

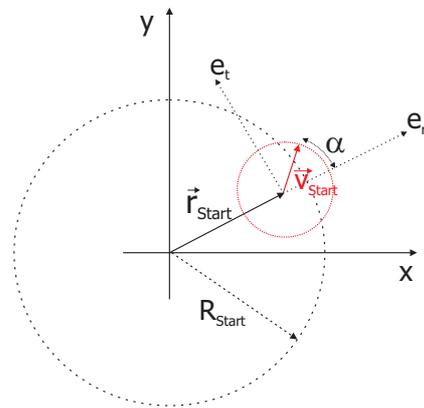
Um den zu einem Winkel  $\alpha$  gehörenden relativen Ionenanteil zu bestimmen, wird für den Verlauf der Funktion  $V_{\text{eff}}(R_0^{UKP})$  als Funktion von  $\alpha$  folgender Ansatz gewählt (Abb. D.1b)

$$V_{\text{eff}}(R_0^{UKP}) = V_{\text{eff}}(R_{0,min}^{UKP}) + (V_{\text{eff}}(R_{0,max}^{UKP}) - V_{\text{eff}}(R_{0,min}^{UKP})) \cos^2 \alpha \quad (\text{D.6})$$

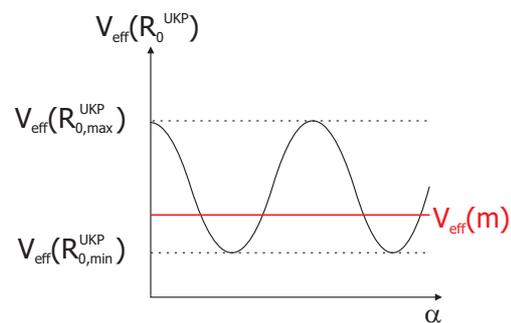
Durch einen analytischen, genäherten Ansatz für die Abhängigkeit von  $\alpha$  bleibt der rechnerische Aufwand begrenzt. Im Vergleich mit den Simulationen zeigt sich, dass der gewählte Ansatz akzeptabel ist und die berechneten Ergebnisse aussagekräftig sind (siehe 5.2.4).

Für die Bestimmung der Transmissionskurven wird die in Gl. (D.6) erhaltene potentielle Energie mit dem zusammengesetzten maximalen effektiven Potential verglichen. Daraus resultiert für die Transferfunktion  $T(r)$

$$T(r) = \begin{cases} 1 & \text{für } V_{\text{eff}}(m) > V_{\text{eff}}(R_{0,max}^{UKP}) \\ 1 - \frac{\arccos\left(2 \frac{V_{\text{eff}}(m) - V_{\text{eff}}(R_{0,min}^{UKP})}{V_{\text{eff}}(R_{0,max}^{UKP}) - V_{\text{eff}}(R_{0,min}^{UKP})} - 1\right)}{\pi} & \text{für } V_{\text{eff}}(R_{0,min}^{UKP}) < V_{\text{eff}}(m) < V_{\text{eff}}(R_{0,max}^{UKP}) \\ 0 & \text{für } V_{\text{eff}}(m) < V_{\text{eff}}(R_{0,min}^{UKP}) \end{cases} \quad (\text{D.7})$$



(a) Startparameter



(b) Potentielle Energie

**Abbildung D.1:** a.) Schematische Darstellung der Startparameter bei gleichförmig verteilten Startpositionen und gleichförmig verteilter Richtung der Startgeschwindigkeit für einen Startgeschwindigkeitsbetrag b.) schematische Darstellung des Verlaufs der potentiellen Energie am Umkehrpunkt in Abhängigkeit von  $\alpha$ , dem Winkel zwischen Startgeschwindigkeit und radialem Einheitsvektor  $e_r$



# Anhang E

## Abkürzungen und Symbole

### Liste der verwendeten Abkürzungen

AN .....	<b>a</b> diabatische <b>N</b> äherung
dc .....	<b>d</b> irect <b>c</b> urrent
EDX.....	<b>E</b> nergy <b>D</b> ispersive <b>X</b> -Ray Spectroscopy
ESI.....	<b>E</b> lectrospray <b>I</b> onization
FWHM.....	<b>F</b> ull <b>W</b> idth <b>H</b> alf <b>M</b> axmimum
FIB.....	<b>F</b> ocused <b>I</b> on <b>B</b> eam
ICC .....	<b>I</b> on <b>C</b> harge <b>C</b> ontrol
LMIS.....	<b>L</b> iquid <b>M</b> etall <b>I</b> on <b>S</b> ourcee
MALDI.....	<b>M</b> atrix <b>a</b> ssited <b>L</b> aser <b>D</b> esorption / <b>I</b> onization
rf.....	<b>r</b> adio <b>f</b> requency
RPN.....	<b>r</b> everse <b>p</b> olish <b>n</b> otation
SCM.....	<b>s</b> pecimen <b>c</b> urrent <b>m</b> onitor
SEM.....	<b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscope
SI .....	<b>S</b> ekundär <b>I</b> onen
SIM .....	<b>S</b> imulation
SIMS .....	<b>S</b> ekundär <b>I</b> onen- <b>M</b> assen <b>S</b> pektrometrie
TIC .....	<b>T</b> otal <b>I</b> on <b>C</b> urrent
ToF .....	<b>T</b> ime <b>o</b> f <b>F</b> light
ToF-SIMS .....	<b>T</b> ime <b>o</b> f <b>F</b> light <b>S</b> ekundary <b>I</b> on <b>M</b> ass <b>S</b> pectrometry
XB .....	<b>C</b> rossbeam

## Liste der verwendeten Symbole

$\vec{a}$ .....	Amplitude der primären Oszillation
$a_r$ .....	1. Stabilitätsparameter der Matthieschen Dgl. für die radiale Bewegung
$a_z$ .....	1. Stabilitätsparameter der Matthieschen Dgl. für die axiale Bewegung
$\alpha$ .....	Winkel zwischen transversaler Startposition $\vec{r}_{Start}$ und transversaler Startgeschwindigkeit $\vec{v}_{Start}$
$\alpha_c$ .....	durch den Durchmesser der Skimmeröffnung bestimmter chromatischer Startwinkel
$\alpha_{max,c}$ .....	maximaler chromatischer Startwinkel
$\alpha_{max,s}$ .....	maximaler sphärischer Startwinkel
$\alpha_O$ .....	von der Steigung der Fundamentalbahn $r_\alpha$ abweichender Startwinkel für die sphärischen und chromatischen Fehlertrajektorien
$\alpha_s$ .....	durch den Durchmesser der Skimmeröffnung bestimmter sphärischer Startwinkel
$\alpha_0$ .....	Aperturwinkel
$\vec{B}$ .....	Magnetfeld
$\beta$ .....	halber Öffnungswinkel des Kegelmantels
$C_c$ .....	chromatischer Aberrationskoeffizient
$C_s$ .....	sphärischer Aberrationskoeffizient
$\gamma$ .....	Winkelvergrößerung
$d$ .....	Sondendurchmesser in der Bildebene
$d_c$ .....	Durchmesser des chromatischen Fehlerscheibchens in der Bildebene
$d_g$ .....	geometrische Quellgröße auf der Probe
$d_{Ion}$ .....	Durchmesser des Ions im Hartkugelstreumodell
$d_{Lit}$ .....	aus der Literatur übernommener Wert für einen Ionendurchmesser bekannter Masse im Hartkugelstreumodell
$d_s$ .....	Durchmesser des sphärischen Fehlerscheibchens in der Bildebene
$d_{1,2}$ .....	Durchmesser des Stoßpartners 1,2 bei Hartkugelstreuung
$D$ .....	Innendurchmesser der Elektroden der elektrostatischen Transferlinse
$D_{Okt}$ .....	Durchmesser der Elektrodenrundstäbe des rf-Oktupols
$D_r$ .....	radiale Pseudopotentialtopftiefe
$D_z$ .....	axiale Pseudopotentialtopftiefe
$\delta_u$ .....	hochfrequente Zitterbewegung des geladenen Teilchens
$\delta E$ .....	Energieabweichung in der Objektebene
$\Delta E$ .....	volle Halbwertsbreite der Startenergieverteilung

$e$ .....	Elementarladung des Elektrons
$\vec{E}$ .....	quasistationäres elektrisches Feld
$E_c$ .....	Maximum der Energieverteilung in Analyseebene 7
$E_{chrom}$ .....	von $E_O$ abweichende Startenergie für die chromatischen Fehlertrajektorien
$E_m$ .....	Gesamtenergie eines Ions im rf-Multipol im zeitlichen Mittel
$E_O$ .....	Startenergie der Fundamentalbahnen $r_\alpha$ und $r_\gamma$
$E_0$ .....	gesamte Startenergie bei rf-Multipol-Betrachtungen
$\vec{E}_0$ .....	Feldamplitude des rf-Feldes
$\vec{E}_s$ .....	statischer Anteil des quasistationären Feldes $\vec{E}$
$E_{Start}$ .....	transversale Startenergie bei rf-Multipol-Betrachtungen
$E_x$ .....	x-Komponente des elektrischen Feldes des rf-Multipols
$E_y$ .....	y-Komponente des elektrischen Feldes des rf-Multipols
$\eta$ .....	Adiabatik-Parameter
$\eta_{max}$ .....	tolerierbare Obergrenze für den Adiabatik-Parameter
$f$ .....	Frequenz der an den rf-Multipol angelegten Spannung $\phi_0$
$\vec{L}$ .....	Bahndrehimpuls
$\lambda$ .....	mittlere freie Weglänge
$L_i$ .....	Länge der Elektrode $i$ der elektrostatischen Transferlinse, mit $i$ gleich 1 bis 3
$\vec{L}_0$ .....	maximal möglicher Bahndrehimpuls
$m$ .....	Masse des geladenen Teilchens
$M$ .....	laterale Vergrößerung
$m_{Ion}$ .....	Masse eines Ions
$m_{Lit}$ .....	Masse des aus der Literatur übernommenen Ions mit Durchmesser $d_{Lit}$ im Hartkugelstreumodell
$n$ .....	Ordnung des Multipols
$n$ .....	Dichte des Hintergrundgases
$\Omega$ .....	Kreisfrequenz der an den rf-Multipol angelegten Spannung $\phi_0$
$p$ .....	Stoßwahrscheinlichkeit
$\phi$ .....	elektrisches Potential des rf-Multipols
$\phi_0$ .....	an den rf-Multipol angelegte Spannung
$\phi_s$ .....	statisches Potential
$\phi(z_O)$ .....	kinetisches Potential in der Objektebene
$\phi(z_I)$ .....	kinetisches Potential in der Bildebene
$\varphi$ .....	Winkelkoordinate
$q$ .....	Ladung des Ions
$q_r$ .....	2. Stabilitätsparameter der Matthieuschen Dgl. für die radiale Bewegung

$q_z$ .....	2. Stabilitätsparameter der Matthieuschen Dgl. für die axiale Bewegung
$r$ .....	radiale Koordinate
$\hat{r}$ .....	auf den offenen Radius $r_0$ normierte radiale Koordinate
$r_\alpha$ .....	Fundamentalbahn $r_\alpha$
$r_\gamma$ .....	Fundamentalbahn $r_\gamma$
$r_c(z_I)$ .....	Achsabstand der chromatischen Fehlertrajektorie in der Bildebene
$\hat{r}_{\eta_{max}}$ .....	Gültigkeitsgrenze der adiabatischen Näherung im rf-Multipol
$\hat{r}_{max}$ .....	maximal mögliche Auslenkung für die Säkularbewegung, normiert auf den offenen Radius $r_0$
$r_{max}$ .....	maximal mögliche Auslenkung für die Säkularbewegung
$r_s(z_I)$ .....	Achsabstand der sphärischen Fehlertrajektorie in der Bildebene
$\vec{r}_{Start}$ .....	Startposition
$R_{Start}$ .....	Radius des Startkreises
$r_0$ .....	offener Radius eines rf-Multipols
$\vec{R}_0$ .....	Koordinate der Säkularbewegung
$\vec{R}_1$ .....	Koordinate der primären Bewegung
$R_0^{UKP}$ .....	Auslenkung der Trajektorie der Säkularbewegung am Umkehrpunkt
$\rho$ .....	Dichte
$\sigma$ .....	Streuquerschnitt für Hartkugelstreuung
$t_{step}$ .....	Zeitschritt des Runge-Kutta Integrators
$T(m, V_0, E_{Start})$ .....	Transmission in Abhängigkeit von der Masse $m$ , der rf-Amplitude $V_0$ und der transversalen Startenergie $E_{Start}$
$T(r_{Start})$ .....	Transferfunktion in Abhängigkeit von der Startposition $r_{Start}$
$U_i$ .....	Spannung an der Elektrode $i$ der elektrostatischen Transferlinse, mit $i$ gleich 1 bis 3
$U_0$ .....	Gleichspannungsanteil der an den rf-Multipol angelegten Spannung $\phi_0$
$V_A$ .....	Verhältnis der Spannung $U_2$ der Elektrode 2 zur Spannung $U_1$ der Elektrode 1
$V_B$ .....	Verhältnis der Spannung $U_3$ der Elektrode 3 zur Spannung $U_1$ der Elektrode 1
$V_{eff}(\vec{r})$ .....	effektives Potential
$V_{eff}(m, z)$	zusammengesetztes maximales effektives Potential
$V_{eff}^{max,1}$ .....	Grenzfall 1 für das zusammengesetzte maximale effektive Potential
$V_{eff}^{max,2}$ .....	Grenzfall 2 für das zusammengesetzte maximale effektive Potential

$v_{Ion}$ .....	Geschwindigkeit des Ions
$V_0$ .....	rf-Amplitude der an den rf-Multipol angelegten Spannung $\phi_0$
$\vec{v}_0$ .....	gesamte Startgeschwindigkeit bei rf-Multipol-Betrachtungen
$v_{rel}$ .....	Relativgeschwindigkeit zwischen Ion und Hintergrundgasteilchen
$\vec{v}_{Start}$ .....	transversale Startgeschwindigkeit bei rf-Multipol-Betrachtungen
$\omega_{u,n}$ .....	Säkularfrequenzen
$\xi$ .....	dimensionsloser (Zeit-)Parameter der Matthieuschen Differentialgleichung
$z$ .....	Ladungszahl des Ions
$z$ .....	axiale Raumkoordinate
$Z$ .....	Stoßfrequenz des Ion
$z_I$ .....	z-Koordinate der Bildebene
$z_O$ .....	z-Koordinate der Objektebene



# Literaturverzeichnis

- [AD02] A. D. Appelhans und D. A. Dahl: *Measurement of external ion injection and trapping efficiency in the ion trap mass spectrometer and comparison with a predictive model*. International Journal of Mass Spectrometry, 216:269–284, 2002. 48
- [AD05] Anthony D. Appelhans und David A. Dahl: *SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure*. International Journal of Mass Spectrometry, 244(1):1–14, June 2005. 49
- [BBM<sup>+</sup>98] Robert M. Braun, Paul Blenkinsopp, Steve J. Mullock, Clive Corlett, Kenneth F. Willey, John C. Vickerman und Nicholas Winograd: *Performance characteristics of a chemical imaging Time-of-Flight mass spectrometer*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 12(18):1246–1252, September 1998. 5
- [Bru] Bruker Daltonik: *User Manual Volume 1 Theory*. 9, 11
- [BRW87] A. Benninghoven, F. G. Rüdener und H. W. Werner: *Secondary ion mass spectrometry: Basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*. John Wiley and Sons, 1987. 1, 3, 4, 21
- [CBP<sup>+</sup>97] Thomas L. Colliver, Christopher L. Brummel, Michael L. Pacholski, Franklin D. Swanek, Andrew G. Ewing und Nicholas Winograd: *Atomic and molecular imaging at single-cell level with TOF-SIMS*. Analytical Chemistry, 69(13):2225–2231, July 1997. 3
- [CSM00] Subash Chandra, Duane R. Smith und George H. Morrison: *Subcellular imaging by dynamic SIMS ion microscopy*. Analytical Chemistry, 72(3):104A–114A, February 2000. 3
- [Dah00] David A. Dahl: *SIMION for the personal computer in reflection*. International Journal of Mass Spectrometry, 200:3–25, 2000. 81, 82
- [Daw76] Peter H. Dawson: *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. Elsevier, 1976. 4, 32

- [DB96] A. Delcorte und P. Bertrand: *Kinetic energy distributions of secondary molecular ions from thin organic films under ion bombardment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 115(1-4):246–250, July 1996. [21](#)
- [Deh67] H.G. Dehmelt: *Radiofrequency spectroscopy of stored ion I: storage*. In: D.R. Bates und I. Esterman (Herausgeber): *Advances in atomic and molecular physics*, Band 3, Seiten 53–72. Academic Press, 1967. [10](#), [31](#), [33](#), [80](#)
- [DF92] D. J. Douglas und J. B. French: *Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles*. Journal of the American Society of Mass Spectrometry, 3:398–408, 1992. [31](#), [47](#)
- [DFM05] Donald J. Douglas, Aaron J. Frank und Dunmin Mao: *Linear ion traps in mass spectrometry*. Mass Spectrometry Reviews, 24(1):1–29, January/February 2005. [31](#)
- [DS01] Jacques Dubochet und Henning Stahlberg: *Electron cryomicroscopy*. Encyclopedia of Life Sciences, 2001. [1](#)
- [DSK02] Li Ding, Michael Sudakov und Sumio Kumashiro: *A simulation study of the digital ion trap mass spectrometer*. International Journal of Mass Spectrometry, 221(2):117–138, November 2002. [48](#), [49](#)
- [Fen03] John B. Fenn: *Electrospray wings for molecular elephants (Nobel Lecture)*. Angewandte Chemie International Edition, 42(33):3871 – 3894, August 2003. [8](#)
- [Fis59] E. Fischer: *Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld*. Zeitschrift für Physik, 156(1):1–26, März 1959. [9](#), [10](#)
- [Ger92] Dieter Gerlich: *Inhomogeneous electrical radio frequency fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions*. In: Cheuk Yiu Ng und Michael Baer (Herausgeber): *State-Selected and State-to-State Ion-Molecules Reaction Dynamics, Part I: Experiment*, Band LXXXII der Reihe *Advances in Chemical Physics*, Seiten 1–176. J. Wiley and Sons, 1992. [31](#), [33](#), [34](#), [35](#), [36](#), [44](#)
- [HL97] L. He und D. M. Lubman: *Simulation of external ion injection, cooling and extraction processes with SIMION 6.0 for the ion trap / reflectron time-of-flight mass spectrometer*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 11:1467–1477, 1997. [48](#), [50](#)

- [HMBdSS<sup>+</sup>99] S. Henry, I. Martel-Bravo, M. de Saint Simon, M. Jacotin, J.F. Kepinski und D. Lunney: *Beam Cooling using a gas-filled rfq ion guide*. In: Daniel H.E. Dubin und Dieter Schneider (Herausgeber): *Trapped Charged Particles and Fundamental Physics*, Seiten 120–124. The American Institute of Physics, 1999. 49
- [HS86a] Conny Hägg und Imre Szabo: *New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. II. Stability of ion motion in a two-dimensional hexapole field*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 73(3):237–275, November 1986. 32
- [HS86b] Conny Hägg und Imre Szabo: *New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. III. Stability of ion motion in a two-dimensional octopole field*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 73(3):277–294, November 1986. 32, 44
- [HS86c] Conny Hägg und Imre Szabo: *New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. IV. Computer simulations of the transport of an ion beam through an ideal quadrupole, hexapole, and octopole operating in the rf-only mode*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 73(3):295–312, November 1986. 32
- [KBH85] Michael Karas, Doris Bachmann und Franz Hillenkamp: *Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules*. Analytical Chemistry, 57(14):2935–2939, December 1985. 1
- [Kni83] R. D. Knight: *The general form of the quadrupole ion trap potential*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 51:127–131, 1983. 79
- [Kof95] Peter Kofel: *Injection of mass-selected ions in the rf-ion trap*. In: Raymond E. March und John F. J. Todd (Herausgeber): *Practical aspects of ion trap mass spectrometry: Volume II: ion trap instrumentation*, Modern Mass Spectrometry, Seiten 51–88. CRC Press, Inc, 1995. 21, 55
- [LD99] Chris M. Lock und Edward W. Dyer: *Simulation of ion trajectories through a high pressure radio frequency only quadrupole collision cell by SIMION 6.0*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 13(5):422–431, March 1999. 49
- [Len97] Bohumila Lencova: *Electrostatic Lenses*. In: John Orloff (Herausgeber): *Handbook of charged particle optics*. CRC Press Inc, 1997. 16

- [LH06] Stefan L. Luxembourg und Ron M. A. Heeren: *Fragmentation at and above surfaces in SIMS: effects of biomolecular yield enhancing surface modifications*. International Journal of Mass Spectrometry, 253(3):181–192, July 2006. 75
- [LV04] N. P. Lockyer und J. C. Vickerman: *Progress in cellular analysis using ToF-SIMS*. Applied Surface Science, 231-232:377–384, 2004. 3
- [Mar97] Raymond E. March: *An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, 32(4):351–369, April 1997. 9, 10, 11, 12
- [Mar00] Raymond E. March: *Quadrupole ion trap mass spectrometry: a view at the turn of the century*. International Journal of Mass Spectrometry, 200(1-3):285–312, December 2000. 12
- [MSM+96] J. M. McMahon, R. T. Short, C. A. McCandlish, J. T. Brenna und P. J. Todd: *Identification and mapping of phosphocholine in animal tissue by static secondary ion mass spectrometry and tandem mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 10:335–340, 1996. 5
- [MT95] Raymond E. March und John F. J. Todd: *Practical aspects of ion trap mass spectrometry, Vol.I-III*. CRC Press, 1995. 12, 79, 80
- [MT05] Raymond E. March und John F. J. Todd: *Quadrupole ion trap mass spectrometry*. John Wiley and Sons, 2005. 9, 12
- [OEW06] Sara G. Ostrowski, Andrew G. Ewing und Nicholas Winograd: *Single-cell level mass spectrometric imaging*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. 3
- [OSU03] Jon Orloff, Lynwood Swanson und Mark William Utlaut: *High resolution focused ion beams: FIB and its application*. Springer, 2003. 1, 8
- [Pau90] Wolfgang Paul: *Electromagnetic traps for charged and neutral particles (Nobel Lecture)*. Reviews of Modern Physics, 62(3):531–542, July 1990. 9
- [PW99] M. L. Pacholski und N. Winograd: *Imaging with mass spectrometry*. Chemical Reviews, 99(10):2977–3005, 1999. 1, 3, 5
- [PZ87] H. Plattner und H. P. Zingsheim: *Elektronenmikroskopische Methodik in der Zell- und Molekularbiologie*. Gustav-Fischer-Verlag, 1987. 1

- [Sci06] Scientific Instruments Services, Inc.: *SIMION Version 8.0 user manual*, November 2006. [81](#), [82](#)
- [SCJ<sup>+</sup>91] J. Schwieters, H. G. Cramer, U. Jürgens, E. Niehuis, J. Zehnpfenning und A. Benninghoven: *High mass resolution surface imaging with a time-of-flight secondary ion mass spectroscopy scanning microprobe*. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 9(6):2864–2871, Nov / Dec 1991. [7](#)
- [SK04] Mikhail Sudakov und Sumio Kumashiro: *The analysis of SIMION-7.0 errors in ion trap simulations*. In: Ilona Müllerova (Herausgeber): *9th Seminar on Recent Trends in Charged Particle Optics and Surface Physics Instrumentation*, Seiten 73–74, 2004. [82](#)
- [SKS<sup>+</sup>84] G. C. Stafford, Jr., P. E. Kelley, J. E. P. Syka, W. E. Reynolds und J. F. J. Todd: *Recent improvements in and analytical applications of advanced ion trap technology*. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 60(1):85–98, September 1984. [10](#)
- [SMD08] Omer Sise, David J. Manura und Mevlut Dogan: *Exploring focal and aberration properties of electrostatic lenses through computer simulation*. *European Journal of Physics*, 29(6):1165–1176, November 2008. [16](#)
- [Sod04] Rana N. S. Sodhi: *Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS): versatility in chemical and imaging surface analysis*. *The Analyst*, 129(6):483–, 2004. [5](#)
- [SSGLS01] Reiner Strick, Pamela L. Strissel, Konstantin Gavrilov und Riccardo Levi-Setti: *Cation-chromatin binding as shown by ion microscopy is essential for the structural integrity of chromosomes*. *The Journal of Cell Biology*, 155(6):899–910, December 2001. [3](#)
- [Sza86] Imre Szabo: *New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. I. Principle of operation and analytical theory of multipole devices with two-dimensional electric fields*. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 73(3):197–235, November 1986. [32](#)
- [Tan03] Koichi Tanaka: *The origin of macromolecule ionization by laser irradiation (Nobel Lecture)*. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(33):3860–3870, August 2003. [1](#)
- [TKN<sup>+</sup>06] David Touboul, Felix Kollmer, Ewald Niehuis, Alain Brunelle und Olivier Laprevote: *Improvement of biological Time-of-Flight secondary ion*

- mass spectrometry imaging with a bismut cluster ion source.* Journal of the American Society of Mass Spectrometry, 16(10):1608–1618, October 2006. 4, 5, 75
- [TSCC01] Peter J. Todd, T. Gregory Schaaff, Pierre Chaurand und Richard M. Caprioli: *Organic ion imaging of biological tissue with secondary ion mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization.* Journal of Mass Spectrometry, 36:355–369, 2001. 1
- [VJB88] A. Vertes, P. Juhasz und L. Balazs: *Non-linear optimization of cylindrical electrostatic lenses.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 84(3):255–269, July 1988. 16
- [Wal08] Paul Walther: *Biological low-voltage scanning electron microscopy*, Kapitel High resolution cryoscanning electron microscopy of biological samples. Springer, 2008. 1
- [Win03] Nicholas Winograd: *Prospects for imaging TOF-SIMS: from fundamentals to biotechnology.* Applied Surface Science, 203-204:13–19, January 2003. 3
- [Win05] Nicholas Winograd: *The magic of cluster SIMS.* Analytical Chemistry, 77(7):142A–149A, April 2005. 5, 7, 75
- [Wol93] H. Wollnik: *Time-of-Flight mass analyzers.* Mass Spectrometry Reviews, 12(2):89–114, March 1993. 5
- [WWL<sup>+</sup>03] D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Bienkinsopp, R. Hill und J. C. Vickerman: *A C60 primary ion beam system for time of flight secondary ion mass spectrometry: its development and secondary ion yield characteristics.* Analytical Chemistry, 75:1754–1764, April 2003. 4, 75
- [WZBW94] M. Wood, Y. Zhou, C. L. Brummel und N. Winograd: *Imaging with ion beams and laser postionization.* Analytical Chemistry, 68(15):2425–2432, August 1994. 5, 75
- [ZSSM07] T. J. M. Zouros, Omer Sise, F. M. Spiegelhalder und David J. Manura: *Investigation of the accuracy of ion optics simulations using Kepler orbits in a spherical capacitor.* International Journal of Mass Spectrometry, 261(2-3):115–133, March 2007. 82



# Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt all jenen, die mich auf vielfältige Weise unterstützt haben und damit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Meinem Doktorvater, Professor Dr. Erich Plies für die Vergabe dieser interessanten Arbeit, die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung und Unterstützung, die ich während meiner Dissertation erfahren durfte

Dr. Claus Burkhardt für die gute Zusammenarbeit und die experimentellen Möglichkeiten am NMI, zahlreiche Ratschläge und hilfreiche Diskussionen

Dr. Andreas Brekenfeld für wertvolle Anregungen und hilfreiche Diskussionen zur rf-Ionenfalle und zu rf-Ionenleitsystemen

Dipl.-Phys. Christoph Rochow und Dipl.-Phys. Karin Marianowski für die stets vorhandene Diskussions- und Hilfsbereitschaft, nicht nur zu teilchenoptischen Themen und für die gemeinsame wissenschaftliche und nicht-wissenschaftliche Zeit

Dr. Jan Bärtle und Dr. Michael Rauscher für die Unterstützung, die mir den Einstieg in die Arbeit erleichtert hat und auch später für das stets offene Ohr

Dipl.-Phys. Fabian Engeser, Dipl.-Phys. Waldemar Kaiser und Dipl.-Phys. Timm Ohnweiler vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und die abwechslungsreiche Zeit in der Arbeitsgruppe Plies

Dipl.-Ing. B. Degel, Dipl.-Ing. R. Schmid und Dipl.-Ing. W. Strohmaier vielen Dank für die Unterstützung in technischer und elektrischer Hinsicht

der E-Werkstatt sowie der mechanischen Werkstatt vielen Dank für die gute Zusammenarbeit bei der praktischen Umsetzung der Transferoptik

den Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik für die vielen offenen Türen auf sämtlichen Stockwerken und die stets gute Atmosphäre

den Firmen Carl Zeiss NTS GmbH und Bruker Daltonik GmbH für die gewährte finanzielle und materielle Unterstützung

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Tobias, die, alle auf ihre Weise und in Worte nicht zu fassen, durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben