

Christian Hopf

**Chemische Zerstäubung und ionenunterstütztes
Wachstum amorpher Kohlenwasserstoffschichten
– Experimente mit Teilchenstrahlen**

Chemical Sputtering and Ion-enhanced Growth
of Amorphous Hydrocarbon Films
– a Particle-beam Experiment

Zusammenfassung

Die gleichzeitige Wechselwirkung thermischer Radikale und hyperthermischer Ionen mit amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H) wird in einem Experiment mit quantifizierten Teilchenstrahlen untersucht. Die resultierenden stationären Wachstums- bzw. Erosionsraten werden in situ mittels Ellipsometrie gemessen.

Chemische Zerstäubung von a-C:H, d. h. Erosion durch reaktive Ionen oder eine Kombination aus Ionen und reaktiven Neutralen, wird untersucht, indem eine a-C:H-Schicht bei 320 K gleichzeitig Strahlen von atomarem Wasserstoff und Argon- bzw. H_2^+ -Ionen im Energiebereich 20–800 eV ausgesetzt wird. Es werden Erosionsraten beobachtet, die deutlich über der Summe der Erosionsraten durch die einzelnen Teilchenstrahlen liegen. Als Erklärung wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Die Ionen brechen in der Schicht innerhalb ihrer Reichweite C–C-Bindungen, die durch den atomaren Wasserstoff abgesättigt werden. In der Folge bilden sich an und unter der Oberfläche flüchtige Kohlenwasserstoffe, die schließlich thermisch aus der Schicht diffundieren. Auf Basis dieses Mechanismus können die Energie- und Flußabhängigkeit der chemischen Zerstäubung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment modelliert werden. Ferner findet der vorgeschlagene Mechanismus Unterstützung durch einer Reihe von experimentellen Befunden in der Literatur.

Ist eine a-C:H-Oberfläche neben einem Methylstrahl zusätzlich Ionenbombardement ausgesetzt, so erwartet man eine Erhöhung des ansonsten sehr geringen Haftkoeffizienten von CH_3 ($\lesssim 10^{-4}$) um Größenordnungen aufgrund der Erzeugung freier Bindungen durch die Ionen. Im Experiment mit Strahlen von Methylradikalen und H_2^+ - bzw. He^+ -Ionen wird der Effekt explizit nachgewiesen. Die Energieabhängigkeit der Wachstumsrate läßt sich quantitativ durch ioneninduzierte Oberflächenaktivierung erklären. Die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Ionenflußdichte kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß die maximale Bedeckung der Oberfläche mit freien Bindungen durch deren spontane Rekombination begrenzt ist. Mithilfe der Abhängigkeit der Wachstumsrate im Dreistrahl experiment $\text{H}_2^+/\text{CH}_3/\text{H}$ von der Wasserstoffflußdichte wird gezeigt, daß das Netto-Wachstum im wesentlichen gegeben ist durch die Differenz zwischen ioneninduziertem Wachstum durch H_2^+/CH_3 und chemischer Zerstäubung durch H_2^+/H . Ferner wird der Einfluß des Ionenbombardements auf die Schichteigenschaften untersucht.

¹Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Januar 2003 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

Abstract

The simultaneous interaction of thermal radicals and hyperthermal ions with amorphous hydrocarbon films (a-C:H) is investigated in an experiment using quantified particle-beams. The resulting steady-state growth or erosion rates are measured in situ by ellipsometry.

Chemical sputtering of a-C:H, i. e. erosion due to reactive ions or a combination of ions and reactive neutrals, is investigated by exposing an a-C:H film at 320 K simultaneously to beams of atomic hydrogen and argon ions or H_2^+ ions in the energy range between 20 and 800 eV. The observed erosion rates largely exceed the sum of the erosion rates due to the individual beams. As explanation the following mechanism is proposed: Ions break C–C bonds in the film within their range. The broken bonds are passivated by the atomic hydrogen. As result, volatile hydrocarbons are formed at or below the surface which thermally diffuse out of the film. Based on this mechanism the flux and energy dependence can be modelled in good agreement with the data. Furthermore, the proposed mechanism is supported by a number of experimental results in the literature.

If an a-C:H surface is exposed to ion bombardment in addition to a methyl beam it is expected that the otherwise very low sticking probability of CH_3 ($\lesssim 10^{-4}$) is increased by orders of magnitude due to the ion-induced creation of dangling bonds. The effect is explicitly proven in an experiment with methyl radicals and H_2^+ or He^+ ions. The energy dependence of the growth rate can quantitatively be explained by ion-induced surface activation. The dependence of the growth rate on the ion flux density can be explained if it is assumed that the maximum dangling bond coverage of the surface is limited by spontaneous dangling bond recombination. In a three-beam experiment with $H_2^+/CH_3/H$ the dependence of the growth rate on the flux density of atomic hydrogen is studied. The observed net growth rate is given by the difference between the gross rate of ion-enhanced growth due to H_2^+/CH_3 and the rate of chemical sputtering due to H_2^+/H . Additionally, the influence of ion bombardment on film properties is investigated.

¹This report is identical with a thesis under the same title which was submitted to the University of Bayreuth in January 2003.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen: Struktur, Deposition und Erosion amorpher Kohlenwasserstoffschichten	4
1.1 Struktur und Stöchiometrie von a-C:H	4
1.2 Wechselwirkung von Neutralen mit a-C:H	5
1.2.1 Kohlenstofftragende Radikale	5
1.2.2 Atomarer Wasserstoff	6
1.2.3 Gleichzeitige Wechselwirkung von H und CH ₃	7
1.3 Wechselwirkung von Ionen mit a-C:H	8
1.3.1 Simulation der Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern	9
1.3.2 Implantation	11
1.3.3 Austreiben von Wasserstoff	11
1.3.4 Physikalische Zerstäubung	12
1.3.5 Chemische Zerstäubung	13
1.3.6 Oberflächenaktivierung	15
1.4 Fragen	16
2 Das Teilchenstrahlexperiment	18
2.1 Überblick	18
2.2 Probenpräparation	18
2.3 Probenhalter	19
2.4 Radikalteilchenquellen	20
2.4.1 Erzeugung von Radikalen	20
2.4.2 Quantifizierung der Radikalstrahlen	21
2.5 Ionenkanone	21
2.5.1 Aufbau	22
2.5.2 Charakterisierung	22
2.5.3 In situ Ionenstrahldiagnostik und Justage aller Quellen	24
2.5.4 Messung der Ionenstromdichte und ihres Fehlers	26

3 Ellipsometrie	28
3.1 Prinzip	28
3.2 Optische Modelle und Auswertung	29
3.2.1 Bestimmung von Wachstums- und Erosionsraten	30
3.2.2 Qualitative Modelle für transiente Phasen	34
4 Chemische Zerstäubung	36
4.1 Energieabhängigkeit	38
4.2 Flußabhängigkeit	40
4.2.1 Modell der Flußabhängigkeit	41
4.2.2 Anpassung des Modells an die Daten	42
4.2.3 Diskussion des Modells	45
4.3 Diskussion	46
4.3.1 Mechanismus der chemischen Zerstäubung	46
4.3.2 Unterstützende Befunde aus der Literatur	48
4.3.3 Modell der Energieabhängigkeit	50
4.3.4 Schwellenenergie	53
4.3.5 Abschließende Bemerkungen	53
Antwort auf Frage 1	55
5 Ionenunterstütztes Wachstum	56
5.1 Stationäre Wachstumsraten	58
5.1.1 Energieabhängigkeit	58
5.1.2 Flußabhängigkeit	61
5.2 Schichtmodifikation	66
5.2.1 Einfluß der Ionen auf die Schichteigenschaften	66
5.2.2 Transiente Phasen am Beginn der Experimente	68
5.3 Schlußfolgerungen für die plasmagestützte Deposition von a-C:H	75
5.3.1 Wachstumsraten	76
5.3.2 Schichtmodifikation	77
Antworten auf die Fragen 2, 3 und 4	78
Zusammenfassung	79
Anhang	82
A. Bayessche Datenanalyse	82
B. Raumladungsbegrenzung	85
C. Optisches Modell der Reflexion an einem Stapel homogener Schichten	86

Liste häufig benutzter Symbole

β	Oberflächen- Verlustwahrscheinlichkeit	\hat{n}	Komplexer Brechungsindex $\hat{n} = n - i\kappa$
c_H	Wasserstoffkonzentration (Wasserstoffgehalt) $n_H/(n_H + n_C)$	$p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}$, $p_{\text{add}}^{\text{H}}$	Chemisorptionswahrscheinlichkeit von CH_3 bzw. H an einer freien Bindung
d	Schichtdicke	$p_{\text{abs}}^{\text{H}}$	Wahrscheinlichkeit für die Abstraktion an der Oberfläche gebundenen Wasserstoffs durch einfallenden atomaren Wasserstoff
E_{dp}	Verlagerungsenergie	Ψ, Δ	Ellipsometrische Winkel
E_{sb}	Oberflächenbindungsenergie	R	Wasserstoff/Ionen-Verhältnis $R = j_H/j_{\text{Ion}}$
E_{th}	Schwellenenergie physikalischer bzw. chemischer Zerstäubung	ρ	Massendichte
Γ	Wachstumsrate in Kohlenstoffatomen pro Zeit und Fläche	S	$S = p_{\text{Freisetzung}}^{\text{H}}/p_{\text{Einbau}}^{\text{H}}$ (Modell der Flußabhängigkeit der chemischen Zerstäubung)
Γ^*	Schichtdickenänderung pro Zeit	s	Effektiver Haftkoeffizient
γ	Kinematischer Faktor $\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$	Θ_X	Bedeckung, Anteil an n_0 , der zur Fraktion X gehört
j	Flußdichte = Teilchen pro Zeit und Flächeneinheit auf der Probe	x	Tiefe unter der Oberfläche
κ	Extinktionskoeffizient	Y	Ausbeute, soweit nicht anders angegeben $Y = \Gamma/j_{\text{Ion}}$
M	Teilchenmasse	$y(x)$	Dichte der Ausbeute = $\frac{\text{Rate der Ereignisse in } [x, x + \Delta x]}{j_{\text{Ion}} \cdot \Delta x}$
n	Reeller Brechungsindex		
n_0	Flächendichte der Oberflächenplätze, wenn nicht anders angegeben gleich der Flächendichte der Kohlenstoffatome an der Oberfläche		
n_C	Volumendichte der Kohlenstoffatome		
n_H	Volumendichte der Wasserstoffatome		

Einleitung

Amorphe, wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:H) besitzen eine Reihe sehr vorteilhafter Eigenschaften, die zu zahlreichen industriellen Anwendungen geführt haben [LETTINGTON 1998, GRILL et al. 1998]. Sie sind chemisch inert und ihr Brechungsindex ist in einem weiten Bereich einstellbar ($n \sim 1,6-2,2$). Besonders interessant sind ihre große Härte (bis zu ~ 20 GPa), die bei geeigneten Depositionsbedingungen erreicht wird, und ihr geringer Reibungskoeffizient ($\mu \sim 0,01-0,15$). Entsprechend finden a-C:H-Schichten und andere Modifikationen amorpher Kohlenstoffschichten Anwendung z. B. als Verschleißschutzschichten in modernen Dieseleinspritzsystemen [GÅHLIN et al. 2001], als Korrosions- und Verschleißschutzschichten von Festplatten und Festplattenleseköpfen [ROBERTSON 2001] und als optische Antireflexschichten bzw. -vielschichtsysteme im Infraroten [MARTINU und POITRAS 2000]. Wegen ihrer gleichzeitig ausgezeichneten Biokompatibilität werden sie auch zur Beschichtung von Koronar-Stents verwendet [GUTENSOHN et al. 2000, SCHEERDER et al. 2000, SIGWART et al. 2001, BECK 2001], um die Gefahr von Restenosen zu verringern. Ferner gibt es Interesse an der Verwendung als Korrosions- und Verschleißschutzschicht für Gelenkimplantate [GRILL 1999].

Daneben findet man amorphe Kohlenwasserstoffschichten auch in Kernfusionsexperimenten. Dort bestehen heute wesentliche Teile der ersten Wand aus Kohlenstoffmaterialien, die hohen Flüssen an atomarem Wasserstoff, Ionen und energiereichen Umladungsneutralen ausgesetzt sind. In der Folge werden die Wände durch physikalische und chemische Mechanismen erodiert, und die Erosionsprodukte führen an anderer Stelle zum Wachstum amorpher Kohlenwasserstoffschichten [FEDERICI et al. 1998]. Dieser Vorgang stellt in zweierlei Hinsicht ein Problem dar; zum einen begrenzt die Erosion die Lebensdauer der Wandkomponenten, zum anderen würde in einem mit Deuterium und Tritium betriebenen Fusionsreaktor durch die deponierten Schichten ein stetig wachsendes Inventar an radioaktivem Tritium aufgebaut. [FEDERICI et al. 2001]

Typischerweise werden die Schichten aus Niedertemperaturplasmen mit Kohlenwasserstoffen als Quellgas abgeschieden. Für das Verfahren ist die Bezeichnung PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*) gebräuchlich. In den Plasmen einiger reaktiver Gase, z. B. Sauerstoff oder Wasserstoff, können die Schichten wieder erodiert werden. Dabei kann

die Erosion von a-C:H im Wasserstoffplasma als Modellsystem für die Erosion von Kohlenstoff in Fusionsexperimenten dienen [VIETZKE et al. 1987, VIETZKE et al. 1989].

Im Plasma wird durch Prozesse wie Ionisation, Dissoziation, Ionen-Molekül-Reaktionen etc. je nach Quellgas eine große Anzahl verschiedener Teilchenspezies erzeugt. Bei Messungen der Teilchenflüsse aus einem ECR¹-Methanplasma [PECHER 1997, PECHER und JACOB 1998, JACOB 1998] bei 1,5 Pa Entladungsdruck konnten Ionen mit einer Masse von bis zu ~ 200 amu entsprechend $C_{15}H_y^+$ und stabile Neutrale mit bis zu sieben Kohlenstoffatomen nachgewiesen werden. Durch Prozesse wie elektronenstoßinduzierte Dissoziation entsteht daraus ferner ein breites Spektrum kohlenstofftragender Radikale. Der Fluß an CH_3 -Radikalen als dominante Radikalspezies wurde ebenfalls gemessen und lag in der gleichen Größenordnung wie der Ionenfluß und je nach Entladungsdruck um ein bis drei Größenordnungen unter dem der stabilen Neutralen. Prinzipiell können alle kohlenstofftragenden reaktiven Teilchen – Ionen wie Radikale – zum Aufbau der Schicht beitragen. Den Ionen kommt aber besondere Bedeutung zu; sie werden in der Plasma-randschicht beschleunigt und treffen mit Energien zwischen einigen und einigen hundert Elektronvolt auf die wachsende Schicht. Der Einfluß der Ionen auf die Schichteigenschaften [EHRHARDT et al. 1992] wird bei der Plasmadeposition häufig ausgenutzt; die Eigenschaft großer Härte wird üblicherweise durch Anlegen einer Substratvorspannung von einigen 100 V erreicht [ANGUS und HAYMAN 1988].

Die rein kinematische Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern ist sowohl experimentell als auch theoretisch gut untersucht. Darauf basierend lassen sich auch erfolgreiche Depositions- und Erosionsmodelle entwickeln, sofern im betrachteten System die kinematischen Effekte dominieren. Beispiele sind die Ionenstrahldeposition tetraedrischer amorpher Kohlenstoffschichten [DAVIS et al. 1998] sowie die physikalische Zerstäubung [BEHRISCH 1981, ECKSTEIN 1991]. Deutlich weniger ist bekannt über die Auswirkungen des Ionenbombardements in chemisch reaktiven Systemen. Beim Auftreffen auf die Schicht können Ionen lokal die Aktivierungsenergie für chemische Reaktionen zur Verfügung stellen, die ansonsten wegen der zu niedrigen Substrattemperatur nicht ablaufen würden. Hierin besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen PECVD und CVD (*chemical vapour deposition*). Falls die Ionen langlebige Defekte (z. B. freie Bindungen) schaffen, müssen die Bereitstellung der Aktivierungsenergie und die chemische Reaktion zeitlich nicht koinzidieren.

Ein solcher Effekt wird bei der PECVD von a-C:H erwartet: Durch die Schaffung freier Bindungen an der Schichtoberfläche durch Ionenbeschuß sollte die Chemisorptionswahrscheinlichkeit von Radikalen aus dem Plasma deutlich erhöht werden. Dieses *ionengestützte Wachstum* wird zwar in einigen Wachstumsmodellen in der Literatur postuliert

¹ECR = electron-cyclotron-resonance

(z. B. [MÖLLER et al. 1995]) und wurde u. a. bei der Plasmaabscheidung von Fluorkohlenwasserstoffen indirekt beobachtet [D'AGOSTINO 1990], ein direkter Nachweis fehlt jedoch bislang. Er soll in dieser Arbeit für die Abscheidung von a-C:H erbracht werden.

Ein Zusammenwirken kinematischer und chemischer Effekte tritt auch bei der Erosion von Kohlenstoffmaterialien durch Wasserstoffionen bzw. durch gleichzeitiges Angebot von Ionen und atomarem Wasserstoff auf; aus der Literatur (z. B. [ROTH und GARCÍA-ROSALES 1996]) ist bekannt, daß in dieser Situation Erosion auch unter der Schwellenenergie physikalischer Zerstäubung auftritt und bei Temperaturen, bei denen die chemische Erosion durch atomaren Wasserstoff allein vernachlässigbar ist. Für diese Art der Erosion hat sich der Begriff *chemische Zerstäubung* etabliert. Der zugrundeliegende Mechanismus ist jedoch nicht völlig geklärt. In dieser Arbeit sollen die chemische Erosion von a-C:H durch das Zusammenwirken von Ionen und thermischem atomarem Wasserstoff untersucht und die gängigen Modellvorstellungen auf ihre Plausibilität getestet werden.

Ein detailliertes Verständnis der genannten Wachstums- und Erosionsmechanismen ist sowohl zur gezielten Verbesserung der Eigenschaften von a-C:H für industrielle Anwendungen als auch zur Minimierung des Erosions-Redepositions-Problems der Fusionsforschung von großer Bedeutung. Die Verwendung von Plasmen zur Untersuchung dieser Mechanismen führt jedoch zu erheblichen Schwierigkeiten: Erstens wechselwirkt gleichzeitig eine große Anzahl reaktiver Spezies mit der Schicht, was die Isolierung eines einzelnen Mechanismus schwierig macht. Zweitens ist die quantitative Bestimmung der Teilchenflüsse – insbesondere derjenigen der nichtstabilen, neutralen Spezies – schwierig und äußerst aufwendig; sie ist jedoch Voraussetzung für die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten bzw. Reaktionswahrscheinlichkeiten. Drittens sind die Teilchenflüsse nicht durch externe Plasmaparameter einzeln variierbar, was eine wesentliche experimentelle Vorbedingung für das systematische Studium der Reaktionsmechanismen darstellt. Einen Ausweg bietet die Verwendung quantifizierter Teilchenstrahlen anstelle eines Plasmas [GRAY et al. 1993, SCHWARZ-SELINGER et al. 2003]. Die dazu aus praktischen experimentellen Gründen nötige Beschränkung auf wenige Teilchenspezies stellt sicherlich eine grobe Vereinfachung gegenüber einem Plasma dar, andererseits ermöglicht aber gerade sie, ein tieferes Verständnis heterogener Reaktionen der Plasma-Oberflächen-Wechselwirkung zu erlangen. In dieser Arbeit werden Teilchenstrahlen von atomarem Wasserstoff, Methylradikalen und Ionen verwendet. Als bezüglich der Schichtdicke und der optischen Parameter sehr empfindliche Diagnostik wird Ellipsometrie eingesetzt, um in situ Wachstums- und Erosionsraten zu messen und über den Brechungsindex Veränderungen der Schichteigenschaften zu verfolgen.

1 Grundlagen: Struktur, Deposition und Erosion amorpher Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H)

Dieses einführende Kapitel widmet sich der Struktur von a-C:H-Schichten sowie der Rolle der am plasmagestützten Depositions- bzw. Erosionsprozeß beteiligten Teilchenspezies – des atomaren Wasserstoffs, kohlenstofftragender Radikale und Ionen. Ferner werden die Fragestellungen formuliert, die in der vorliegenden Arbeit bearbeitet werden.

1.1 Struktur und Stöchiometrie von a-C:H

Amorphe Kohlen(wasser)stoffschichten bezeichnen als Sammelbegriff ein weites Feld unterschiedlicher Materialien mit einem ebenso weiten Bereich an Eigenschaften. Die Gründe für die vielfältige Struktur sind die drei möglichen Hybridisierungszustände sp^3 , sp^2 und sp^1 der Kohlenstoffatome sowie der variable Wasserstoffgehalt der Schichten. Zur Klassifizierung der Schichten haben sich als günstige Parameter das Verhältnis sp^3/sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs und die Wasserstoffkonzentration¹ c_H herausgestellt [JACOB und MÖLLER 1993]. Speziell unterscheidet man a-C, ta-C (t = tetraedisch koordiniert), a-C:H und ta-C:H; ihre sp^3/sp^2 -Verhältnisse, Wasserstoffkonzentrationen, Dichte und Härte sind in Tabelle 1.1 zusammengestellt.

Die optischen und elektronischen Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten werden vom sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff bestimmt [ROBERTSON 1995, ROBERTSON 2002a, ROBERTSON 2002b]. Für die Härte der Schichten ist der Grad der Vernetzung der Kohlenstoffatome verantwortlich. Vor allem sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome tragen aufgrund ihrer starken, tetraedisch angeordneten σ -Bindungen zur Vernetzung bei. Bei den wasserstofffreien a-C- und ta-C-Schichten nimmt daher die Härte mit steigendem sp^3 -Gehalt zu. Im Gegensatz dazu sind in a-C:H an die meisten sp^3 -Kohlenstoffatome ein oder mehrere Wasserstoffatome gebunden, weshalb ein großer Teil der sp^3 -Bindungen nicht zur Vernetzung der Schicht beiträgt. Jacob und Möller [1993] zeigten anhand einer Vielzahl von

¹Hier und im folgenden $c_H = n_H/(n_H + n_C)$, worin n_H und n_C die Volumendichten der H- bzw. C-Atome sind.

	sp^3 [%]	c_H	Dichte [$g\ cm^{-3}$]	Härte [GPa]
a-C	< 5	0	2,2	3
ta-C	80–88	0	3,1	80
a-C:H	40–60	0,2–0,5*	0,8–2,4*	10–20
ta-C:H	70	0,3	2,4	50

Tabelle 1.1: Wesentliche Parameter von a-C, ta-C, a-C:H und ta-C:H (entnommen aus [ROBERTSON 2002a], lediglich die mit (*) markierten Werte stammen aus [SCHWARZ-SELINGER 2000])

Literaturdaten für plasmadeponierte a-C:H-Schichten, daß eine Korrelation zwischen Wasserstoffkonzentration und sp^3/sp^2 -Verhältnis existiert, die sich gut durch das Modell des vollständig bestimmten Netzwerks (random covalent network) [ANGUS und JANSEN 1988] beschreiben läßt. Mit sinkendem Wasserstoffgehalt sinkt danach auch der sp^3 -Gehalt. Daher sind a-C:H-Schichten mit hohem sp^3 -Gehalt von typischerweise $\sim 60\%$ wenig vernetzt und weich, während typische harte a-C:H-Schichten einen sp^3 -Gehalt von nur ca. 40% aufweisen. Schwarz-Selinger [2000] fand, daß auch der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient im Sichtbaren unabhängig vom verwendeten Quellgas stark mit dem Wasserstoffgehalt korreliert sind (siehe Abbildungen 3.3 und 3.4).

Häufig wird die Bezeichnung a-C:H für *harte* amorphe Kohlenwasserstoff-Schicht verwendet. Einige Autoren sind daher dazu übergegangen, die Bezeichnung C:H zu verwenden, wenn nicht explizit harte Schichten gemeint sind. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung a-C:H jedoch als Sammelbegriff für weiche wie harte Schichten gebraucht.

1.2 Wechselwirkung von Neutralen mit a-C:H

1.2.1 Kohlenstofftragende Radikale

Kohlenstofftragende Radikale tragen neben kohlenstofftragenden Ionen zur Schichtdeposition bei. So findet man Deposition weicher a-C:H-Schichten auch in Abwesenheit von Ionenbeschuß, beispielsweise in Fusionsexperimenten an Orten, an die aufgrund der Magnetfeldtopologie keine Ionen gelangen können [FEDERICI et al. 1998, VON KEUDELL et al. 1999]. Selbst harte Schichten können unter geeigneten Bedingungen ausschließlich durch Radikale deponiert werden [GIELEN et al. 1996b, GIELEN et al. 1996a].

Die Reaktivität von Radikalen auf Oberflächen wird häufig ausgedrückt durch den effektiven Haftkoeffizienten s , der die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß das Radikal bleibend an die Oberfläche gebunden wird². Diese Größe ist nicht einfach zu mes-

² s ist nicht gleich der mikroskopischen Chemisorptionswahrscheinlichkeit, da ein bereits chemisorbiertes Radikal durch einen weiteren Prozeß auch wieder erodiert werden kann.

sen. Daher wird häufig als obere Grenze für s die Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit $\beta = 1 - r$ bestimmt, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Teilchen nach einem Oberflächenstoß nicht als das ursprüngliche reaktive Teilchen von der Oberfläche reflektiert wird (Reflexionswahrscheinlichkeit r). Dies schließt auch Prozesse mit ein, bei denen das Radikal an der Oberfläche zu einer flüchtigen, nichtreaktiven Spezies reagiert.

Die Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit kann auf unterschiedliche Weise gemessen werden. Shiratani et al. [1997] und Perrin et al. [1998] bestimmten sie für CH_3 und C_2H_5 aus dem Abklingen des mittels zeitaufgelöster Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie gemessenen Flusses dieser Radikale nach Abschalten eines Methan RF-Plasmas. Eine andere verbreitete Technik besteht darin, die Schichtdickenverteilung in einer definierten Geometrie zu untersuchen, die dem Fluß von Teilchen aus dem Plasma ausgesetzt wird [DOUGHTY et al. 1990, YUUKI et al. 1989, MATSUDA et al. 1990, NURUDDIN et al. 1994]. Diese Schichtdickenverteilung (nicht die absolute Schichtdicke) hängt nur von der Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit ab. Die Messung von β für neutrale Teilchen aus ECR-Entladungen von verschiedenen Kohlenwasserstoffgasen [HOPF et al. 1999, HOPF et al. 2000] zeigte, daß die Reaktivitäten für verschiedene Spezies einen weiten Bereich von $\beta < 10^{-2}$ bis $\beta = 0,9$ einnehmen. Es konnte plausibel gezeigt werden, daß Radikale mit dreifachgebundenem Kohlenstoff (z. B. C_2H) auf a-C:H am reaktivsten sind, solche mit zweifachgebundenem Kohlenstoff eine mittlere Verlustwahrscheinlichkeit $\beta \sim 0,35$ besitzen und Radikale ohne Doppel- oder Dreifachbindungen nur sehr schwach reaktiv sind.

Eine definitionsgemäße, direkte Messung des effektiven Haftkoeffizienten s besteht darin, nach Angebot einer bekannten Fluenz der reaktiven Teilchen die Anzahl der in die Schicht eingebauten Kohlenstoffatome zu messen. Für CH_3 wurden solche Messungen von Schwarz-Selinger et al. [SCHWARZ-SELINGER 2000, VON KEUDELL et al. 2000a, VON KEUDELL et al. 2000b] durchgeführt. Als Methylquelle wurde die auch in dieser Arbeit verwendete und in Abschnitt 2.4 beschriebene Quelle benutzt. Die Wachstumsrate wurde mittels Ellipsometrie gemessen. Es ergab sich bei Raumtemperatur ein Haftkoeffizient von $s \sim 10^{-4}$.

1.2.2 Atomarer Wasserstoff

Die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten ist wohluntersucht [KÜPPERS 1995]. Horn et al. [1994] haben die elementaren Reaktionsschritte in einem Reaktionsschema („*Küppers-Modell*“) zusammengefaßt, das in Abb. 1.1 gezeigt ist. Zunächst chemisorbiert atomarer Wasserstoff an einer Doppelbindung (sp^2 unten) und anschließend ein zweiter am radikalischen Zwischenzustand sp^x . Am resul-

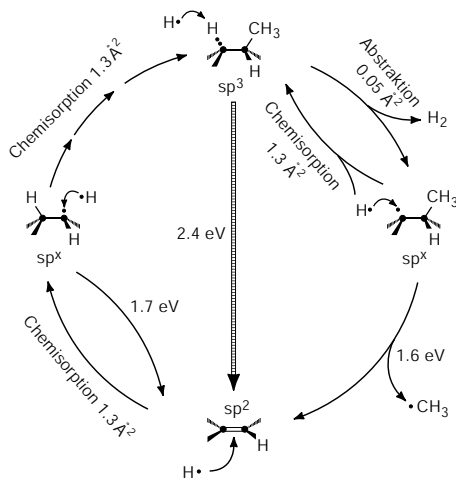


Abbildung 1.1: Reaktionsschema der chemischen Erosion von a-C:H durch atomaren Wasserstoff [HORN et al. 1994, KÜPPERS 1995]; angegeben sind bei den einzelnen Reaktionen jeweils Wirkungsquerschnitte bzw. Aktivierungsenergien. Erläuterungen siehe Text

tierenden sp^3 -Zustand wird gebundener Wasserstoff durch atomaren abstrahiert, und die entstehende freie Bindung kann unter Abspaltung einer benachbarten CH_3 -Gruppe relaxieren, was den eigentlichen Erosionsprozeß darstellt. Die Aktivierungsenergie von 1,6 eV führt dazu, daß die chemische Erosion erst bei Temperaturen oberhalb ca. 400 K wesentlich wird und bei Raumtemperatur nur sehr gering ist. Bei noch höheren Temperaturen verhindert die thermisch aktivierte Rückreaktion zur Chemisorption an einer Doppelbindung die Bildung des sp^3 -Zustandes, und über ca. 600 K kann die sp^3 -Phase ferner direkt in sp^2 -Gruppen zerfallen (Graphitisierung). Diese beiden Reaktionen führen zu einem Rückgang der chemischen Erosion mit steigender Temperatur. Die chemische Erosion durch atomaren Wasserstoff besitzt daher ein Maximum bei einer Temperatur $T_{\max} \sim 650$ K. Die Relaxation einer freien Bindung unter Abspaltung einer benachbarten CH_3 -Gruppe steht in Konkurrenz zur Chemisorption von Wasserstoff an der freien Bindung, was in den Zustand sp^3 zurückführt. Dies führt dazu, daß T_{\max} von der Wasserstoffflußdichte abhängt.

1.2.3 Gleichzeitige Wechselwirkung von H und CH_3

Wird eine a-C:H-Schicht zusätzlich zu einem Methylfluß einem Fluß an atomarem Wasserstoff ausgesetzt, so ändert sich die beobachtete Wachstumsrate drastisch. Schwarz-Selinger et al. [SCHWARZ-SELINGER 2000, VON KEUDELL et al. 2000a, VON KEUDELL et al. 2000b] haben solche Messungen mit gleichzeitigem Einsatz der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Quellen durchgeführt und fanden einen Haftkoeffizienten von $s \sim 10^{-2}$, also einen um zwei Größenordnungen höheren als für die Methylradikale allein.

Die Beobachtung läßt sich dadurch erklären, daß atomarer Wasserstoff durch die beiden in Abb. 1.1 oben rechts gezeigten Prozesse der Abstraktion von gebundenem Wasserstoff und der Chemisorption an freien Bindungen für eine Gleichgewichtskonzentration von

einigen Prozent an freien Bindungen sorgt. Diese stehen den Methylradikalen als Chemisorptionsplätze zur Verfügung.

Detailliert wurde das sog. *synergistische Wachstum* durch CH_3 und H am gleichen Experimentaufbau von Meier untersucht [MEIER 2002, MEIER und VON KEUDELL 2001]. Im Rahmen eines Ratengleichungsmodells gelang es, die Abhängigkeit der Rate von den Teilchenflüssen sowie die dynamischen Effekte korrekt zu beschreiben. Ein für die vorliegende Arbeit sehr wichtiger Parameter, der Chemisorptionsquerschnitt des Methylradikals an einer freien Bindung, wurde für 45° Einfallswinkel zu $\sigma_{\text{add}}^{\text{CH}_3} = 8,4 \text{ \AA}^2$ bestimmt. Die dazugehörige Wahrscheinlichkeit ist definiert durch $p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} = n_0 \sigma_{\text{add}}^{\text{CH}_3}$, worin n_0 die Flächendichte der Oberflächenplätze ist. Für die typische Kohlenstoffdichte weicher Schichten, wie sie durch kombiniertes CH_3/H -Angebot wachsen, von $n_{\text{C}} = 4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ erhält man $n_0 = n_{\text{C}}^{2/3} = 0,12 \text{ \AA}^{-2}$, und damit für die Wahrscheinlichkeit $p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} = 0,98$.

Die Experimente zum synergistischen Wachstum durch Methyl und atomaren Wasserstoff zeigen, daß der Haftkoeffizient keine Kenngröße allein der betrachteten Teilchenspezies ist, sondern von der Oberflächenbeschaffenheit und allen anderen gleichzeitig mit der Oberfläche wechselwirkenden Spezies abhängt.

1.3 Wechselwirkung von Ionen mit a-C:H

Im Niedertemperatur-Depositions- bzw. Erosionsplasma treffen Ionen durch ihre Beschleunigung in der Randschicht und durch eine evtl. zusätzlich am Substrat angelegte Vorspannung („Bias“) mit Energien von typischerweise einigen eV bis zu einigen 100 eV auf die a-C:H-Schicht. Ihre Energie ist dabei die wesentliche Eigenschaft, die sie von anderen Teilchenspezies unterscheidet. Die Ionen werden beim Auftreffen auf die Schicht üblicherweise sofort neutralisiert [HAGSTRUM 1954, HAGSTRUM 1956, HAGSTRUM 1961, HAGSTRUM et al. 1965]; ihre Ladung spielt für die weitere Wechselwirkung keine Rolle. Für Molekülionen wird üblicherweise angenommen, daß sie beim Auftreffen in ihre einzelnen Atome auseinanderbrechen, sofern ihre kinetische Energie deutlich größer als ihre Bindungsenergie ist (siehe z. B. [JACOB 1998, HAASZ et al. 1996]). Molekulardynamische Simulationen [WIJESUNDARA et al. 2000] zeigen beispielsweise, daß CH_3^+ bei 20 eV in etwa 50 % der Fälle beim Auftreffen intakt bleibt, während bei 50 eV bereits 93 % der Ionen fragmentieren. Die kinetische Energie der Ionen wird sich dabei – bis auf Abweichungen in der Größenordnung der Bindungsenergie – auf die Fragmente proportional zu den Massen verteilen.

Im genannten Energiebereich sind für Kohlenstoffionen elastische Stöße mit den Kernen der Schicht der wesentliche Energieverlustmechanismus, und auch für Wasserstoffionen spielt der elastische Energieverlust eine wesentliche Rolle [MÖLLER 1991a]. Durch diesen

sog. nuklearen Energieübertrag auf die Schichtatome lösen die Ionen eine Kollisionskaskade aus, in der die angestoßenen Atome ihrerseits durch weitere Stöße Energie auf andere Schichtatome übertragen. Es kommt zu einer Reihe verschiedener Prozesse, die im weiteren als *physikalisch* bezeichnet werden im Gegensatz zu Prozessen, in denen chemische Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen. Bezüglich der Bedeutung für das Wachstum bzw. die Erosion von a-C:H-Schichten kann man sie in fünf Kategorien unterteilen, denen sich die Abschnitte 1.3.2–1.3.6 widmen.

1.3.1 Simulation der Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern

Um die Wechselwirkung energiereicher Teilchen mit Festkörpern zu simulieren, sind grundsätzlich zwei Verfahren gebräuchlich. Molekulardynamische Simulationen (MD) lösen die klassischen Bewegungsgleichungen aller Atome im simulierten Volumen in kleinen Zeitschritten. Der kritische Punkt hierbei ist die Wahl der Wechselwirkungspotentiale zwischen den Atomen, die die Wechselwirkung zweier (siehe z. B. Ar–Si und Ar–F in [BARONE und GRAVES 1995]) oder mehrerer (z. B. [STILLINGER und WEBER 1989, BRENNER 1990]) benachbarter Atome berücksichtigen. MD-Rechnungen können detailliert einzelne Ereignisse simulieren, wie Bindungsbrüche und die Ausbildung neuer Bindungen (z. B. [SALONEN et al. 2001, BARONE und GRAVES 1995]). Aufgrund des erheblichen Rechenaufwandes sind jedoch die gesamte Zeitspanne, über die die Bewegung der Atome verfolgt wird, und die Anzahl der simulierten Atome begrenzt.

Um in wesentlich kürzeren Rechenzeiten gute statistische Aussagen über die Häufigkeit bestimmter Ereignisse zu erhalten, haben sich Monte-Carlo-Simulationen bewährt, die auf der Näherung binärer Stöße (BCA = *binary collision approximation*) beruhen, wie das im Rahmen dieser Arbeit häufig verwendete Programm TRIM.SP³. Hierbei werden konsekutiv elastische Stöße zwischen jeweils zwei Stoßpartnern betrachtet, für die asymptotische Trajektorien berechnet werden. Als zusätzlicher, kontinuierlicher Abbremsmechanismus wird der sog. elektronische oder inelastische Energieverlust berücksichtigt, der durch elektronische Anregung der Targetatome bzw. durch ihre Ionisation zustande kommt. Nach jedem Stoß werden die Distanz zum nächsten Stoß, der Stoßparameter für diesen sowie der azimutale Winkel zwischen den Stoßpartnern zufällig gewählt. Besteht das Target nicht nur aus einer Atomsorte, so wird der Stoßpartner mit einer Wahrscheinlichkeit entsprechend den Konzentrationen der einzelnen Konstituenten gewählt. Verfolgt werden das Projektil und sämtliche angestoßenen Atome, sofern ihre Energie größer als eine Mindestenergie ist. Die Rechnung wird sequentiell für typischerweise $\geq 10\,000$ Projektile durchgeführt. Die

³TRIM steht für „transport of ions in matter“, SP für „sputtering“. [ECKSTEIN 1991]

ioneninduzierte Änderung der Zusammensetzung des Targets wird nicht berücksichtigt. Details zu TRIM.SP findet man in [ECKSTEIN 1991].

In dieser Arbeit wird TRIM.SP verwendet, um Verlagerungs- und Zerstäubungsausbeuten zu berechnen. TRIM.SP zählt ein Atom als verlagert, wenn ihm eine Energie größer als seine Verlagerungsenergie E_{dp} übertragen wurde. Tritt ein Targetatom mit einer Energie größer als seine Oberflächenbindungsenergie E_{sb} über die Oberfläche nach außen, so wird es als zerstäubt gezählt. Eine für a-C:H-Schichten übliche Wahl [MÖLLER 1991b, MÖLLER 1993] ist $E_{dp}^H = 2,5 \text{ eV}$ für Wasserstoff, $E_{dp}^C = 25 \text{ eV}$ für Kohlenstoff und $E_{sb} = 4,5 \text{ eV}$ für beide. Der Wert für E_{dp}^C stammt aus Messungen an Graphit [KELLY 1981]. Als Wechselwirkungspotential wird in allen TRIM.SP-Rechnungen dieser Arbeit das „universell gemittelte Kr-C-Potential“ [WILSON et al. 1977] verwendet.

Eine vieldiskutierte Frage ist, bis zu welchen Mindestenergien die BCA anwendbar ist. Generell werden bei kleinen Energien Vielkörpereffekte wichtig [ROBINSON und TORRENS 1974], wenn die Abweichung der tatsächlichen Trajektorie von der asymptotischen vergleichbar mit dem Abstand der Atome im Target wird. Hinzu kommt, daß bei geringen Energien zunehmend auch quantenmechanische Effekte eine Rolle spielen [BOHR 1948, LEIBFRIED 1965]. Die Limitationen durch quantenmechanische und Vielkörpereffekte sind bei Eckstein [ECKSTEIN 1991] diskutiert. Er kommt zu dem Schluß, daß die BCA bis in den Bereich einiger Elektronenvolt gerechtfertigt ist. Ferner zeigen Vergleiche zwischen Zerstäubungsexperimenten und BCA-Simulationen (z. B. [ECKSTEIN und PHILIPPS 1996, ECKSTEIN et al. 1987, ECKSTEIN 1991, ECKSTEIN et al. 1993]), wofür in den Experimenten die angestoßenen Targetatome bis zur Oberflächenbindungsenergie im Bereich einiger eV verfolgt werden müssen, gute Übereinstimmung. Auch der Vergleich zwischen MD- und BCA-Rechnungen für Kupfer- und Gold-Selbstbestrahlung [HOU und PAN 1995] zeigt gute Übereinstimmung bis in den eV-Bereich. Zusammenfassend kann daraus geschlossen werden, daß die BCA bis hinunter zu einigen eV gute statistische Daten liefert [JACOB 1998].

Es ist wichtig hervorzuheben, daß TRIM.SP lediglich kinematische Prozesse simuliert; es kann daher – im Gegensatz zu MD-Simulationen – keine chemischen Reaktionen zwischen den Konstituenten des Targets oder zwischen Projektil und Target modellieren. Dennoch ist der Vergleich experimenteller Ergebnisse mit TRIM.SP-Rechnungen auch in chemisch reaktiven Systemen sehr wertvoll, da auf diese Weise die Bedeutung chemischer Reaktionen abgeschätzt werden kann.

	H	He	C	Ar
H	1	0,640	0,284	0,095
C	0,284	0,750	1	0,710

Tabelle 1.2: Kinematische Faktoren für Stöße von H-, He-, C- und Ar-Atomen mit H- bzw. C-Atomen

1.3.2 Implantation

Eine TRIM.SP-Rechnung für Kohlenstoffionen mit einer Energie von 200 eV, die unter senkrechtem Einfall auf eine a-C:H-Schicht mit einer Wasserstoffkonzentration von 0,3 geschossen werden, zeigt, daß die Ionen im Mittel ca. 1 nm und maximal ca. 3 nm weit unter der Oberfläche zur Ruhe kommen. Detailliertere Studien mit TRIM.SP [JACOB 1998, MÖLLER et al. 1995] zeigen außerdem, daß die Rückstreausbeute einfallender Wasserstoff- wie Kohlenstoffionen im gesamten untersuchten Energiebereich von 0–500 eV kleiner als $5 \cdot 10^{-3}$, also vernachlässigbar ist. Daraus folgt unmittelbar, daß der Kohlenstoff aus Ionen mit einer Wahrscheinlichkeit von nahezu eins in die Schicht eingebaut wird. Kohlenstofftragende Ionen tragen also zum Schichtwachstum bei.

1.3.3 Austreiben von Wasserstoff

Überträgt ein Ion bei einem Stoß genügend Energie auf ein Atom in der Schicht, so wird dieses *irreversibel* von seinem ursprünglichen Platz verlagert. Die dazu nötige Mindestenergie heißt *Verlagerungsenergie* (E_{dp}). Die Verlagerungsenergie für gebundenen Wasserstoff ist in a-C:H deutlich geringer als für Kohlenstoff; mit den in Abschnitt 1.3.1 genannten Werten ergibt sich für den Quotienten der Verlagerungsenergien $E_{dp}^C/E_{dp}^H = 10$.

Der in einem elastischen Stoß maximal übertragbare Anteil der Projektilenergie ist gegeben durch den kinematischen Faktor $\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$, worin M_1 und M_2 die Massen von Projektil und Target sind. In Tabelle 1.2 ist er aufgeführt für einige Kombinationen aus Projektil- und Targetatomen. Man sieht, daß für jedes der in der oberen Zeile angegebenen Projektile der Energieübertrag auf Kohlenstoff um weniger als einen Faktor zehn günstiger ist als auf Wasserstoff. Man erwartet daher anhand der Verlagerungsenergien, daß präferentiell Wasserstoff in der Schicht verlagert wird. Dieser rekombiniert lokal und diffundiert als molekularer Wasserstoff aus der Schicht [MÖLLER und SCHERZER 1987]. Ionenbeschuß reduziert daher die Wasserstoffkonzentration in der Schicht. Dies erklärt den experimentell gefundenen Zusammenhang, daß eine Erhöhung der Biasspannung bei der Deposition zu wasserstoffärmeren, härteren Schichten führt (siehe z. B. [DWORSCHAK et al. 1990]).

1.3.4 Physikalische Zerstäubung

Wird im Rahmen der Kollisionskaskade durch das abgelenkte einfallende Teilchen oder ein angestoßenes Schichtatom ein Oberflächenatom (oder oberflächennahes Atom) in einer Richtung angestoßen, die von der Oberfläche nach außen zeigt, so verläßt es bei ausreichender übertragener Energie die Schicht. Der Prozeß heißt (*physikalische*) *Zerstäubung* [BEHRISCH 1981]. Die Energiekomponente senkrecht zur Oberfläche, die übertragen werden muß, ist die Oberflächen-Bindungsenergie des Oberflächenatoms E_{sb} .

Der auf das Oberflächenatom übertragene Impuls muß eine Komponente besitzen, die von der Oberfläche nach außen zeigt; das einfallende Ion hingegen bewegt sich von außen auf die Oberfläche zu. Bei ungefähr senkrecht einfallenden Ionen verlaufen daher die allermeisten Zerstäubungsereignisse über einen oder mehrere Stöße in der Schicht [SIGMUND 1969]. Im Falle unendlich vieler Kleinwinkelstreuungprozesse des Ions an den Schichtatomen ist es – falls kein inelastischer Energieverlust auftritt – prinzipiell möglich, daß der Impuls des einfallenden Ions ohne Energieverlust umgekehrt wird. Dann wäre die Schwellenenergie für die physikalische Zerstäubung durch den kinematischen Faktor gegeben zu $E_{th} = E_{sb}/\gamma(M_1, M_2)$. Aufgrund der vielen Stöße, die nötig sind, um diesem Grenzfall nahe zu kommen, ist dieser Fall aber äußerst unwahrscheinlich. Hingegen ist der deutlich häufigere Fall, bei dem das einfallende Ion (sofern es leichter als zumindest eine Komponente der Schicht ist) an einem Schichtatom reflektiert wird und anschließend ein Oberflächenatom zerstäubt, energetisch ungünstiger. Stößt das einfallende Ion (Masse M_1) zentral mit einem Schichtatom (Masse M_2 , $M_2 > M_1$) und anschließend mit dem Oberflächenatom (ebenfalls Masse M_2), so ist zur Zerstäubung mindestens $E_{min} = E_{sb}/[\gamma(M_1, M_2)(1 - \gamma(M_1, M_2))]$ erforderlich.

Die Schwellenenergie läßt sich daher nicht aus einfachen analytischen Überlegungen ableiten. Sie ist experimentell als die Energie der einfallenden Teilchen definiert, von der an Zerstäubung gemessen werden kann. Bohdansky et al. [BOHDANSKY et al. 1980, BOHDANSKY et al. 1981] geben den empirischen Zusammenhang

$$E_{th} = \begin{cases} \frac{E_{sb}}{\gamma(M_1, M_2)(1 - \gamma(M_1, M_2))} & \text{für } \frac{M_1}{M_2} < 0,3, \\ 8E_{sb} \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{2/5} & \text{für } \frac{M_1}{M_2} > 0,3 \end{cases} \quad (1.1)$$

zwischen der Schwellenenergie und der Oberflächen-Bindungsenergie an, worin M_1 die Projektilmasse und M_2 die Masse der Targetatome ist. Eine analytische Beschreibung

der Energieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute, die empirisch durch Anpassung an eine Vielzahl experimenteller Daten gewonnen wurde, liefert die von García-Rosales et al. eingeführte *überarbeitete Bohdansky-Formel* [GARCÍA-ROSALES et al. 1994].

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die physikalische Zerstäubung gut untersucht und verstanden ist [BEHRISCH 1981]. Sie läßt sich mit Monte-Carlo-Simulationen auf Grundlage der Binärstoßnäherung gut beschreiben.

1.3.5 Chemische Zerstäubung

Die Ausbeute der Erosion von Graphit durch H^+ -Ionen ist deutlich höher als die der Erosion durch thermischen atomaren Wasserstoff [ROTH und BOHDANSKY 1987, BALDEN und ROTH 2000]. Bei hohen Energien ($\gtrsim 200$ eV) läßt sich dies durch physikalische Zerstäubung erklären. Aus der überarbeiteten Bohdansky-Formel erwartet man ein Maximum der Ausbeute bei ca. 500 eV, die gemessene Ausbeute bei Raumtemperatur beträgt ca. 10^{-2} . Die Erosionsausbeute bleibt jedoch bis zu den niedrigsten Energien, für die Messungen existieren (15 eV [BALDEN und ROTH 2000]), nahezu konstant. Weder physikalische Zerstäubung kann diesen Effekt erklären, insbesondere da erhebliche Erosion auch unterhalb der Schwellenenergie physikalischer Zerstäubung auftritt, noch der in Abschnitt 1.2.2 beschriebene chemische Erosionsmechanismus, da dieser bei Raumtemperatur sehr ineffektiv ist. Vergleichende Messungen mit H^+ und D^+ [ROTH und BOHDANSKY 1987, MECH 1998, BALDEN und ROTH 2000] zeigen einen deutlichen Isotopeneffekt; generell ist die Erosionsausbeute für Deuterium größer als für Protium. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß kinematische Effekte eine wesentliche Rolle spielen. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß hier offenbar gleichzeitig chemische und physikalische Prozesse involviert sind, wurde der Begriff *chemische Zerstäubung* eingeführt, ohne daß damit zunächst eine genaue Vorstellung über den zugrundeliegenden Mechanismus einhergeht. Häufig wird auch, wie für die Erosion durch thermische Wasserstoffatome, einfach der Begriff *chemische Erosion* verwendet, der aus Gründen der Klarheit in dieser Arbeit aber dem rein chemischen Fall vorbehalten sein soll.

In den Experimenten mit H^+ und D^+ wechselwirkt die einfallende Spezies sowohl chemisch als auch physikalisch. Zur Aufklärung des zugrundeliegenden Mechanismus ist es aber wünschenswert, zwischen beiden Effekten zu trennen. Diese Trennung wurde teilweise erreicht in Experimenten mit gleichzeitigem Beschuß der Kohlenstoffprobe mit Wasserstoffionen und thermischen Wasserstoffatomen, die bei erhöhten Temperaturen > 500 K durchgeführt wurden [HAASZ et al. 1984, DAVIS et al. 1988]. Es zeigte sich eine erhebliche Erhöhung der Ausbeute im Falle von Ionenbeschuß verglichen mit H allein, auch wenn der Ionenfluß nur ca. 10 % des H-Flusses betrug. Vietzke et al. [1982] verwendeten statt

Wasserstoffionen chemisch unreaktive Ar^+ -Ionen bei Energien von 500 eV und 5 keV in Kombination mit H. Sie maßen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer die Massen 15, 16 und 26 der erodierten Spezies und stellten auch bei Raumtemperatur eine erhebliche Zunahme der Signale um ca. eine Größenordnung im Fall von Ionenbeschuß fest.

In frühen Arbeiten (z. B. [HAASZ et al. 1984, HAASZ und DAVIS 1986]) wurde die chemische Zerstäubung im Sinne einer Ionenunterstützten chemischen Erosion erklärt: Die Ionen schaffen durch Verlagerungen und Bindungsbrüche reaktive Stellen im Graphit. An diesen kann der atomare Wasserstoff reagieren und bildet CH_3 -Gruppen. Im weiteren reagiert einfallendes H damit zu CH_4 , das spontan desorbiert. Im Lichte jüngerer Arbeiten zur chemischen Erosion [KÜPPERS 1995] mußte das Bild aber modifiziert werden; die Desorption von CH_3 (oder längerer Ketten) ist ein thermisch aktivierter Prozeß und wird nicht durch H ausgelöst, der die Methylgruppe zu Methan aufhydriert. Damit kann die Ionenunterstützte chemische Erosion die Ergebnisse bei Raumtemperatur nicht erklären.

Roth (und García-Rosales) [ROTH und GARCÍA-ROSALES 1996, ROTH 1999] haben versucht, die Erosionsausbeute durch Wasserstoffionen als Funktion der Energie und des Flusses der Ionen sowie der Substrattemperatur analytisch zu beschreiben. Die gesamte Ausbeute Y_{tot} setzt sich danach aus drei Komponenten zusammen: $Y_{\text{tot}} = Y_{\text{phys}} + Y_{\text{therm}}(1 + DY_{\text{dam}}) + Y_{\text{surf}}$. Darin ist Y_{phys} die physikalische Zerstäubung entsprechend der überarbeiteten Bohdansky-Formel. Der Term Y_{therm} ist die chemische Erosionsausbeute, die aus dem Modell von Küppers und Horn (vgl. Abschnitt 1.2.2) berechnet wird. Der Faktor $(1 + DY_{\text{dam}})$ beschreibt die Erhöhung der chemischen Ausbeute durch Ioneninduzierte Defekte im Graphit, die das Aufhydrieren durch H erleichtern. Der Term Y_{surf} schließlich beschreibt den Mechanismus, der verantwortlich ist, daß auch bei Raumtemperatur und Energien unter der Schwelle für physikalische Zerstäubung die Erosionsprodukte die Schicht verlassen können. Diesem Term liegt die Vorstellung zugrunde, daß durch die chemische Wechselwirkung des Wasserstoffs an der Oberfläche Kohlenwasserstoffgruppen gebildet werden (CH_3 und höhere), die aber mit ~ 1 eV nur sehr schwach gebunden sind. Sie werden durch die Ionen zerstäubt, und wegen der geringen Bindungsenergie funktioniert diese sog. *kinetische Kohlenwasserstoffemission* auch bei Ionenenergien E_0 unterhalb der Schwellenenergie für physikalische Zerstäubung von Graphit. Der Term wird daher analog zur physikalischen Zerstäubung durch $Y_{\text{surf}}(E_0) \propto Y_{\text{phys}}^*(E_0)/(1 + \exp(\frac{E_0 - 65 \text{ eV}}{40 \text{ eV}}))$ beschrieben, wobei der Term im Nenner den Prozeß auf Energien unter 65 eV limitiert. Y_{phys}^* ist wieder durch die überarbeitete Bohdansky-Formel gegeben, allerdings mit reduzierter Oberflächen-Bindungsenergie.⁴

⁴ Alternativ zum Modell von Roth und García-Rosales haben Mech et al. das Küppers-Modell selbstkonsistent um Ioneninduzierte Effekte erweitert und verfeinert [MECH et al. 1998]. Der Ioneninduzierte Effekt bei niedrigen Energien wird hier ebenfalls durch kinetische Kohlenwasserstoffemission beschrieben, der Wirkungsquerschnitt hierfür wird als Fitparameter des Modells verwendet.

Der Mechanismus der kinetischen Kohlenwasserstoffemission impliziert, daß es auch hier eine Schwellenenergie geben muß. Die niedrigsten Energien von 10 eV für Messungen der Erosionsprodukte [MECH et al. 1998] bzw. 15 eV für Gewichtsverlustmessungen [BALDEN und ROTH 2000], bis zu denen es Daten für H⁺- bzw. D⁺-Beschluß gibt, liegen jedoch oberhalb dieser Schwelle. Niedrigere Energien konnten aus apparativen Gründen wegen stark sinkender Stromdichten bisher nicht durchgeführt werden. Eine Extrapolation des Verlaufs der Energieabhängigkeit der Ausbeute hin zur Schwellenenergie ist ebenfalls nicht möglich, da die Ausbeute bei Raumtemperatur für H⁺ unterhalb 100 eV fast konstant ist und für D⁺ sogar ansteigt [BALDEN und ROTH 2000]. Eine plausible Erklärung hierfür ist, daß mit sinkender Energie zwar die Zerstäubung ineffektiver wird, jedoch gleichzeitig die Reichweite des Wasserstoffs im Graphit sinkt, womit mehr Wasserstoff direkt an der Oberfläche für chemische Reaktionen zur Verfügung steht. Experimente mit nichtreaktiven Ionen (Ar⁺, Ne⁺) sind in der Literatur aber nur bei Energien > 500 eV zu finden [VIETZKE et al. 1982, VIETZKE et al. 1984, VIETZKE 2001].

1.3.6 Oberflächenaktivierung

Wie in Abschnitt 1.2.1 geschildert, ist die Reaktivität kohlenstofftragender Radikale – ausgedrückt durch ihre Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit – sehr unterschiedlich. Ein hoher Wert von β bedeutet dabei nicht notwendigerweise auch einen großen effektiven Haftkoeffizienten, den Hauptbeitrag zu β könnte auch die Reaktion zu einer nichtreaktiven, flüchtigen Spezies an der Oberfläche liefern; dennoch läßt sich vermuten, daß in der Regel sehr reaktive Radikale auch mit einigermaßen hoher Wahrscheinlichkeit chemisorbieren. Diese These wird unterstützt durch die hohen Depositionsraten, die Gielen et al. [1996b] in ihrem expandierenden thermischen Bogenplasma beobachten. Dort stellt – in Abwesenheit energiereicher Ionen – C₂H den dominierenden Anteil am Fluß reaktiver Spezies zum Substrat. Im Gegensatz dazu besteht in typischen Methanplasmen der Fluß neutraler Radikale auf die Oberfläche zum größten Teil aus Methylradikalen und ist vergleichbar mit dem Ionenfluß [PECHER 1997, PECHER und JACOB 1998]. Da die Schichtoberfläche gleichzeitig atomarem Wasserstoff aus dem Plasma ausgesetzt ist, erwartet man, daß ihr effektiver Haftkoeffizient $\sim 10^{-2}$ beträgt (siehe Abschnitt 1.2.3). Ihr Anteil an der Depositionsrate sollte damit vergleichsweise gering sein.

Berücksichtigt man allerdings, daß die Oberfläche gleichzeitig auch Ionenbeschluß ausgesetzt ist, so kommt ein weiterer Aspekt hinzu: Ionen können beim Auftreffen auf die Schicht Atome an der Oberfläche verlagern, was meist eine freie Bindung an der Oberfläche hinterlassen wird. Es erscheint daher plausibel, anzunehmen, daß auf der somit aktivierten Oberfläche die Wahrscheinlichkeit für die Chemisorption ansonsten schwach reaktiver Ra-

dikale erhöht ist. Diese Annahme ist in einigen Wachstumsmodellen enthalten (siehe z. B. [MÖLLER et al. 1995]). Ferner wurde der Effekt indirekt beobachtet bei der Schichtabscheidung durch Tetramethylsilan (TMS) [FAVIA et al. 1992] und bei der Plasmaabscheidung von Fluorkohlenwasserstoffen [D'AGOSTINO 1990] in einer RF-Triodenentladung. Hierbei handelt es sich um eine RF-Parallelplatten-Entladung mit einer zusätzlichen, kleineren Elektrode, auf der sich das Substrat befindet. Wurde bei konstanter insgesamt eingekoppelter Leistung die über die dritte Elektrode eingekoppelte Leistung – und damit ihr Bias – erhöht, so stieg die Wachstumsrate an, bevor mit noch höherer Ionenenergie im Falle der TMS-Entladung die Wachstumsrate stark zu sinken begann; letzterer Effekt wird durch ioneninduzierte Erosion erklärt. Ein expliziter Nachweis der Erhöhung des Haftkoeffizienten von Radikalen durch Ionenbeschuß fehlt aber.

1.4 Fragen

In Abschnitt 1.3 wurde deutlich, daß es – trotz in vieler Hinsicht weitgediehenem Verständnis der Ionen–Festkörper-Wechselwirkung – eine Reihe unverstandener bzw. bislang nicht verifizierter Wechselwirkungsmechanismen von Ionen mit a-C:H-Schichten während des Wachstums und der Erosion gibt; dies gilt insbesondere, wenn Ionen gleichzeitig mit Neutralen auf die Schicht treffen.

Eine Schwellenenergie für die chemische Zerstäubung von Kohlenstoff ist bisher nicht bekannt. Ferner ist der Prozeß der kinetischen Kohlenwasserstoffemission nicht verifiziert.

Frage 1: Läßt sich durch die Messung der Energieabhängigkeit der chemischen Zerstäubung durch gleichzeitigen Beschuß einer a-C:H-Schicht⁵ mit Edelgasionen und atomarem Wasserstoff die Schwellenenergie oder die Oberflächenbindungsenergie bestimmen? Ist das Ergebnis mit dem Mechanismus der kinetischen Kohlenwasserstoffemission vereinbar?

Es gibt bisher keinen expliziten Nachweis der Erhöhung des Haftkoeffizienten von Radikalen durch Ionenbeschuß.

Frage 2: Existiert der Effekt der Erhöhung der Wachstumsrate durch Methylradikale bei gleichzeitigem Ionenbeschuß und läßt er sich durch die Schaffung freier Bindungen an der Oberfläche erklären?

⁵Die Oberfläche von Graphit wird strukturell durch Ionenbeschuß und Aufhydrieren durch Wasserstoff a-C:H-Schichten sehr ähnlich [VIETZKE et al. 1987, VIETZKE et al. 1989]. Daher kann a-C:H als Modellsystem für die Erosion von Graphit durch Wasserstoffionen bzw. Wasserstoffionen und atomarem Wasserstoff dienen.

Die beobachtete Wachstumsrate ist im allgemeinen das Resultat einer Konkurrenz zwischen Wachstum und Erosion.

Frage 3: Tritt chemische Zerstäubung im Depositionsplasma, in dem auch atomarer Wasserstoff vorhanden ist, als konkurrierender Prozeß zum Wachstum auf? Ist die resultierende Wachstumsrate eine lineare Superposition von ionenunterstütztem Wachstum und chemischer Zerstäubung?

Das Programm TRIM.SP simuliert lediglich binäre Stöße zwischen Projektil und Targetatomen bzw. zwei Targetatomen. Chemische Reaktionen werden nicht simuliert, jedoch können kinematische Prozesse Auslöser für chemische Reaktionen sein.

Frage 4: Läßt sich TRIM.SP im chemisch reaktiven System a-C:H anwenden, um auf der Basis simulierter Verlagerungsausbeuten den Wasserstoffhaushalt während des Schichtwachstums zu beschreiben?

2 Das Teilchenstrahlexperiment

In dieser Arbeit werden ioneninduzierte Prozesse untersucht, indem eine harte a-C:H Schicht quantifizierten Teilchenstrahlen von Methylradikalen, atomarem Wasserstoff und Ionen ausgesetzt wird. Im folgenden Kapitel werden der experimentelle Aufbau und die verwendeten Techniken vorgestellt.

2.1 Überblick

Abbildung 2.1 zeigt das Teilchenstrahlexperiment „Majestix“ im Überblick. Drei Teilchenstrahlen sind auf die in der Mitte der Hauptkammer befindliche Probe P2 ausgerichtet: Die beiden Radikalteilchenquellen (R1 und R2) unter 45° zur Probenoberfläche und die Ionenkanone (I1 bis I5) senkrecht zur Substratoberfläche. Der Basisdruck in der Hauptkammer beträgt weniger als 10^{-8} mbar. Bei Betrieb aller drei Quellen steigt der Druck auf ca. 10^{-5} mbar. Durch den Schieber V2 getrennt von der Hauptkammer befindet sich eine Präparationskammer, in der die Substratschichten deponiert werden (P1). Das in einem Rahmen befestigte Substrat kann mittels einer Transferstange im Vakuum von P1 nach P2 geschleust werden. In den folgenden Abschnitten werden alle genannten Komponenten detailliert vorgestellt.

Als in-situ Schichtdiagnostik wird Ellipsometrie verwendet; hierzu wird ein Laserstrahl an der Probenoberfläche unter einem Winkel von $\sim 75,8^\circ$ zur Oberflächennormalen reflektiert. Der Lasermeßfleck auf der Probe ist eine Ellipse mit einer langen Achse von wenigen Millimetern. Laser und Detektor befinden sich nicht in der in Abb. 2.1 gezeigten Ebene. Die Ellipsometrie wird erst in Kapitel 3 behandelt.

2.2 Probenpräparation

Siliziumwafer sind als Substratmaterial für Ellipsometrie in Reflexion gut geeignet, da sie sehr glatt und im Sichtbaren gut reflektierend sind. Ihre Leitfähigkeit ist ferner ausreichend, um Probenaufladung durch den Ionenstrahl zu vermeiden.

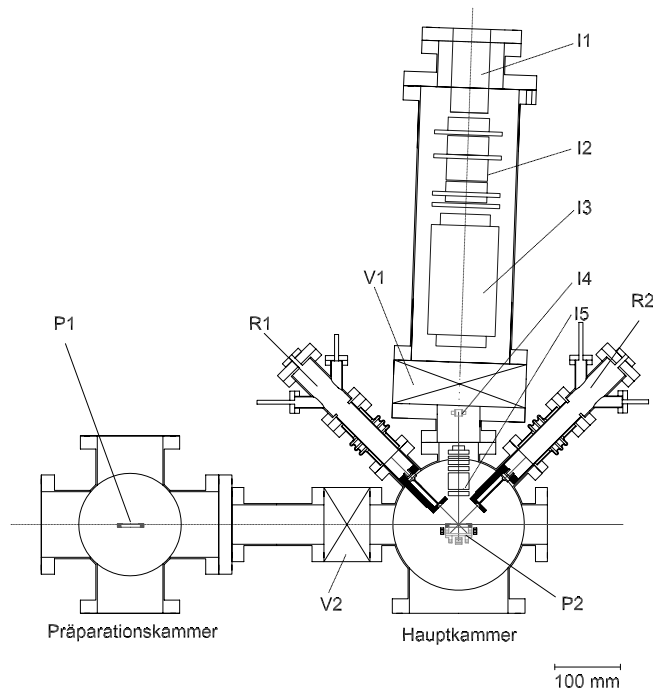


Abbildung 2.1: Überblick über das Teilchenstrahlexperiment Majestix. P1: Probenposition während der Präparation, P2: Probenposition während der Messung, R1: Methylquelle, R2: Wasserstoffquelle, I1: Ionenquelle, I2: Einzellinse, I3: Wienfilter, I4: Strahlableitung, I5: Abbremsoptik, V1, V2: Schieber

Im Experiment soll jedoch die Wechselwirkung der Teilchenstrahlen mit a-C:H, nicht mit Silizium untersucht werden. Im relevanten Energiebereich dringen die Ionen einige Nanometer bis einige zehn nm in a-C:H ein. Daher werden auf den Si-Substraten vor den Experimenten ca. 30 nm dicke a-C:H-Schichten deponiert.

Die Deposition erfolgt in der Präparationskammer mittels einer Methan-Radiofrequenzentladung bei 13,56 MHz und einem Druck von ca. 2 Pa. Der Probenhalter wird dabei als getriebene Elektrode verwendet. Die eingekoppelte Leistung wird so geregelt, daß am Substrat -300 V Biasspannung anliegen. Um das Vakuum nicht zu brechen, wird für folgende Experimente meist das gleiche Substrat wiederverwendet. Die alte Schicht wird dann vor der Deposition im Sauerstoffplasma entfernt.

2.3 Probenhalter

Das Siliziumsubstrat wird in einem Edelstahlrahmen befestigt, der durch eine Schwalbenschwanzführung in den Probenhalter geschoben werden kann. Der Probenhalter selbst ist an einem Manipulator befestigt, der Translationen in drei aufeinander senkrecht stehenden

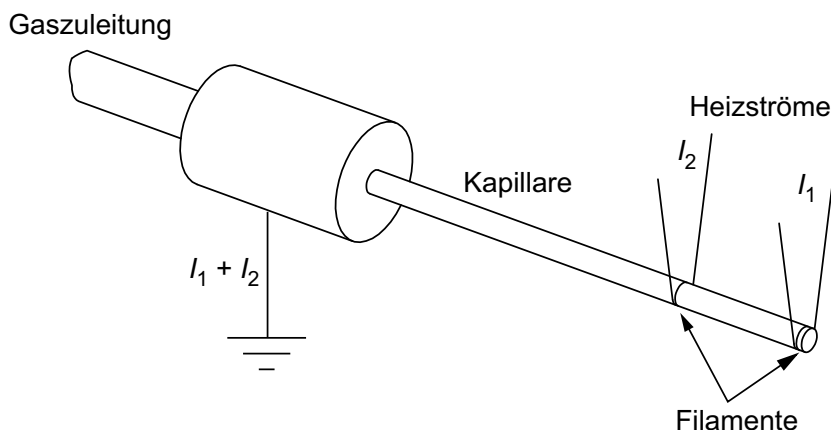


Abbildung 2.2: Schema der Radikalteilchenquellen

Richtungen erlaubt und ferner um die vertikale Achse rotiert werden kann. Zusätzlich kann der Probenhalter um eine horizontale Achse in der Probenebene verkippt werden.

Der Probenhalter besitzt hinter dem Siliziumsubstrat einen resistiven Heizer in Form eines geschlitzten Tantalblechs. Dahinter befindet sich erneut eine Siliziumscheibe, sodaß die Konfiguration insgesamt symmetrisch bezüglich der Ebene des Heizblechs wird. Auf diese hintere Siliziumscheibe ist ein Thermoelement geklebt. Aus der Symmetrie des Aufbaus folgt, daß die dort gemessene Temperatur gleich der auf der Probenvorderseite sein sollte. Der Heizer erlaubt, die Probe auf maximal 750 K aufzuheizen.

2.4 Radikalteilchenquellen

2.4.1 Erzeugung von Radikalen

Die beiden Quellen zur Erzeugung gerichteter Strahlen von atomarem Wasserstoff bzw. Methylradikalen sind dem Prinzip nach und konstruktiv identisch (Abb. 2.2). Sie wurden im Rahmen einer früheren Doktorarbeit entwickelt [SCHWARZ-SELINGER 2000]. Ein Ausgangsmolekül wird in einer resistiv geheizten Kapillare dissoziiert. Die Verwendung einer langen, dünnen Kapillare (Länge: 50 mm, Innendurchmesser 1 mm) bewirkt, daß die austretenden Teilchenstrahlen stark gerichtet sind [CLAUSING 1930, CLAUSING 1932, GOTTWALD 1973].

Im Falle der Erzeugung atomaren Wasserstoffs dient als Ausgangsmolekül H_2 , das bei einer Kapillarentemperatur von 2100 K zu etwa 30 % in $2H$ dissoziiert. Der Zufluß an molekularem Wasserstoff wird durch einen Massenflußregler geregelt und beträgt typischerweise 0,1 sccm. Zur Erzeugung von Methylradikalen wird Azomethan ($N_2(CH_3)_2$) bei 1150 K Kapillarentemperatur in N_2 und $2CH_3$ zerlegt. Azomethan liegt dazu zunächst in

Form eines stabil lagerbaren Azomethan-Kupferchlorid-Komplexes vor, aus dem bei etwa 320 K Azomethan freigesetzt wird. Der Azomethan-Kupferchlorid-Komplex wird hierzu in ein evakuierbares Töpfchen auf der Einlaßseite der Quelle gefüllt. Das Töpfchen ist elektrisch beheizt, und der Heizstrom wird auf konstanten Druck in der Gaszuführung zur Kapillare geregelt.

2.4.2 Quantifizierung der Radikalstrahlen

Im Rahmen ihrer Entwicklung wurden die Radikalteilchenquellen sowohl für atomaren Wasserstoff als auch für Methylradikale mittels massenspektrometrischer Methoden sorgfältig quantifiziert. Die Messungen sind ausführlich in [SCHWARZ-SELINGER 2000] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch ein einfacheres Verfahren gewählt, um den atomaren Wasserstofffluß und den Methylfluß am Meßfleck der Ellipsometrie für die aktuelle Geometrie der Quellenanordnung und den aktuellen Zustand der Quellen zu bestimmen.

Der H-Fluß wird mit der *Erosionsmethode* [SCHWARZ-SELINGER et al. 2000] gemessen. Dazu wird eine harte a-C:H Schicht bei 650 K, der Temperatur maximaler chemischer Erosion (siehe Abschnitt 1.2.2), durch den atomaren Wasserstoff aus der Quelle erodiert und die resultierende Erosionsrate mittels Ellipsometrie bestimmt. Mit der bekannten chemischen Erosionsausbeute $Y(650\text{ K}) \sim 0,02$ und der ebenfalls bekannten Kohlenstoffdichte der Schicht $n_C = 9,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ kann daraus der lokale atomare Wasserstofffluß berechnet werden. Die so erhaltenen Flüsse sind typischerweise $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Die Flußdichte an Methylradikalen wurde ausgehend vom bereits bekannten Wasserstofffluß aus der Rate des synergistischen Wachstums bei gleichzeitigem CH_3 - und H-Fluß auf die Probe bestimmt. Sowohl die Flußabhängigkeit dieser Wachstumsrate als auch ihre Temperaturabhängigkeit sind gut untersucht und mit einem quantitativen Modell beschrieben [MEIER 2002, MEIER und VON KEUDELL 2001]. Damit läßt sich aus der ellipsometrisch gemessenen Wachstumsrate die Flußdichte des Methyls bestimmen. Sie beträgt typischerweise $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2.5 Ionenkanone

Die typischen Ionenenergien in Niedertemperatur-Depositionsplasmen liegen zwischen einigen und einigen hundert Elektronvolt. Für das Teilchenstrahlexperiment ist daher eine Ionenkanone nötig, die Ionen mit schmaler Energieverteilung im genannten Energiebereich produzieren kann. Das in dieser Arbeit verwendete System ist eine kommerzielle Colutron G2-D Ionenkanone der Colutron Research Corporation, Boulder, Colorado [WÄHLIN 1964].

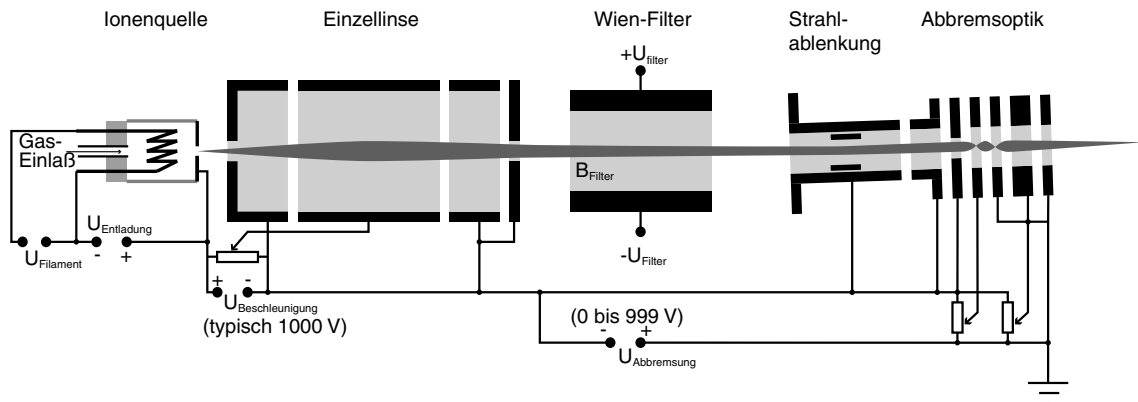


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Beschaltung der Ionenkanone

Sie ist mit einem Wienfilter zur Massenseparation und einer Abbremsoptik ausgestattet, die Energien bis hinunter zu ~ 1 eV ermöglicht.

2.5.1 Aufbau

Abbildung 2.3 zeigt schematisch den Aufbau der Ionenkanone. Die Ionen werden in einer durch ein heißes Filament unterstützten Gleichstromentladung erzeugt. Der Durchfluß an Gas durch die Ionenquelle wird durch einen Massenflußregler konstant gehalten. Die Konstanz des Gasflusses ist sehr kritisch für den stabilen Betrieb der Ionenkanone, da leichte Variationen des Entladungsdrucks große Veränderungen des Entladungsstroms und damit des aus der Quelle extrahierten Strahlstroms zur Folge haben können. Die Verwendung eines Feindosierventils erwies sich als nicht ausreichend. Die Ionen werden aus der Quelle mit einer Beschleunigungsspannung von typischerweise 1 kV extrahiert, durch eine Einzelinse fokussiert und anschließend in einem Wienfilter massenselektiert. Beim Durchlaufen der Abbremsoptik werden sie auf die gewünschte Energie abgebremst und abschließend fokussiert. Um zu verhindern, daß 1 keV Umladungsneutrale das Substrat erreichen, wird der Strahl vor dem Eintritt in die Abbremsoptik elektrostatisch um 2° abgelenkt.

2.5.2 Charakterisierung

Bevor die Ionenkanone an das Teilchenstrahlexperiment angebaut wurde, wurde sie in einem separaten Aufbau charakterisiert. Gesamtströme wurden mittels eines Faraday-Cups mit einem Durchmesser von 15 mm im Abstand von 30 mm zur Abbremsoptik gemessen. Zur Messung von Strahlprofilen und Energieverteilungen wurde ein Gegenfeldanalysator (GFA) verwendet. Er war auf einem Manipulator montiert, der Verfahren in beide Richtungen senkrecht zur Strahlachse erlaubte. Der GFA besteht aus einem geerdeten Gehäuse

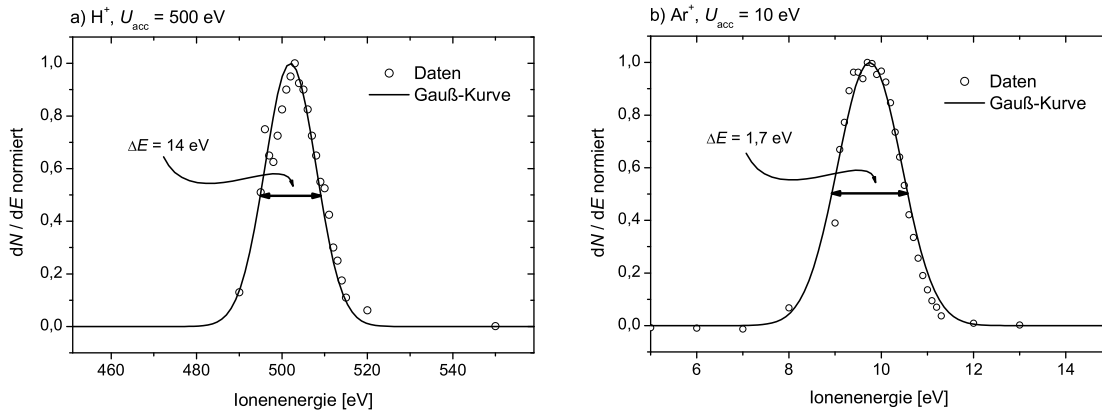


Abbildung 2.4: Energieverteilung eines 500 eV Wasserstoffionenstrahls (a) und eines 10 eV Argonionenstrahls (b)

mit einer Eintrittsöffnung von 1,5 mm Durchmesser und darin, von außen kontaktiert, zwei Gittern und einem Auffänger. Für die Messung der Energieverteilung der Ionen war das erste Gitter geerdet, an das zweite wurde die Bremsspannung U_r angelegt, und der Strom $I(U_r)$ auf den Auffänger wurde über ein Keithley 617 Elektrometer gemessen. Die Ionenenergieverteilung erhält man daraus mittels $dN/dE \propto -dI/dU_r$. Zur Messung von Strahlprofilen wurde der Strom auf beide Gitter und den Auffänger ohne Anlegen einer Bremsspannung gemessen.

Abbildung 2.4 zeigt die Energieverteilung eines nicht massenselektierten Wasserstoff-Ionenstrahls (H^+ , H_2^+ , H_3^+) bei $\sim 500 \text{ eV}$ (a) und eines Argonionenstrahls mit $\sim 10 \text{ eV}$ (b). Man sieht, daß die Halbwertsbreite bei 10 eV 1,7 eV beträgt und die Verteilung nahezu gaußförmig ist. Bei 500 eV steigt die Halbwertsbreite auf 14 eV an.

Abbildung 2.5 zeigt ein transversales Strahlprofil eines 10 eV Ar^+ -Ionenstrahls. Im Fall eines relativ gut fokussierten Strahls, wie dem abgebildeten, beträgt die Halbwertsbreite $\sim 3 \text{ mm}$ oder weniger.

Der maximal erreichbare Strom auf den Faraday-Cup als Funktion der Energie ist in Abb. 2.6 für einen Ne^+ -Strahl dargestellt. Bei Energien unter $\sim 50 \text{ eV}$ ist der Strahlstrom raumladungsbegrenzt: Die transversale Ausdehnung des Strahls wächst, und damit sinkt der Gesamtstrom auf die Querschnittsfläche des Faraday-Cups. Die gestrichelte Linie gibt das Raumladungslimit an, das für Ne^+ -Ionen und die experimentelle Geometrie berechnet wurde (Anhang B). Bei höheren Energien sättigt der Strahlstrom, und sein Wert hängt von den Entladungsparametern, dem primären Fokus und den Einstellungen des Wienfilters ab.

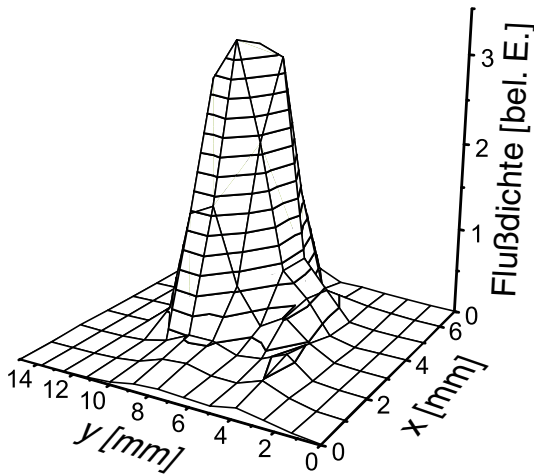


Abbildung 2.5: Strahlprofil eines 10 eV Ar⁺-Ionenstrahls, gemessen mit dem GFA ohne angelegte Bremsspannung

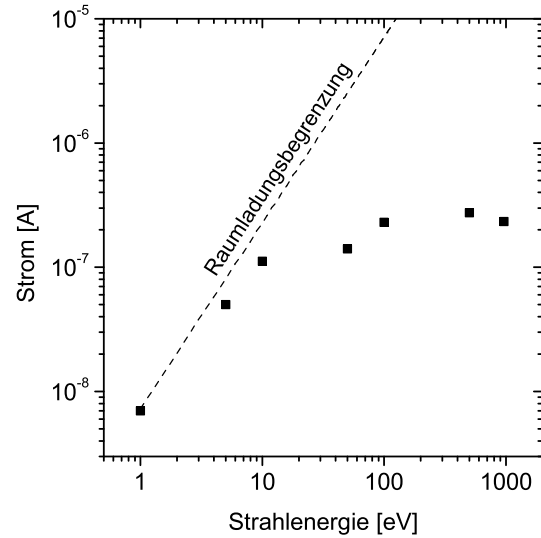


Abbildung 2.6: Energieabhängigkeit des maximalen Neonionenstroms; die gepunktete Linie zeigt das Raumladungslimit.

2.5.3 In situ Ionenstrahldiagnostik und Justage aller Quellen

Sowohl der Ionenstrahl als auch der Laserstrahl des Ellipsometers haben einen kleinen Durchmesser im Bereich weniger Millimeter. Ferner sind die Radikalteilchenstrahlen deutlich gerichtet, und das Maximum der Flußdichte wird auf der Strahlachse erreicht. Daher ist es entscheidend für die Experimente, daß alle Teilchenstrahlen und Diagnostiken in einem Punkt auf der Probe zusammentreffen. Im folgenden wird das Standardvorgehen für bestmögliche Justierung und die Messung der Ionenstromdichte beschrieben.

Zur visuellen Darstellung des Ionenstrahls dient ein Microchannelplate-Detektor. Die Stromdichten des Ionenstrahls von typischerweise $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und Energien unter 1 keV reichen nicht aus, um den Strahl mit einem einfachen Leuchtschirm ohne Verstärkung zu betrachten. Der Detektoraufbau besteht aus einem Microchannelplate (MCP) vom Chevron-Typ und einem Leuchtschirm. Der gesamte Detektor ist durch ein geerdetes Gehäuse geschirmt, am Strahleintritt befindet sich ein ebenfalls geerdetes Gitter. Der Strahlfleck wird während der Justage von der Rückseite (entgegen der Strahlrichtung) betrachtet. Die Ionenstromdichte wird mit dem oben beschriebenen GFA gemessen; in diesem Fall wird keine Bremsspannung angelegt und der gesamte Strom auf die beiden Gitter und den Auffänger gemessen. Unter der Annahme, daß sämtliche durch die Eintrittsöffnung tretenden Ladungen auf eines der Gitter oder den Auffänger treffen und die Verfälschung der Messung durch nicht aufgefangene Sekundärelektronen zu vernachlässigen ist, berechnet sich die mittlere Ionenflußdichte als der gemessene Strom dividiert durch die Fläche der

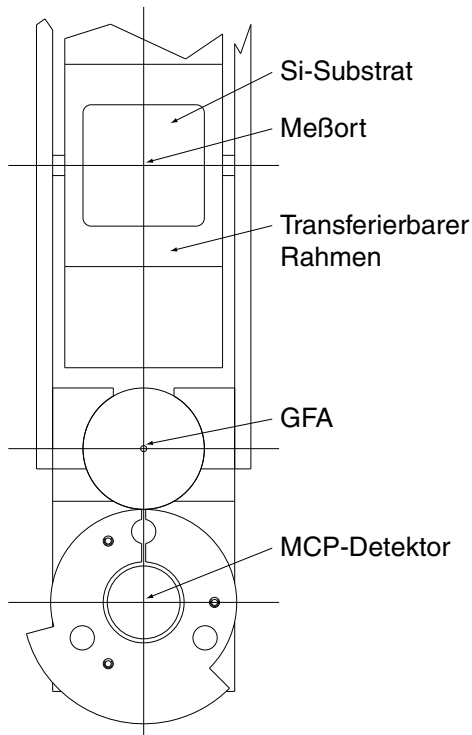


Abbildung 2.7: Vorderansicht des Probenhalters und der Strahldiagnostiken

Eintrittsöffnung und die Elementarladung. Beide Diagnostiken sind am Manipulator unterhalb des eigentlichen Probenhalters befestigt (siehe Abb. 2.7). Ihre Vorderseiten liegen in der Probenebene. Ist die maximal erreichbare Stromdichte nicht erforderlich, so wird der Strahl absichtlich defokussiert, um ein flacheres radiales Profil innerhalb des Ellipsometriemeßflecks zu erhalten.

Zur Justierung des Ellipsometrielasers wird der GFA an die Probenposition gebracht; dann markiert die Eintrittsöffnung des GFA den gewünschten Meßort. Da das von der Vorderseite des GFA-Gehäuses gestreute Laserlicht deutlich sichtbar ist, kann optimale Justierung dadurch erreicht werden, daß die Ausrichtung des Lasers solange verändert wird, bis sein Strahl in der Eintrittsöffnung verschwindet. Die beiden Radikalteilchenquellen werden in analoger Weise justiert: Mit einer hellen Halogenlampe wird der Innendurchmesser der Kapillare auf die Vorderseite des GFA abgebildet. Wiederum werden die Quellen so justiert, daß der Lichtfleck in der Eintrittsöffnung verschwindet. Die beschriebene Prozedur wird jedesmal wiederholt, wenn an einer der Quellen oder an der Befestigung des Ellipsometrielasers Arbeiten durchgeführt wurden, und ansonsten in regelmäßigen Abständen.

2.5.4 Messung der Ionenstromdichte und ihres Fehlers

Wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, ist die Ionenflußdichte an der Probenoberfläche ortsabhängig. Der Meßfleck des Ellipsometers ist aber nicht unendlich scharf und der kreisförmige Querschnitt des Laserstrahls wird durch den schrägen Einfall zu einer Ellipse mit einer langen Achse von etwa 3 mm elongiert. Somit wird über Signale bei unterschiedlichen Ionenflußdichten gemittelt.

Daneben kommt es zu einer zeitlichen Drift des Gesamtstroms während eines typischerweise einige Stunden bis deutlich über zehn Stunden dauernden Experiments. Das normierte Strahlprofil ändert sich dabei meist nur unwesentlich. Mögliche Ursachen für solche Driften sind Veränderungen des Gasdurchflusses am Massenflußregler infolge von Temperaturschwankungen im Labor, Dünnerwerden des Filaments der Ionenquelle durch Abdampfen von Wolfram, Änderung des Widerstandes zwischen Filament und Anode durch Bedampfen der Quarzwände der Ionenquelle etc.

Ist $F(\mathbf{r})$ die Intensität des Lasers am Ort \mathbf{r} auf der Probe und $j(\mathbf{r})$ die Ionenflußdichte am selben Ort, so ist durch

$$j_{\text{eff}} = \frac{\int F(\mathbf{r})j(\mathbf{r}) d^2r}{\int F(\mathbf{r}) d^2r} \quad (2.1)$$

eine effektive Ionenflußdichte definiert. Diese Definition ist sinnvoll, wenn die folgenden zwei Annahmen erfüllt sind: (i) Wird mit konstanter Laserintensität eine Ellipsometriemessung über einen Bereich leicht variierender Schichtdicke durchgeführt, so ist das Resultat näherungsweise gleich dem, das man an einer Schicht mit genau der mittleren Schichtdicke erhalten würde. Optische Modelle zeigen, daß diese Annahme abhängig von der absoluten Schichtdicke mehr oder weniger gut erfüllt ist. Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit ist sie näherungsweise erfüllt. (ii) Die beobachtete Änderung des Signals ist näherungsweise proportional zur Ionenflußdichte. Diese Annahme ist bei den Experimenten dieser Arbeit unterschiedlich gut erfüllt, wie die gemessenen Abhängigkeiten von der Ionenflußdichte zeigen werden.

Um j_{eff} mit Gl. (2.1) berechnen zu können, müssen sowohl die Intensitätsverteilung $F(\mathbf{r})$ als auch das Strahlprofil $j(\mathbf{r})$ jeweils mit einer Auflösung von $\sim 0,1$ mm bekannt sein. Das Profil des Ionenstrahls ändert sich mit jeder Veränderung der Einstellungen der Ionenkanone. Wegen des hohen Aufwandes ist es nicht durchführbar, das Ionenstrahlprofil vor jeder Messung mit hoher Auflösung zu bestimmen. Um im Rahmen der vorhandenen experimentellen Möglichkeiten mit vertretbarem Aufwand eine Abschätzung für die effektive Ionenflußdichte zu erhalten und die beiden genannten Hauptfehlerquellen quantitativ zu erfassen, wird die mittlere Ionenflußdichte durch die Eintrittsöffnung des GFA vor und nach jedem Experiment an drei Positionen gemessen: Im Mittelpunkt des elliptischen

Meßpunktes (j_m) und zu beiden Seiten auf der langen Achse im Abstand von $\sqrt{2}$ mm vom Mittelpunkt (j_l und j_r). Mit diesen drei Größen wird die effektive Flußdichte durch

$$\begin{aligned} j^{\text{eff}} &\sim j_l \frac{\int_l F(\mathbf{r}) d^2r}{\int_{l,m,r} F(\mathbf{r}) d^2r} + j_m \frac{\int_m F(\mathbf{r}) d^2r}{\int_{l,m,r} F(\mathbf{r}) d^2r} + j_r \frac{\int_r F(\mathbf{r}) d^2r}{\int_{l,m,r} F(\mathbf{r}) d^2r} \\ &= \alpha_l j_l + \alpha_m j_m + \alpha_r j_r, \end{aligned} \quad (2.2)$$

abgeschätzt, worin $\int_p \dots d^2r$ das Integral über die Eintrittsöffnung des GFA in der Position $p \in \{l, m, r\}$ bedeutet.

Nimmt man für den Laser des Ellipsometers eine Gaußsche Intensitätsverteilung an, so entspricht die beobachtete Größe des Laserspots etwa einer Breite $\sigma = 0,13$ mm. Dann können die Gewichte α_p einfach berechnet werden und man erhält $\alpha_l = \alpha_r \sim 0,1$ und $\alpha_m \sim 0,8$. Berücksichtigt man zusätzlich die zeitliche Drift, so ist

$$j_{\text{Ion}} = \frac{1}{2} \left(\underbrace{0,1j_l^i + 0,8j_m^i + 0,1j_r^i}_{\text{voher}} + \underbrace{0,1j_l^f + 0,8j_m^f + 0,1j_r^f}_{\text{nachher}} \right) \quad (2.3)$$

eine Abschätzung für die effektive Ionenflußdichte. Die Indizes i und f bezeichnen die vor bzw. nach dem Experiment gemessenen Größen. Als Fehler des Ionenstroms wird die Größe

$$\delta j_{\text{Ion}} = \frac{1}{2} \sqrt{0,1(j_l^i - j_m^i)^2 + 0,1(j_r^i - j_m^i)^2 + (j_m^i - j_m^f)^2} \quad (2.4)$$

angegeben, die in den ersten beiden Termen die Inhomogenität des Strahlprofils und im letzten Term die zeitliche Drift berücksichtigt. Da die Inhomogenität bereits durch die Berechnung einer mittleren Flußdichte in Gl. (2.3) berücksichtigt wurde, ist ihre Gewichtung geringer gewählt als die der Drift.

3 Ellipsometrie

Als Schichtdiagnostik wird in dieser Arbeit in-situ Echtzeitellipsometrie bei fester Wellenlänge verwendet. Sie erlaubt die präzise Bestimmung des komplexen Brechungsindex bei der verwendeten Wellenlänge sowie der Schichtdicke und daraus der Wachstumsrate.

3.1 Prinzip

Ellipsometrie bedeutet die Messung des Polarisationszustandes einer Lichtwelle. Im speziellen Sinne bezeichnet der Begriff ein Verfahren, bei dem man mittels der Änderung des Polarisationszustandes von Licht bei der Wechselwirkung mit einem optischen System die optischen Eigenschaften dieses Systems untersucht. Im Falle der (nichtspektroskopischen) Untersuchung dünner Schichten auf einem reflektierenden Substrat wird dazu monochromatisches, linear polarisiertes Licht unter einem Einfallswinkel $\theta > 0^\circ$ zur Oberflächennormalen an der Probe reflektiert und anschließend seine Polarisation gemessen.

Der komplexe Reflexionskoeffizient $r = e^{i\delta} E_0^{\text{aus}}/E_0^{\text{ein}}$ beschreibt das Verhältnis der Amplituden der ausfallenden zur einfallenden Welle und die Änderung δ der Phase. Im allgemeinen sind die Reflexionskoeffizienten für senkrecht (r_s) und parallel (r_p) zur Einfallsebene polarisiertes Licht unterschiedlich. Die Meßgröße der Ellipsometrie ist das Verhältnis

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad \Psi \in [0^\circ, 90^\circ], \quad \Delta \in [0^\circ, 360^\circ[, \quad (3.1)$$

das durch die *ellipsometrischen Winkel* Ψ und Δ ausgedrückt wird. Für eine ausführliche Darstellung des Themas Ellipsometrie sei auf die Literatur verwiesen [AZZAM und BASHARA 1977].

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten ellipsometrischen Aufbau dient als Lichtquelle ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm. Der Einfallswinkel beträgt $\theta \sim 75,8^\circ$ zur Oberflächennormalen. An dem hinter einem rotierenden Analysator befindlichen Detektor wird die Intensität des reflektierten Strahls – und durch Ausblenden des Laserstrahls das Untergrundsignal – als Funktion des Analysatorwinkels ω gemessen. Die winkelabhängige Intensität von Signal und Untergrund wird über m volle Umdrehungen des Analysators

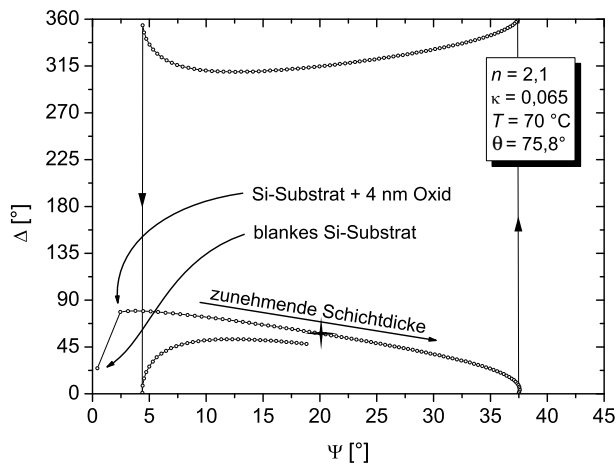


Abbildung 3.1: Berechnete Ψ - Δ -Kurve: Die Schichtdicke erhöht sich von Punkt zu Punkt um 1 nm. Das Kreuz gibt (Ψ, Δ) für die Standardschichtdicke 30 nm der Substratschichten an.

gemittelt, $I(\omega) = (1/m) \sum_{j=1}^m I_j(\omega)$. Bei allen Messungen dieser Arbeit ist $m = 80$ bzw. 160, was Meßzeiten pro Meßpunkt von 5,9 bzw. 11,8 s entspricht.

3.2 Optische Modelle und Auswertung

Um die Verbindung zwischen den ellipsometrischen Winkeln und den interessierenden Meßgrößen – Schichtdicke und komplexer Brechungsindex – herzustellen, ist ein optisches Modell der Schicht erforderlich. Reflexion und Transmission an der Grenzfläche zweier Medien werden beschrieben durch die Fresnelkoeffizienten, die vom Einfallswinkel und den komplexen Brechungsindizes $\hat{n} = n - i\kappa$ der beiden Medien abhängen. Berücksichtigt man Vielfachreflexionen und überlagert die ausfallenden Teilstrahlen kohärent, so lassen sich aus den einzelnen Fresnelkoeffizienten die Reflexionskoeffizienten für einen Stapel homogener Schichten und daraus die ellipsometrischen Winkel berechnen (siehe Anhang C). Abbildung 3.1 zeigt die für eine dünne Schicht auf einem Si-Substrat berechneten ellipsometrischen Winkel für Schichtdicken im Abstand von je einem Nanometer. Das Kreuz zeigt (Ψ, Δ) für die Standardschichtdicke der Substratschichten von 30 nm.

In dieser Arbeit werden mittels Ellipsometrie Schichtdickenänderungen vermessen, die teilweise weniger als eine Monolage betragen. Es ist nicht selbstverständlich und sogar unerwartet, daß in dieser Situation ein optisches Modell, das unendlich scharfe Grenzflächen und bzgl. der optischen Konstanten homogene Schichten annimmt, noch zu einer korrekten Beschreibung führt. Ellipsometrische Messungen an Adsorbaten mit Submonolagenbedeckung [BOOTSMA und MEYER 1969] zeigen aber, daß der Zusammenhang zwischen Bedeckung und ellipsometrischen Winkeln auf die beschriebene Weise tatsächlich gut wiedergegeben wird.

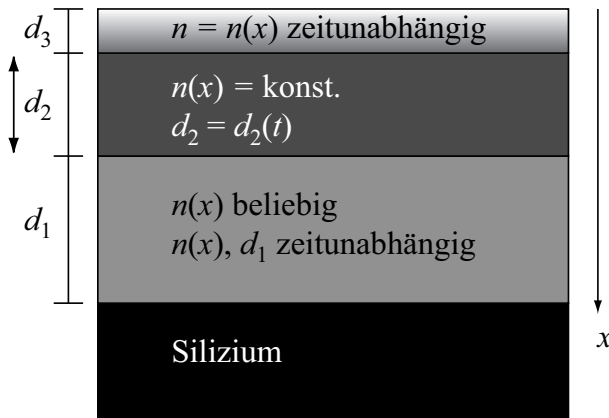


Abbildung 3.2: Zur Bestimmung von Wachstums- und Erosionsraten: Während des stationären Wachstums ist die Dicke d_2 des homogenen Volumens der neu wachsenden Schicht die einzige zeitabhängige Größe.

Hat man von einer homogenen Schicht der Dicke d nur einen Meßpunkt (Ψ, Δ) , so muß von den drei Größen d , n und κ mindestens eine bekannt sein, um die anderen beiden bestimmen zu können. Mißt man jedoch den Verlauf $(\Psi(t), \Delta(t))$, während dessen sich die Schichtdicke, aber nicht \hat{n} , ändert, so lassen sich alle drei Parameter durch Anpassen des Modells an die Meßdaten bestimmen.

3.2.1 Bestimmung von Wachstums- und Erosionsraten

Die eben beschriebene Situation findet man bei der Auswertung stationärer Phasen von Wachstums- und Erosionsexperimenten. Jedes Wachstum wird bei konstanten äußeren Bedingungen, d. h. vor allem bei konstanten Teilchenflüssen, einen stationären Zustand erreichen. Das Schichtsystem kann dann als Stapel aus drei Teilschichten beschrieben werden: (i) Eine unveränderliche Grundschicht; (ii) darüber eine homogene, wachsende Schicht; (iii) eine oberflächennahe Schicht mit einer Ausdehnung entsprechend der maximalen Ionenreichweite; letztere ist im allgemeinen inhomogen, besitzt also ein tiefenabhängiges, jedoch zeitunabhängiges $\hat{n}(x)$. Die Situation ist in Abb. 3.2 skizziert. Somit ist der einzige zeitabhängige Parameter die Dicke d_2 der homogenen Schicht. Entsprechend folgt die Ψ - Δ -Kurve einem Modell, bei dem nur d_2 verändert wird. Analoges gilt entsprechend für stationäre Erosionsphasen, in denen – statt eine homogene Schicht aufzubauen – die Grundschicht erodiert wird. Dann gilt $d_2 = 0$, und die einzige zeitabhängige Größe ist d_1 , falls die Grundschicht homogen ist. Bei den in dieser Arbeit vorab deponierten Schichten ist diese Voraussetzung erfüllt.

Wie oben beschrieben, erhält man die optischen Konstanten n und κ prinzipiell dadurch, daß man sie als Fitparameter für die Anpassung der Modellkurve an die Meßkurve verwendet. Dieses Vorgehen funktioniert sehr gut, wenn Schichtdicken im Bereich einiger 10 nm gewachsen bzw. erodiert werden. Sind die anzupassenden Kurvenabschnitte allerdings kürzer, so läßt sich mit verschiedenen Kombinationen von n und κ gleich

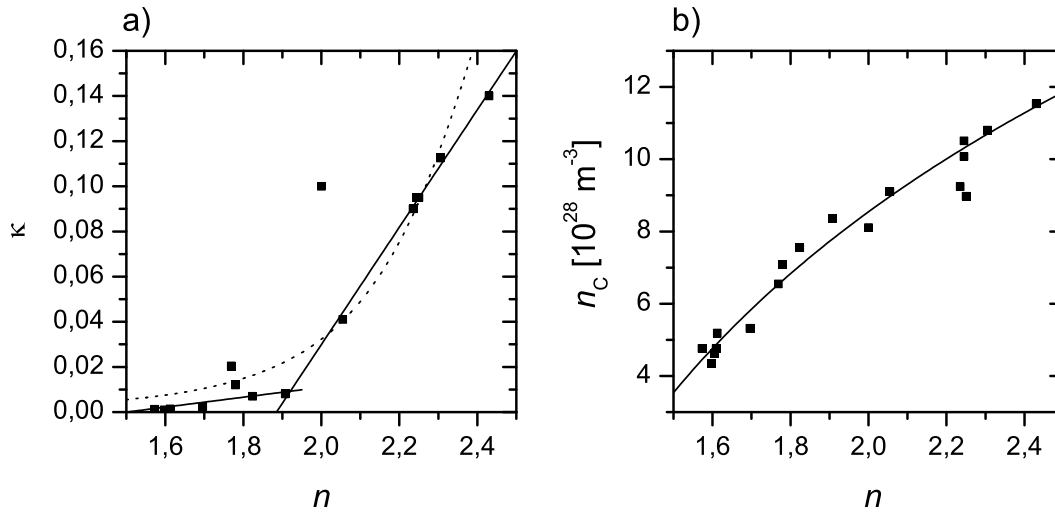


Abbildung 3.3: a) Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil des Brechungsindex plasma-deponierter a-C:H-Schichten; die gepunktete Linie ergibt sich aus den Fits für $\kappa(c_H)$ und $n(c_H)$ in Abb. 3.4. Zur Bestimmung von Raten wurde jedoch $\kappa(n)$ an den eingezeichneten Geraden abgelesen. b) Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Kohlenstoffdichte; die eingezeichnete Fitfunktion ist $n_C(n) = 10 \ln(1,85n - 1,35)$.

gute Übereinstimmung erzielen. In diesem Fall werden in dieser Arbeit die beiden Parameter nicht als unabhängig behandelt, sondern es wird der bei plasmadeponierten a-C:H-Schichten gefundene Zusammenhang $\kappa(n)$ benutzt [SCHWARZ-SELINGER 1996]. Er ist in Abb. 3.3a dargestellt.

Aus dem Vergleich der Modellkurven mit den gemessenen Kurven läßt sich direkt die Schichtdickenänderung pro Zeit $\Gamma^* = \Delta d / \Delta t$ ablesen. Um daraus die Raten in Einheiten von erodierten bzw. deponierten Kohlenstoffatomen pro Zeit und Fläche $\Gamma = n_C \Gamma^*$ zu erhalten, wird der ebenfalls für plasmadeponierte a-C:H-Schichten gefundene Zusammenhang $n_C(n)$ zwischen Kohlenstoffdichte und Brechungsindex benutzt [SCHWARZ-SELINGER 1996]. Diesen zeigt Abb. 3.3b.

Fehler der Ratenbestimmung

Beim beschriebenen Vorgehen wird vorausgesetzt, daß die verwendeten Zusammenhänge $\kappa(n)$ und $n_C(n)$ auch für die im Teilchenstrahlexperiment gewachsenen bzw. modifizierten Schichten gelten. Um den Einfluß einer Variation von n und κ zu untersuchen, wurde die stationäre Wachstumsphase I in Abb. 5.1 auf S. 57 mit gleich gut angepaßten, aber teilweise stark von der Relation $\kappa(n)$ (durchgezogene Linien in Abb. 3.3a) abweichenden Modellen ausgewertet. Der maximale Unterschied der zeitlichen Schichtdickenänderung Γ^* betrug etwa 30%. Benutzt man zur Berechnung der Wachstumsraten $\Gamma = n_C \Gamma^*$ weiterhin den

Zusammenhang $n_C(n)$ (Abb. 3.3b), so wird der Unterschied weitestgehend kompensiert. Da nicht bekannt ist, in welchem Maße Abweichungen von $\kappa(n)$ und $n_C(n)$ bei der im Teilchenstrahlexperiment gewachsenen bzw. modifizierten Schichten auftreten, wird der hierdurch begangene Fehler im weiteren nicht berücksichtigt.

Quantifizierbar hingegen sind die Fehler, die durch die Unsicherheit der Wahl von n sowie durch die Statistik der Ψ - Δ -Meßpunkte entstehen. Jeder Meßpunkt (Ψ, Δ) besitzt bei vorgegebener Meßzeit pro Punkt einen Fehler $(\delta\Psi, \delta\Delta)$, der sich in einer statistischen Verteilung der Meßpunkte um einen Mittelwert äußert. Durch Projektion der Meßpunkte auf ein optisches Modell kann man diesen Fehler als begrenzte Schichtdickenauflösung interpretieren. Sie beträgt bei den verwendeten Meßzeiten pro Punkt von 5,9s bzw. 11,8s etwa $\delta d \sim 10^{-2}$ nm, wurde aber für jede Messung einzeln bestimmt. Das praktische Vorgehen zur Bestimmung der Rate zu gegebenem optischem Modell besteht darin, die Anzahl der Meßpunkte zu zählen, die zwischen zwei Modellpunkten zu den Schichtdicken d_1 und d_2 liegen und daraus die für die Schichtdickenänderung benötigte Zeit Δt zu berechnen. Wegen der begrenzten Schichtdickenauflösung ist die echte Schichtdickenänderung während Δt aber $\Delta d = d_2 - d_1 \pm \delta d$. Somit erhält man für den Fehler der Rate $\Gamma^* = \Delta d / \Delta t$

$$(\delta\Gamma^*)_{\text{stat}} = \frac{\delta d}{d_2 - d_1} \Gamma^* = \frac{\delta d}{\Delta t}. \quad (3.2)$$

Die Wachstumsrate in deponierten bzw. erodierten Kohlenstoffatomen pro Zeiteinheit ist gegeben durch $\Gamma = n_C \Gamma^*$. Beide Terme auf der rechten Seite sind Funktionen von n ; während Γ^* mit wachsendem n kleiner wird, wächst n_C . Bestimmt man Γ^* mit jeweils mehreren optischen Modellen zu geringfügig unterschiedlichen n und konstanten κ , so stellt man empirisch fest, daß näherungsweise $\delta\Gamma^*/\Gamma^* = -\delta n/n$ gilt. Die Abhängigkeit $n_C(n)$ aus Abb. 3.3b kann man durch die (nicht eingezeichnete) Gerade $N_C = n_C/10^{28} \text{ m}^{-3} = 8n - 7,8$ annähern. Für den Fehler der Rate $\delta\Gamma = n_C \delta\Gamma^* + \Gamma^* \delta n_C$ erhält man

$$\frac{(\delta\Gamma)_{\text{mod}}}{\Gamma} = 8 \frac{\delta n}{N_C} - \frac{\delta n}{n}. \quad (3.3)$$

Der Gesamtfehler der Rate wird dann durch quadratische Addition der Gln. (3.2) und (3.3) berechnet, also

$$\delta\Gamma = \sqrt{(\delta\Gamma^*)_{\text{stat}}^2 + (\delta\Gamma)_{\text{mod}}^2}. \quad (3.4)$$

Eine weitere Fehlerquelle kommt hinzu, wenn aus den Raten Ausbeuten $Y = \Gamma/j$ berechnet werden. Sämtliche Ausbeuten in dieser Arbeit sind stets auf die Ionenflußdichte bezogen, also $j = j_{\text{Ion}}$. Der Fehler von j_{Ion} wird gemäß Gl. (2.4) berechnet. Der Fehler der Ausbeute ergibt sich dann gemäß

$$\delta Y = Y \sqrt{\left(\frac{\delta j_{\text{Ion}}}{j_{\text{Ion}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\Gamma}{\Gamma}\right)^2}. \quad (3.5)$$

Meist ist der relative Fehler der Rate gegenüber dem der Ionenstromdichte vernachlässigbar. Die Größe der zu den gemessenen Raten und Ausbeuten eingezeichneten Fehlerbalken ist hauptsächlich durch die zeitliche Drift des Ionenstroms und die Inhomogenität des Ionenstrahls bestimmt.

Implantation von Edelgasen

In dieser Arbeit werden häufig Edelgasen, nämlich Ar^+ und He^+ , verwendet, um eine Trennung zwischen energiereichen und chemisch reaktiven Spezies zu erzielen. Die Edelgasen reagieren nicht chemisch mit den Komponenten der Schicht, können jedoch aufgrund ihrer kinetischen Energie einige Nanometer tief in die Schicht implantiert werden. Dies kann sich prinzipiell auf die optischen Eigenschaften der Schicht und auf die ellipsometrisch bestimmten Wachstumsraten auswirken. Da der Einfluß einer Konzentration von Edelgasen auf die optischen Eigenschaften einer a-C:H-Schicht nicht bekannt ist, können aus den ellipsometrischen Daten keine Schlußfolgerungen bezüglich der implantierten Dosis gezogen werden. Arbeiten aus der Literatur lassen jedoch vermuten, daß die Edelgaskonzentrationen gering sind.

Gerstenberg und Grischke [1991] berichten von Argonkonzentrationen $\leq 3\%$ in a-C:H:Ta-Schichten, die sie in einer Zerstäubungsapparatur mit einer Argon/Kohlenwasserstoff-Mischung im Verhältnis 2:1 bis 100:1 als Quellgas abschieden. Dabei hatten die tantalfreien Schichten die geringsten Ar-Konzentrationen. Maruyama et al. [2001] fanden in a-C:H-Schichten, die in einer Radiofrequenzentladung aus einer Ar/ CH_4 -Mischung im Verhältnis 1:1 als Quellgas abgeschieden wurden, eine Ar-Dichte von $0,089 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Die Kohlenstoffdichte dieser Schichten wurde zu $8,1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt, wofür man gemäß Abb. 3.3b und Abb. 3.4a eine Wasserstoffkonzentration von etwa 0,35 erwartet. Daraus ergibt sich für die Ar-Konzentration etwa 7%. Angesichts der geringen Konzentrationen in den geschilderten Experimenten wird erwartet, daß auch die durch Implantation in den Teilchenstrahlexperimenten aufgebauten Ar-Konzentrationen $< 10\%$ betragen.

An Ta-freien, harten a-C:H-Schichten, die bei einer Substrattemperatur $< 320 \text{ K}$ aus einer $\text{C}_2\text{H}_5/\text{He}/\text{Ne}/\text{Ar}/\text{Kr}$ -Mischung abgeschieden wurden, führten Gerstenberg und Grischke [1991] thermische Effusionsmessungen durch. Sie fanden maximale Kr-Effusion bei 900 K , Ar bei 810 K , Ne bei 590 K und *keine* He-Effusion. Gerstenberg und Grischke schließen daraus, daß He bereits bei Raumtemperatur, also bereits während der Deposition, aus der Schicht diffundiert. Es ist daher nicht zu erwarten, daß in den Experimenten mit He^+ -Ionenstrahlen Helium in den Schichten verbleibt.

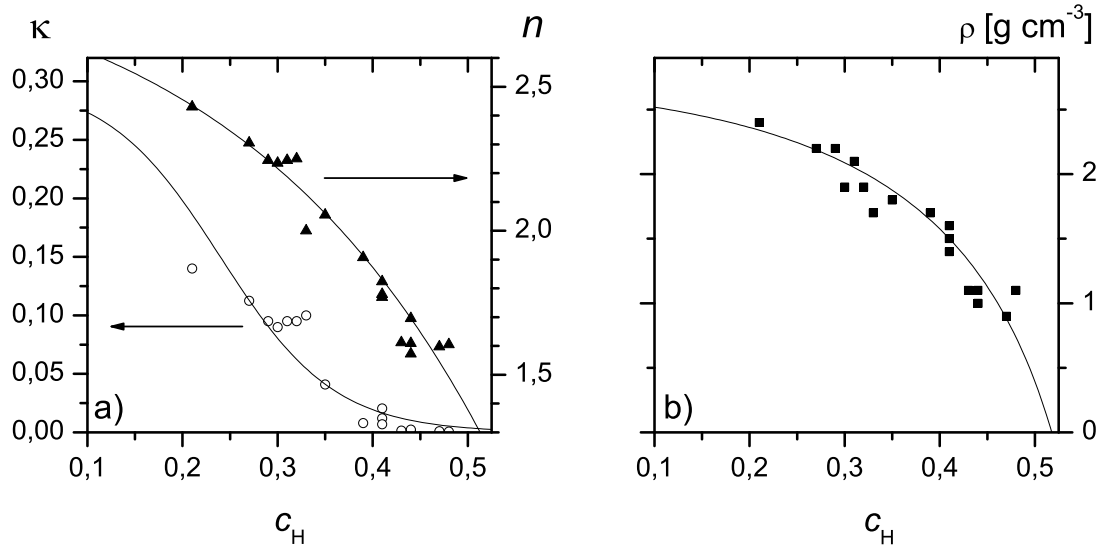


Abbildung 3.4: a) Abhängigkeiten des Extinktionskoeffizienten und des Brechungsindex von der Wasserstoffkonzentration; die Fitfunktionen sind $n(c_H) = 3 \cdot \left[1 - 0,21 \exp\left(\frac{c_H - 0,24}{0,275}\right) \right]$ und $\kappa(c_H) = 0,3 / \left[1 + 0,05 \exp\left(\frac{c_H - 0,06}{0,06}\right) \right]$. b) Zusammenhang zwischen Massendichte und Wasserstoffkonzentration; die Fitfunktion ergibt sich aus den Fits für $n_C(n)$ (Abb. 3.3b) und $n(c_H)$.

Wachstum und Erosion werden auch dann in eine stationäre Phase übergehen, wenn Edelgasionen implantiert werden. Bei Erosionsmessungen ist überhaupt kein Einfluß der Implantation auf die bestimmte Rate zu erwarten, da nach wie vor die Schichtdicke d_1 (vgl. Abb. 3.2) der edelgasfreien Grundschicht die einzige zeitabhängige Größe ist. In Wachstumsexperimenten ist ein Fehler der Ratenbestimmung in der Größenordnung der Edelgaskonzentration der wachsenden Schicht zu erwarten. Für Edelgaskonzentrationen $< 10\%$ ist der daraus für die Ausbeute (Rate/Ionenflußdichte) resultierende Fehler kleiner als der durch die Unsicherheit der Ionenflußdichte.

3.2.2 Qualitative Modelle für transiente Phasen

Im allgemeinen Fall ändern sich $\hat{n}(x)$ und die Schichtdicke gleichzeitig. Es ist dann nicht möglich, eindeutig von $(\Psi(t), \Delta(t))$ auf $(\hat{n}(x, t), d(t))$ zu schließen. In dieser Arbeit werden solche, im folgenden als *transient* bezeichneten Phasen des Experiments interpretiert, indem, ausgehend von einer Modellvorstellung für die Schichtänderung, die zu erwartenden Meßkurven modelliert werden. Die Modellkurven werden auf qualitative und semiquantitative Übereinstimmung mit dem Experiment untersucht. Dies wird hier zunächst am Beispiel der homogenen Reduktion der Wasserstoffkonzentration einer Oberflächenschicht verdeutlicht.

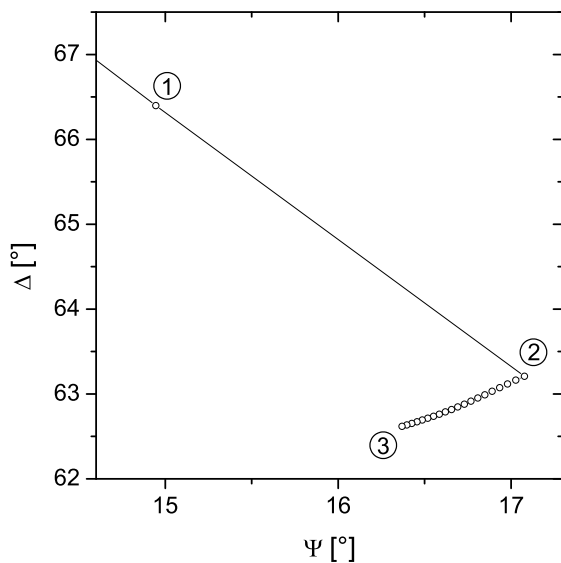


Abbildung 3.5: Modellkurve für das homogene Austreiben von Wasserstoff aus einer 4 nm dicken Oberflächenschicht auf einer 20 nm Grundsicht. Punkt 1: 20 nm Grundsicht; Punkt 2: Grundsicht plus Oberflächenschicht mit $c_H = 0,36$, Punkt 3: Grundsicht plus Oberflächenschicht mit $c_H = 0,20$

Homogenes Austreiben von Wasserstoff

Im einfachsten Fall kann man sich das Austreiben von Wasserstoff aus einer a-C:H-Schicht durch Ionenbeschuß so vorstellen, daß innerhalb der Ionenreichweite der Wasserstoffgehalt homogen reduziert wird. Im Modell wird hierzu die Wasserstoffkonzentration in der Schicht bis zu einer Tiefe entsprechend der mittleren Ionenreichweite schrittweise reduziert. Die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der modifizierten Schicht bleibt konstant. Eine sinkende Wasserstoffkonzentration geht bei a-C:H-Schichten typischerweise mit einer Erhöhung des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten einher. Gleichzeitig erhöht sich die Massendichte ρ , d. h. bei konstanter Kohlenstoffmenge wird die Schicht dünner. Die Abhängigkeiten $n(c_H)$, $\kappa(c_H)$ und $\rho(c_H)$ stammen wiederum von den plasmadeponierten Schichten [SCHWARZ-SELINGER 1996] und sind in Abb. 3.4 dargestellt. Für das Modell werden die ebenfalls eingezeichneten analytischen Fitfunktionen verwendet.

Abbildung 3.5 zeigt die Modellkurve für eine ursprünglich 4 nm dicke Schicht mit einer Wasserstoffkonzentration von $c_H = 0,36$ auf einer 20 nm dicken Grundsicht mit $\hat{n} = 2,1 - i0,05$. Die Wasserstoffkonzentration wird in 20 Schritten (Punkt 2 bis Punkt 3) auf $c_H = 0,20$ reduziert. Die Form der Kurve in der Ψ - Δ -Ebene ist typisch für Änderungen des Wasserstoffgehalts ohne nennenswerte Erosion bzw. Deposition von Kohlenstoff. Ihre qualitative Kenntnis hilft, experimentelle Kurvenverläufe zu interpretieren, wie später deutlich werden wird.

4 Chemische Zerstäubung

Die Erosion von a-C:H-Schichten durch die gleichzeitige Wechselwirkung mit energetischen Ionen und thermischem atomarem Wasserstoff wird in Experimenten mit Ar^+ - bzw. H_2^+ -Ionen und H untersucht. Die Abhängigkeit der Erosionsrate vom Verhältnis der Flußdichten des Wasserstoffs und der Ionen wird durch ein Ratengleichungsmodell beschrieben. Für den Mechanismus der chemischen Zerstäubung wird ein Modell vorgeschlagen und anhand weiterer Befunde aus der Literatur diskutiert. Auf Basis dieses Mechanismus wird die Energieabhängigkeit simuliert.

Abbildung 4.1 zeigt die Ellipsometriedaten der Erosion einer a-C:H-Schicht durch Ar^+ -Ionen bei einer Flußdichte von $3,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und atomarem Wasserstoff mit einer Flußdichte von $1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei einer Probertemperatur von ca. 320 K. Die einzelnen Messungen werden so durchgeführt, wie in Abb. 4.1b am Beispiel der 50 eV-Messung gezeigt ist: Zunächst wird in Punkt 1 der Ionenstrahl eingeschaltet. In Punkt 2 wird der atomare Wasserstoff zugeschaltet, und in Punkt 3 wird der Ionenstrahl ausgeschaltet, während weiterhin Wasserstoff angeboten wird. Abbildung 4.1a zeigt drei aufeinanderfolgende Messungen an der selben Probe mit steigender Ionenenergie von 50 eV in Abschnitt I, 100 eV (II) und 200 eV (III), die nach dem gleichen Schema verlaufen.

Laut Gl. (1.1) ergibt sich für Ar^+ bei einer Oberflächenbindungsenergie des Kohlenstoffs von 4,5 eV eine Schwellenenergie für die physikalische Zerstäubung von $\sim 58 \text{ eV}$. Man erwartet daher bei 50 eV keine Kohlenstoffzerstäubung durch Ar^+ -Ionen, und tatsächlich kommt das Ellipsometriesignal im Punkt 2 zur Ruhe. Allerdings kann in einem zentralen Stoß eines Ar^+ -Ions ca. 4,75 eV auf ein Wasserstoffatom übertragen werden, was bei einer Verlagerungsenergie von 2,5 eV ausreicht, um es zu verlagern und damit Wasserstoff aus der Schicht auszutreiben (vgl. Abschnitt 1.3.3). Tatsächlich stimmt der Verlauf der Ellipsometriekurve zwischen den Punkten 1 und 2 mit dem in Abb. 3.5 gezeigten optischen Modell des homogenen Austreibens von Wasserstoff qualitativ gut überein.

Die gepunktete Linie zeigt das Modell des Volumenmaterials der ursprünglichen Schicht mit dem Brechungsindex $\hat{n} = 2,1 - i0,13$; in Punkt 1 ist die Schicht frisch deponiert, daher liegt der Punkt auf der Modellkurve. Würde lediglich Material von der Schicht ab-

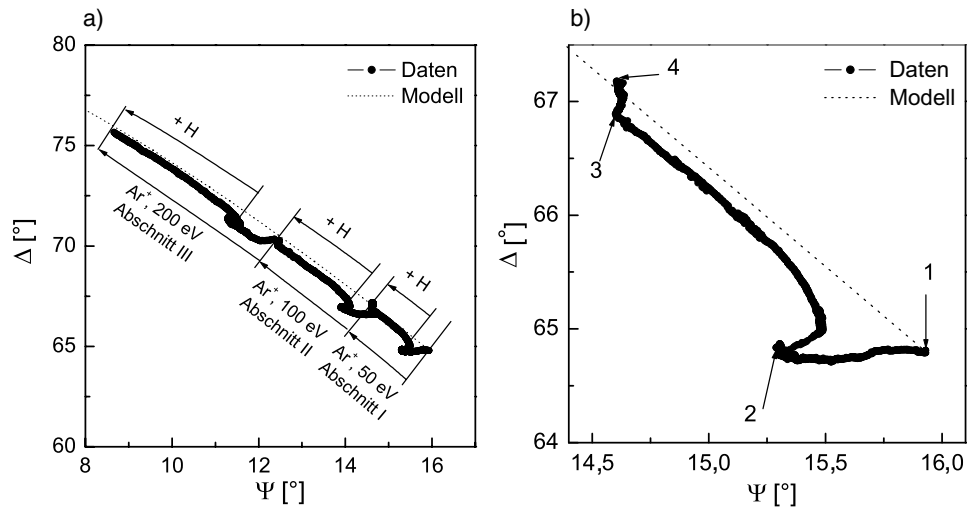


Abbildung 4.1: Ellipsometriedaten der Erosion durch H und Ar^+ ; a) Drei aufeinanderfolgende Messungen mit 50, 100 und 200 eV Ar^+ -Ionen bei einer Flußdichte von $\sim 3,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; der H-Strahl ist in den gekennzeichneten Bereichen dazugeschaltet, seine Flußdichte beträgt $\sim 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; die gepunktete Linie zeigt das optische Modell der ursprünglichen Schicht. b) Messung mit 50 eV Ar^+ im Detail; im Punkt 1 wird der Ionenstrahl eingeschaltet, im Punkt 2 zusätzlich der H-Strahl; in Punkt 3 wird der Ionenstrahl wieder ausgeschaltet, der H-Strahl bleibt an.

getragen, so müßte das Ellipsometriesignal dem eingezeichneten optischen Modell in Richtung sinkender Schichtdicke, d. h. sinkender Ψ -Werte, folgen. Abweichungen vom optischen Modell der ursprünglichen a-C:H-Schicht zeigen dagegen an, daß sich – zusätzlich zu einer eventuellen Schichtdickenänderung – die optischen Eigenschaften der Schicht ändern. Diese Änderung des Brechungsindex kann nur innerhalb einer Oberflächenschicht stattfinden, deren Dicke durch die maximale Reichweite der einfallenden Spezies gegeben ist. Eine Verschiebung in den Bereich unterhalb der Modellkurve bedeutet eine Erhöhung des Brechungsindex der Oberflächenschicht verglichen mit dem Volumen und damit eine Verringerung der Wasserstoffkonzentration, wie durch Vergleich mit dem optischen Modell des Austreibens von Wasserstoff in Abschnitt 3.2.2 deutlich wird. Sobald in Punkt 2 der atomare Wasserstofffluß zugeschaltet wird, beobachtet man zunächst eine Verschiebung zurück in Richtung des Volumenmodells, der Wasserstoffgehalt in der Oberflächenschicht steigt also wieder an. Das läßt sich dadurch erklären, daß das ioneninduzierte Austreiben von Wasserstoff nun teilweise durch Chemisorption des einfallenden atomaren Wasserstoffs kompensiert wird. Die ursprüngliche Modellkurve wird jedoch nicht ganz erreicht, der Wasserstoffgehalt der Oberflächenschicht bleibt auch nach Erreichen stationärer Bedingungen geringer als der des Volumenmaterials. Danach ändert sich die Richtung der Ellipsometrieurve, sie verläuft im stationären Zustand parallel zur Modellkurve der ursprünglichen

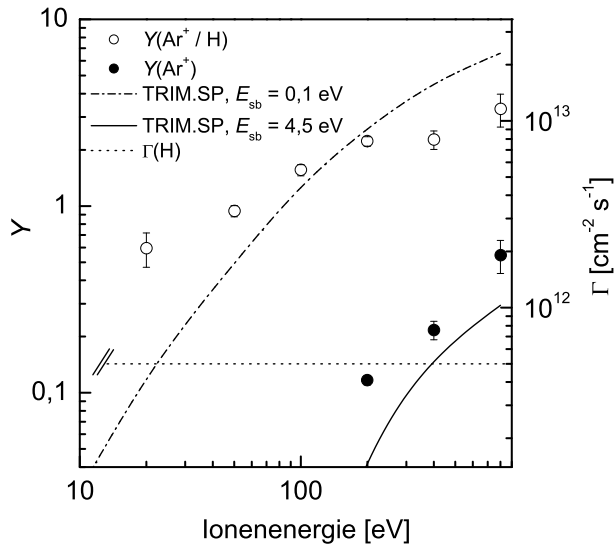


Abbildung 4.2: Energieabhängigkeit der Ausbeute (erodierte Kohlenstoffatome pro Ion) der physikalischen (volle Symbole) und der chemischen Zerstäubung (offene Symbole); die rechte Skala gibt die absoluten Raten an, sie gilt näherungsweise auch für die Datenpunkte. Gepunktete Linie: Rate der chemischen Erosion durch H (ausschließlich rechte Skala); durchgezogene Linie und Strich-Punkt-Linie: Mit TRIM.SP gerechnete Ausbeuten der physikalischen Zerstäubung von Kohlenstoff durch Ar⁺ für $E_{sb} = 4,5$ eV bzw. $E_{sb} = 0,1$ eV

Schicht in Richtung sinkender Dicke. Dies zeigt an, daß netto Volumenmaterial erodiert wird. Die zugehörige Erosionsrate (vgl. Abschnitt 3.2.1) beträgt $3,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, woraus sich eine Erosionsausbeute für die Ar⁺-Ionen von ~ 1 ergibt.

Zwischen den Punkten 3 und 4 ist der Ionenstrahl ausgeschaltet und nur der atomare Wasserstoff reagiert mit der Schicht. Man sieht, daß sich der Wasserstoffgehalt der Oberflächenschicht weiter erhöht. Danach kommt das Ellipsometriesignal in Punkt 4 nahezu zur Ruhe, die verbleibende Rate der chemischen Erosion beträgt nur $\Gamma(\text{H}) \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ist also um etwa zwei Größenordnungen geringer als $\Gamma(\text{Ar}^+/\text{H})$.

4.1 Energieabhängigkeit

Messungen wie in Abb. 4.1 wurden für Energien zwischen 20 und 800 eV durchgeführt. Die stationären Ausbeuten (entfernte Kohlenstoffatome pro einfallendem Ar⁺-Ion) sind in Abb. 4.2 gezeigt. Bei allen Messungen wurde versucht, die Ionenflußdichte möglichst konstant zu halten; sie variierte bei den Messungen zwischen 50 und 800 eV von $(3,5 \pm 0,24) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bis $(3,8 \pm 0,22) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, bei der 20 eV-Messung war sie mit $(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ etwas geringer. Daher läßt sich neben der Skala der Ausbeuten auch näherungsweise die Skala der absoluten Raten (rechts) einzeichnen. Die Flußdichte des atomaren Wasserstoffs lag konstant bei $\sim 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die gemessene Rate der thermisch aktivierten chemischen Erosion durch atomaren Wasserstoff ohne Ionenbeschuß bei der konstanten Proben temperatur von ~ 320 K ist als gepunktete Linie eingezeichnet; für sie gilt ausschließlich die rechte Skala.

Wie Abb. 4.2 zeigt, findet man bei Energien ≥ 200 eV deutliche stationäre physikalische Zerstäubung durch Ar^+ -Ionen (volle Symbole). Bei Energien ≤ 100 eV hingegen ergeben sich keine meßbaren Zerstäubungsraten, was mit einer Schwellenenergie von ~ 58 eV vereinbar ist. Wird jedoch zusätzlich atomarer Wasserstoff angeboten, so wird die Zerstäubungsausbeute drastisch erhöht (offene Symbole). Selbst unterhalb der Schwelle der physikalischen Zerstäubung findet man deutliche Erosion mit Ausbeuten in der Größenordnung von eins; die absoluten Raten liegen erheblich über der chemischen Erosion durch H allein. Im Gegensatz zu den Experimenten mit Wasserstoffionen [BALDEN und ROTH 2000] findet man einen deutlichen Rückgang der Ausbeute mit abnehmender Energie. Die Erosion durch gleichzeitigen Ionen- und atomaren Wasserstoffbeschuß wird – entsprechend der Einführung des Begriffs in Abschn. 1.3.5 – im Folgenden als *chemische Zerstäubung* bezeichnet.

Zum Vergleich mit den gemessenen Ausbeuten wurden TRIM.SP-Rechnungen durchgeführt für eine a-C:H-Schicht mit 30 % Wasserstoffgehalt. Das Simulationsergebnis mit einer Oberflächen-Bindungsenergie für Kohlenstoff von 4,5 eV (vgl. Abschnitt 1.3.1 und [ECKSTEIN et al. 1987]) ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Sie stimmt in den absoluten Ausbeuten weitgehend gut mit den experimentellen Daten der physikalischen Zerstäubung überein und zeigt eine ähnliche Energieabhängigkeit.

Wenn es sich beim ratenlimitierenden Schritt der chemischen Zerstäubung, wie von Roth et al. vorgeschlagen (vgl. Abschnitt 1.3.5 und [ROTH und GARCÍA-ROSALES 1996]), um die physikalische Zerstäubung schwach gebundener Oberflächengruppen handelt, dann sollte die Energieabhängigkeit der chemischen Zerstäubung analog zur physikalischen Zerstäubung simuliert werden können, lediglich mit einer reduzierten Oberflächen-Bindungsenergie. Um im Bereich 100 bis 200 eV in der TRIM.SP-Simulation absolute Ausbeuten ~ 1 wie im Experiment zu erreichen, muß $E_{\text{sb}} = 0,1$ eV gewählt werden. Eine so geringe Oberflächen-Bindungsenergie ist allerdings typisch für Physisorption und würde dazu führen, daß die entsprechenden Kohlenwasserstoffgruppen bei Raumtemperatur thermisch desorbieren; Ionenbombardement wäre also nicht erforderlich.

Wie in Abschnitt 1.3.1 diskutiert, gilt sicherlich bei diesen niedrigen Energien die Näherung binärer Stöße (BCA) nicht mehr. Die TRIM.SP-Rechnung für $E_{\text{sb}} = 0,1$ eV soll daher nicht als quantitative Rechnung mißverstanden werden. Auch der Befund, daß die simulierte Energieabhängigkeit von der gemessenen erheblich abweicht, kann lediglich als Indiz gewertet werden, daß es sich um einen anderen Mechanismus als physikalische Zerstäubung handelt. Die Rechnung zeigt jedoch, daß eine Absenkung der Oberflächen-Bindungsenergie auf deutlich unter 1 eV nötig ist, um die Meßdaten zu erklären, denn für $E_{\text{sb}} \gtrsim 1$ eV liefert die BCA näherungsweise korrekte Ergebnisse, aber die Ausbeuten liegen deutlich unter den gemessenen.

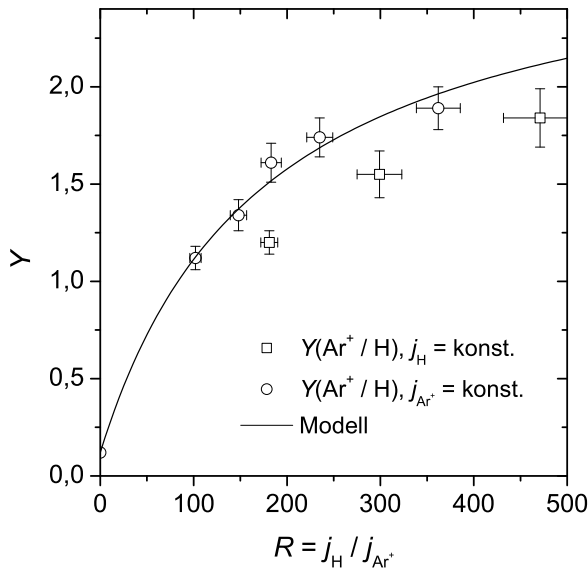


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Ausbeute der chemischen Erosion vom Verhältnis R der Wasserstoffflußdichte zur Ionenflußdichte; die Kreise zeigen Messungen bei konstanter Ionenflußdichte $j_{Ar^+} = (7,44 \pm 0,44) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und variierender Wasserstoffflußdichte, die Quadrate Messungen bei konstanter Wasserstoffflußdichte $j_H \sim 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Ionenenergie betrug 200 eV. Die durchgezogene Linie zeigt die modellierte Flußabhängigkeit (siehe Text).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die gemessene Energieabhängigkeit und die absolute Größe der Ausbeuten der chemischen Zerstäubung durch Ar^+/H *nicht* durch den Mechanismus der kinetischen Emission von Kohlenwasserstoffen erklärbar sind.

4.2 Flußabhängigkeit

In Abb. 4.3 ist die Abhängigkeit der Ausbeute der chemischen Erosion vom Atom-zu-Ionen-Verhältnis $R = j_H / j_{Ar^+}$ gezeigt. Eingezeichnet sind Messungen bei konstanter Ionenflußdichte $j_{Ar^+} = (7,44 \pm 0,44) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und variierender Wasserstoffflußdichte sowie Messungen bei konstanter Wasserstoffflußdichte $j_H \sim 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und variierender Ionenflußdichte. Die Ionenenergie betrug jeweils 200 eV.

Zur Messung des Datensatzes bei konstanter Ionenflußdichte wurde in einer fortlaufenden Messung der Wasserstoffdurchsatz der H-Quelle abschnittsweise verändert. Nach der Messung wurden die zugehörigen H-Flußdichten durch Erosion einer a-C:H-Schicht bei 650 K quantifiziert (siehe Abschnitt 2.4.2). Die Ionenstromdichte wurde vor und nach der Messung bestimmt. Die Messungen bei variierender Ionenflußdichte wurden in einzelnen Experimentläufen durchgeführt, da jeweils eine Neueinstellung des Strahlprofils und die Messung der Ionenstromdichte vor und nach jedem Experiment erforderlich war. Die Wasserstoffflußdichte während dieser Messungen wurde nicht erneut quantifiziert, sondern es wurde der Wert angenommen, der bei der vorherigen Quantifizierung für gleichen Wasserstoffdurchsatz bestimmt worden war.

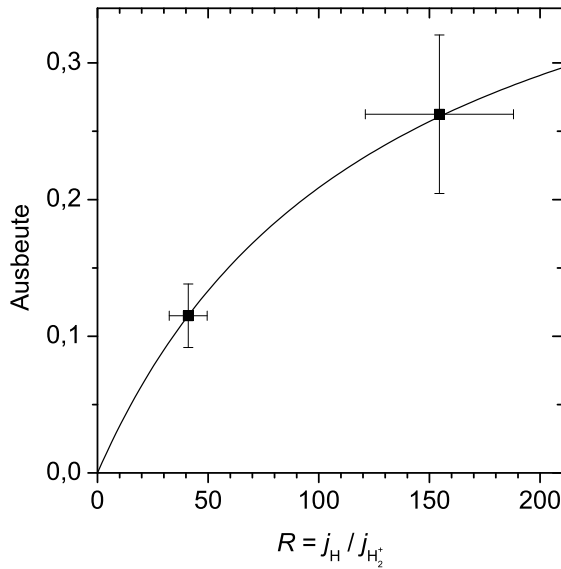


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Erosionsausbeute durch 200 eV H_2^+ und thermisches H vom Verhältnis der Flußdichten; an die beiden Datenpunkte wurde das Modell Gl. (4.3) mit $Y_{\text{phys}} = 0$, $Y_{\text{chem}} = 0,48$ und $S = 130$ angepaßt (durchgezogene Linie).

Die beiden Datensätze weichen aus unbekanntem Grund systematisch voneinander ab, worauf weiter unten eingegangen wird, zeigen aber zu vereinbarende Abhängigkeiten von R .

Abbildung 4.4 zeigt die Erosionsausbeute durch H_2^+ -Ionen bei 200 eV und atomaren Wasserstoff für zwei verschiedene Verhältnisse $R = j_H / j_{H_2^+}$. Die Flußdichte des atomaren Wasserstoffs betrug in beiden Fällen $j \sim 1,36 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4.2.1 Modell der Flußabhängigkeit

Die Linie in Abb. 4.3 ist das an die Daten angepaßte Ergebnis eines einfachen Rattengleichungsmodells, das im folgenden beschrieben wird. Betrachtet wird eine effektive Oberflächenschicht, d. h. eine Schicht von einigen nm Dicke, die mit *beiden* einfallenden Spezies wechselwirkt. Die Dicke ist daher durch die geringere der Reichweiten der beiden Spezies in der Schicht bestimmt; bei höheren Ionenenergien ist das die Eindringtiefe des atomaren Wasserstoffs, die in Plasmaexperimenten [PILLATH et al. 1987, VON KEUDELL und JACOB 1996] zu einigen nm bestimmt wurde. Wie das Experiment offensichtlich zeigt, ist für chemische Zerstäubung das Vorhandensein von Wasserstoff nötig, während physikalische Zerstäubung von Kohlenstoff keinen Wasserstoff erfordert. Daher denke man sich die Oberflächenschicht aufgeteilt in eine Konzentration Θ_{CH} an Plätzen, an denen Wasserstoff in der Nachbarschaft von Kohlenstoff vorhanden ist, und eine Konzentration Θ_{CC} von Plätzen ohne Wasserstoff. Die Konzentrationen sind auf $\Theta_{\text{CH}} + \Theta_{\text{CC}} = 1$ normiert. Nun wird angesetzt, daß die chemische Zerstäubungsausbeute zu Θ_{CH} und die

physikalische Zerstäubungsausbeute zu Θ_{CC} proportional ist. Die gesamte Ausbeute lautet dann

$$Y_{\text{Modell}} = Y_{\text{phys}}(1 - \Theta_{\text{CH}}) + Y_{\text{chem}}\Theta_{\text{CH}}, \quad (4.1)$$

worin Y_{phys} und Y_{chem} die physikalische und die chemische Zerstäubungsausbeute für $\Theta_{CC} = 1$ bzw. $\Theta_{\text{CH}} = 1$ sind.

Die Konzentrationen folgen aus einer Balance zweier Reaktionen: Dem Einbau von einfallendem atomarem Wasserstoff mit der Wahrscheinlichkeit $p_{\text{Einbau}}^{\text{H}}$, durch den ein CC-Platz in einen CH-Platz umgewandelt wird, und der Freisetzung von Wasserstoff durch einfallende Ionen mit der Wahrscheinlichkeit $p_{\text{Freisetzung}}^{\text{H}}$, durch die umgekehrt CH in CC verwandelt wird. Über den expliziten Mechanismus, durch den H eingebaut wird, und in welcher Form es eingebaut wird, ist damit zunächst keine Vorstellung verbunden. Für die zeitliche Änderung von Θ_{CH} erhält man somit

$$n_0 \frac{d\Theta_{\text{CH}}}{dt} = j_{\text{H}}(1 - \Theta_{\text{CH}})p_{\text{Einbau}}^{\text{H}} - j_{\text{Ion}}\Theta_{\text{CH}}p_{\text{Freisetzung}}^{\text{H}}, \quad (4.2)$$

worin n_0 die Flächendichte der Plätze in der effektiven Oberflächenschicht ist und j_{H} und j_{Ion} die Flußdichten der Wasserstoffatome bzw. der Ionen sind. Im stationären Fall verschwindet die Zeitableitung auf der linken Seite, und man erhält Θ_{CH} .

Mit $R = j_{\text{H}}/j_{\text{Ion}}$ und $S = p_{\text{Freisetzung}}^{\text{H}}/p_{\text{Einbau}}^{\text{H}}$ erhält man schließlich aus Gln. (4.1) und (4.2)

$$Y_{\text{Modell}} = Y_{\text{phys}} + \frac{R}{R + S}(Y_{\text{chem}} - Y_{\text{phys}}). \quad (4.3)$$

Die Parameter S , Y_{chem} und Y_{phys} werden durch Anpassen des Modells an die Daten gewonnen.

4.2.2 Anpassung des Modells an die Daten

Wie bereits bemerkt, existiert zwischen den beiden Datensätzen in Abb. 4.3 eine systematische Abweichung. Daß der Grund dafür allein eine Abhängigkeit der Ausbeute von den absoluten Flüssen und nicht nur vom Verhältnis der Flußdichten ist, kann ausgeschlossen werden, da – laut gemessener Ionenstromdichte und eingestelltem Wasserstoffdurchsatz an der H-Quelle – die beiden Messungen bei $R = 180$ nominell bei gleichen absoluten Flüssen durchgeführt wurden. Als mögliche Ursachen für die Abweichung kommen in Frage:

- (i) Ein systematischer Fehler bei der Messung bzw. der Auswertung der Raten durch eine Fehljustage des Ellipsometrielasers oder durch Verwendung eines schlechten optischen Modells für die Auswertung
- (ii) Die fehlerhafte Messung der Ionenflußdichte

(iii) Eine vom erwarteten Wert abweichende Wasserstoffflußdichte

Ein Least-Square-Fit des Modells an die Datenpunkte, wie sie in Abb. 4.3 eingetragen sind, würde zu einer schlechten Übereinstimmung führen; insbesondere würde der Datenpunkt bei $R = 471$ dazu führen, daß das Modell zu hohen R -Werten hin flacher verläuft als es die einzelnen Datensätze zeigen. Daher erscheint das folgende Vorgehen sinnvoll: Die Anpassung des Modells soll so geschehen, daß die Information über die absolute Größe der Ausbeute von nur einem Datensatz stammt, die Information über die (relative) Flußabhängigkeit aber von beiden Datensätzen. Das wird dadurch realisiert, daß der Datensatz zu konstantem Wasserstofffluß $Y(j_{\text{H}}/j_{\text{Ion}}) = \Gamma(j_{\text{H}}, j_{\text{Ion}})/j_{\text{Ion}}$ mit drei Korrekturfaktoren c_{Γ} , $c_{j_{\text{Ion}}}$ und $c_{j_{\text{H}}}$, die den Fehlerquellen (i) bis (iii) entsprechen, in der Form

$$Y^*(c_{j_{\text{H}}}j_{\text{H}}/c_{j_{\text{Ion}}}j_{\text{Ion}}) = \frac{c_{\Gamma}\Gamma(c_{j_{\text{H}}}j_{\text{H}}, c_{j_{\text{Ion}}}j_{\text{Ion}})}{c_{j_{\text{Ion}}}j_{\text{Ion}}} \quad (4.4)$$

korrigiert wird.

Mittels Bayesscher Datenanalyse wird die sog. *Posteriorverteilung* $P(p_1 \dots p_6 | D)$ berechnet. Diese ist die von den Parametern $\{p_1 \dots p_6\} = \{c_{\Gamma}, c_{j_{\text{Ion}}}, c_{j_{\text{H}}}, S, Y_{\text{chem}}, Y_{\text{phys}}\}$ abhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Vereinbarkeit des Modells mit den fehlerbehafteten Daten D . Für die einzelnen Parameter p_i können daraus die sog. *marginalen Verteilungen* $P(p_i | D) = \int P(p_1 \dots p_6 | D) \prod_{j \neq i} dp_j$ berechnet werden. In diesem Abschnitt werden nur die Ergebnisse dieser Analyse präsentiert; einen kurzen Abriß über Bayessche Datenanalyse und das angewandte Vorgehen gibt Anhang A. Das explizite Vorgehen ist nahezu identisch mit dem, das in [MEIER 2002] und [MEIER et al. 2002] beschrieben ist; eine allgemeine Einführung in die Bayessche Datenanalyse gibt [SIVIA 1996].

Die marginalen Verteilungen für die Modellparameter und die Korrekturfaktoren zeigt Abb. 4.5a. Die Verteilungen für die Korrekturfaktoren sind sehr breit, was bedeutet, daß eine gute Übereinstimmung zwischen Daten und Modell durch verschiedene Kombinationen aus den Parametern erreicht werden kann. Die Verteilungen $p(c_{\Gamma})$ und $p(c_{j_{\text{Ion}}})$ sind weitgehend symmetrisch, und ihre Mittelwerte liegen sehr nahe eins; dagegen liegt der überwiegende Teil der Verteilung $p(c_{j_{\text{H}}})$ unter eins, und der Erwartungswert ist $\langle c_{j_{\text{H}}} \rangle = 0,65$. Das heißt, die Korrektur des Datensatzes zu konstantem Wasserstofffluß, die zur besten Übereinstimmung mit dem Modell führt, ist nahezu ausschließlich eine Korrektur der Wasserstoffflußdichte. Dieses Ergebnis erscheint auch aus experimentellen Gründen plausibel; die Messung der Ionenflußdichte kann grundsätzlich sehr zuverlässig durchgeführt werden, und sie wurde vor und nach jeder der drei Messungen dieses Datensatzes durchgeführt. Auch eine Fehlbestimmung der Rate erscheint unwahrscheinlich, da eine Fehljustage des Ellipsometrielasers wegen der stark unterschiedlichen radialen Strahlprofile bei den Messungen mit konstanter Wasserstoffflußdichte zu erheblich größeren Schwankun-

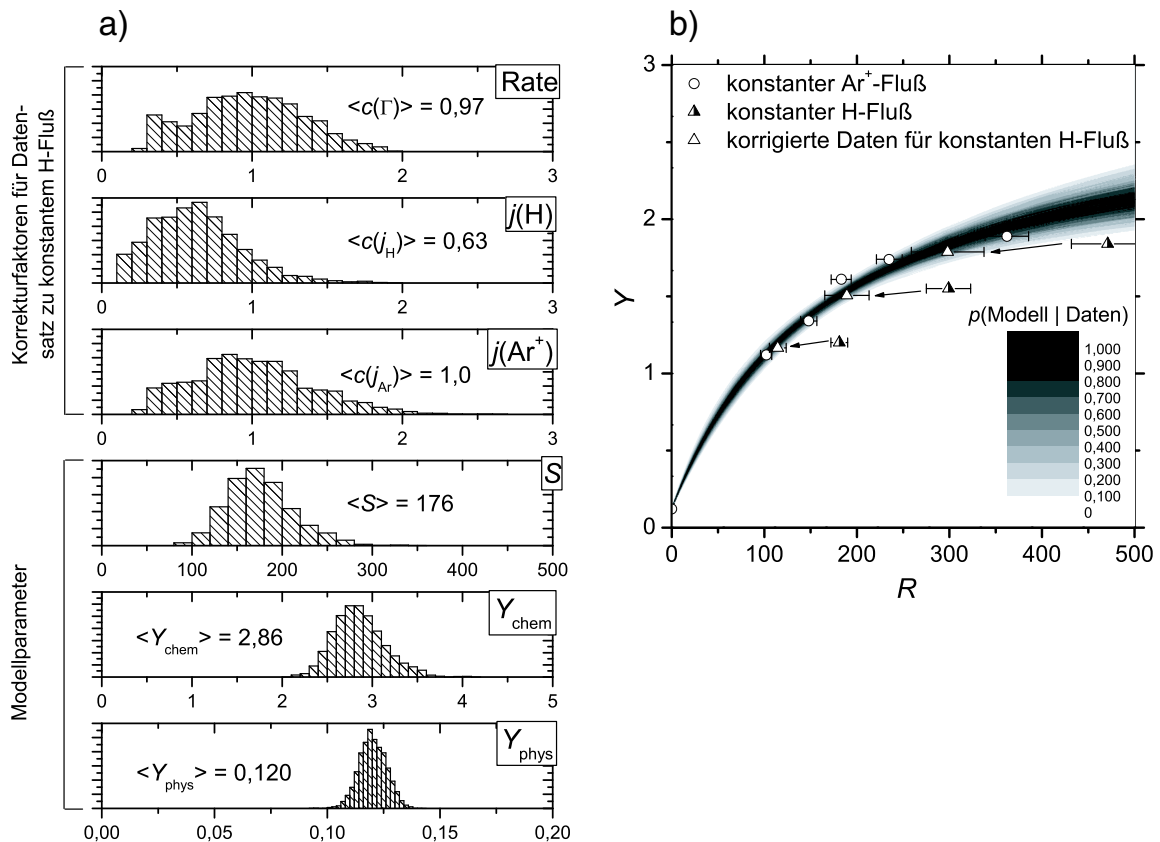


Abbildung 4.5: a) Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Korrekturfaktoren für den Datensatz zu konstanter Wasserstoffflußdichte und der Modellparameter; zusätzlich sind die Erwartungswerte der Verteilungen angegeben. b) Anpassung des Modells der Flußabhängigkeit der chemischen Zerstäubung an die Daten. Dargestellt sind die ursprünglichen Daten, der korrigierte Datensatz zu konstanter Wasserstoffflußdichte sowie als Grauschattierungen die Wahrscheinlichkeiten für das Modell zu den gegebenen korrigierten Daten.

gen führen sollte. Ferner wurden beide Meßreihen mit demselben optischen Modell ausgewertet, und die erodierten Schichten waren unter identischen Bedingungen abgeschieden worden. Hingegen wurde die Wasserstoffflußdichte für die Messungen mit $j_{\text{H}} = \text{konst}$ nicht neu quantifiziert, die Angabe der Flußdichte beruht auf der Annahme, daß das Einstellen desselben Wasserstoff-Durchflusses am Massenflußregler wieder zum selben atomaren Wasserstofffluß führt. Es ist aber durchaus möglich, daß sich der Zustand der Kapillare oder der Filamente ändert, was zu einer Änderung des Dissoziationsgrades führen könnte.

Die Posteriorverteilung für das Modell ist in Abb. 4.5b grau schattiert gezeigt zusammen mit den Originaldaten und dem korrigierten Datensatz. In Abb. 4.3 ist das Modell eingezeichnet, für das als Parameter die Erwartungswerte der marginalen Verteilungen gewählt wurden.

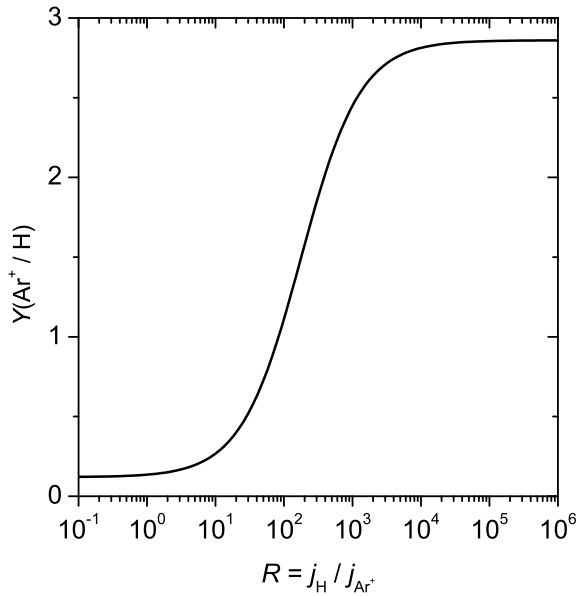


Abbildung 4.6: Logarithmische Darstellung des Modells der Flußabhängigkeit; als Parameter wurden die Erwartungswerte aus Abb. 4.5a gewählt.

Die Anpassung des Modells gemäß Gl. (4.3) an die beiden Meßpunkte für $200 \text{ eV H}_2^+/\text{H}$ in Abb. 4.4 wurde manuell durchgeführt. Y_{phys} wurde gleich null gesetzt, da TRIM.SP-Rechnungen für 100 eV H^+ nur eine Kohlenstoff-Zerstäubungsausbeute von $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ erwarten lassen, also $Y_{\text{phys}} \sim 1,4 \cdot 10^{-2}$ für 200 eV H_2^+ . Die eingezeichnete Modellkurve erhält man für $Y_{\text{chem}} = 0,48$ und $S = 130$.

4.2.3 Diskussion des Modells

200 eV Ar^+/H

Wie aus Abb. 4.3 und 4.5b ersichtlich ist, liefert das Modell mit den (Erwartungs-)Werten $\langle S \rangle = 176$, $\langle Y_{\text{chem}} \rangle = 2,86$ und $\langle Y_{\text{phys}} \rangle = 0,12$ gute Übereinstimmung mit den Daten. Die logarithmische Darstellung des Modells in Abb. 4.6 zeigt, daß die Ausbeute für $R \gtrsim 10^4$ den Sättigungswert $Y = Y_{\text{chem}}$ erreicht. In diesem Bereich ist die Ausbeute durch die Flußdichte der Ionen begrenzt. Für $R \lesssim 10$ wird der Wert $Y = Y_{\text{phys}}$ erreicht. Dazwischen ist die Ausbeute stark von R abhängig, d. h. bereits unterhalb $R \sim 10^4$ limitiert zunehmend die Wasserstoffflußdichte die Ausbeute. Dies zeigt, daß für die chemische Zerstäubung ein großer Überschuß an atomarem Wasserstoff nötig ist.

Aus dem Vergleich von Y_{chem} und Y_{phys} sieht man, daß der Mechanismus der chemischen Zerstäubung erheblich effektiver ist als der der physikalischen Zerstäubung. Präziser formuliert heißt das, wenn am Ort der Wechselwirkung des Ions mit der Schicht hinreichend

viel Wasserstoff vorhanden ist – im Modell bedeutet das (zumindest lokal) $\Theta_{\text{CH}} = 1 -$, so ist die Zerstäubungsausbeute für Ar^+ bei 200 eV um ca. den Faktor 25 erhöht.

Das Verhältnis $S = p_{\text{Freisetzung}}^{\text{H}}/p_{\text{Einbau}}^{\text{H}} \sim 180$ bedeutet, daß die Freisetzung von Wasserstoff pro einfallendem Ion wesentlich effektiver ist als der Einbau von Wasserstoff pro einfallendem H.

200 eV H_2^+ /H

Hier wurden 200 eV H_2^+ -Ionen verwendet, was H^+ -Ionen mit lediglich 100 eV entspricht, also der halben Ionenenergie verglichen mit den Ar^+ /H-Messungen. Ferner ist die Reichweite von Wasserstoff in a-C:H bei gleicher Energie deutlich höher als die von Argon, weswegen der differentielle Energieverlust dE/dx kleiner ist. Beide Argumente führen dazu, daß der Parameter Y_{chem} für 200 eV H_2^+ -Ionen (0,48) kleiner ist als für 200 eV Ar^+ (2,86).

Ein Unterschied zur chemischen Zerstäubung durch Ar^+ /H besteht darin, daß Wasserstoffionen selbst chemisch reaktiv sind. Da aber in den Experimenten das Atom/Ionen-Verhältnis sehr groß war ($R \sim 50\text{--}150$), ist anzunehmen, daß die durch die Ionen eingebrachte Menge an Wasserstoff zu vernachlässigen ist. Daher erscheint die Verwendung desselben Modells wie für Ar^+ /H gerechtfertigt.

4.3 Diskussion

4.3.1 Mechanismus der chemischen Zerstäubung

Aus den Experimenten und ihrem Vergleich mit Modellrechnungen ergeben sich zwei wesentliche Befunde: (i) Um die chemische Zerstäubung durch die physikalische Zerstäubung leicht gebundener Kohlenwasserstoffe zu erklären, die durch chemische Reaktion des atomaren Wasserstoffs an der Schichtoberfläche gebildet werden, muß eine unvernünftig niedrige Oberflächen-Bindungsenergie von 0,1 eV angenommen werden. (ii) Um die maximale Ausbeute der chemischen Zerstäubung zu erreichen, ist ein Wasserstofffluß erforderlich, der den Ionenfluß um mehrere Größenordnungen übersteigt (vgl. Abb. 4.6). Punkt (i) macht deutlich, daß eine Modifikation der existierenden Modellvorstellung erforderlich ist. Das neue Modell muß ferner in der Lage sein, Befund (ii) plausibel zu erklären.

Grundsätzlich kann man sich jeden Erosionsmechanismus aufgeteilt denken in einen ersten Schritt, in dem eine Vorläuferspezies gebildet wird, und einen finalen Desorptionsschritt, durch den die Vorläuferspezies die Schicht verläßt. Im Falle der physikalischen Zerstäubung sind beide Schritte identisch. Im Modell der kinetischen Emission von Kohlenwasserstoffen ist der Wasserstoff für die Vorläuferbildung verantwortlich und das Ionenbombardement für die Desorption. Befund (i) schließt aber aus, daß die Ionen einzig für den

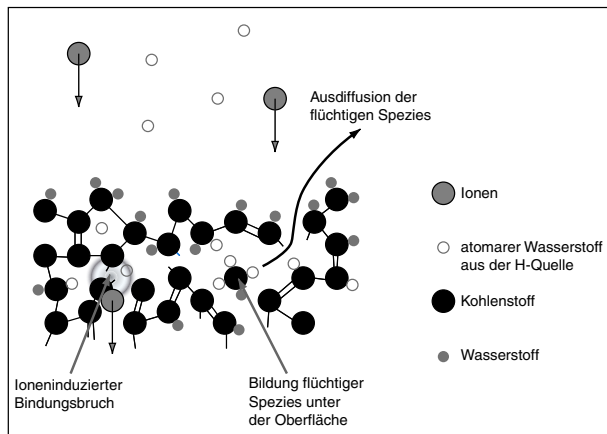


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Mechanismus der chemischen Zerstäubung

Desorptionsschritt verantwortlich sind. Daher erscheint es plausibel anzunehmen, daß die Bildung der Vorläuferspezies kombiniert durch Ionen und H geschieht und die Desorption thermisch aktiviert – und eventuell durch Ionen unterstützt – abläuft.

Ein anderes System, in dem ein synergistisches Zusammenwirken reaktiver Neutrale und Ionen wohlbekannt ist, ist das ionenunterstützte Ätzen von Silizium durch Fluor [COBURN und WINTERS 1979]. Gerlach-Meyer et al. [1981] fanden Erosionsausbeuten von bis zu 25 Si-Atomen pro Ion beim Ätzen polykristallinen Siliziums durch 1 keV Ar^+ und XeF_2 . Ohne Ionenbeschuss bildet sich an der Oberfläche eine bis zu mehrere Monolagen dicke SiF_x -Schicht [CHUANG 1980], die Erosionsrate bleibt aber gering. Tu et al. [1981] schlugen als wesentlichen Mechanismus des ionenunterstützten Ätzens vor, daß das Ionenbombardement in der SiF_x -Schicht chemische Reaktionen auslöst, die zur Bildung flüchtiger Spezies führen. Winters und Coburn [WINTERS und COBURN 1992] kommen auf Grundlage einer Vielzahl experimenteller Daten zu dem Schluß, daß dieser Mechanismus die wahrscheinlichste Erklärung für ionenunterstütztes Ätzen ist. Sie definieren entsprechend *chemische Zerstäubung* als „einen Prozeß, durch den Ionenbombardement eine chemische Reaktion auslöst oder möglich macht, welche ein Teilchen produziert, das schwach an die Oberfläche gebunden ist und daher leicht in die Gasphase desorbiert“.

Dieser mechanistischen Definition der chemischen Zerstäubung (im Gegensatz zur phänomenologischen, die bis hierher verwendet wurde) folgend, wird der schematisch in Abb. 4.7 dargestellte Mechanismus für die chemische Zerstäubung von a-C:H vorgeschlagen: Innerhalb der Reichweite des atomaren Wasserstoffs wird der Wasserstoffgehalt in der Schicht hoch gehalten. Einfallende Ionen brechen innerhalb ihrer Reichweite C–C-Bindungen, von denen viele aufgrund des hohen Wasserstoffgehalts durch Wasserstoffatome abgesättigt werden, bevor es zur Rekombination der gebrochenen Bindungen kommt. Durch wiederholte Bindungsbrüche und deren Passivierung durch Wasserstoff bilden sich

an und unter der Oberfläche stabile Kohlenwasserstoffmoleküle, die thermisch aus der Schicht diffundieren.

Das Brechen von C–C-Bindungen durch Ionen erfordert im Gegensatz zur physikalischen Zerstäubung keine Impulsumkehr. Daher kann der Prozeß auch bei deutlich niedrigeren Energien ablaufen, also unterhalb der physikalischen Zerstäubungsschwelle. Als Schwellenenergie ist daher eine Ionenenergie in der Größenordnung typischer C–C-Bindungsenergien von einigen eV zu erwarten. Da der Energieübertrag in einem elastischen Stoß vom Verhältnis zwischen Target- und Projektilmasse abhängt, sind natürlich auch die Schwellenenergie und die Ausbeute von der Masse der Ionen abhängig. Somit ist auch der gefundene Isotopeneffekt [MECH 1998, BALDEN und ROTH 2000] mit dem Mechanismus der chemischen Zerstäubung erklärbar, und der unterschiedliche Energieübertrag auf Kohlenstoff ist ein weiterer Grund für den unterschiedlichen Wert von Y_{chem} für 200 eV Ar^+ bzw. H_2^+ . Daß der Erosionsmechanismus sich nicht auf die äußerste Oberflächenschicht beschränkt, sondern innerhalb der gesamten Reichweite beider Spezies von einigen nm wirkt, dürfte ein Grund für die hohen absoluten Werte der Ausbeute sein.

Die gebrochenen Bindungen müssen sofort abgesättigt werden, bevor sie rekombinieren. Beide Spezies müssen also *gleichzeitig* reagieren. Als Anhalt für die Zeitskala, auf der die ioneninduzierte chemische Reaktion stattfindet, kann ein Vergleich mit dem Si–F-System dienen; Barone und Graves [BARONE und GRAVES 1995] führten molekulardynamische Simulationen der chemischen Zerstäubung im Si–F-System durch und fanden, daß die ioneninduzierten Reaktionen zur Bildung der Vorläuferspezies in Zeiten < 1 ps ablaufen. Daher muß atomarer Wasserstoff bereits in unmittelbarer Umgebung des Bindungsbruches vorhanden sein. Da gleichzeitig Ionen sehr effektiv den eingedrungenen Wasserstoff wieder freisetzen, wie durch den hohen Wert des Modellparameters S ausgedrückt wird, kann nur für $R \gg 1$ die Wasserstoffkonzentration hinreichend hoch gehalten werden.

Der vorgeschlagene Mechanismus liefert auch nachträglich eine genauere Motivation für die Formulierung des Modells der Flußabhängigkeit (Gln. (4.1)–(4.3)). Dort wird die Schicht in zwei Konzentrationen Θ_{CH} und Θ_{CC} aufgeteilt, wobei chemische Zerstäubung nur an CH-Plätzen stattfinden kann. Im Sinne des Mechanismus der chemischen Zerstäubung bedeutet Gl. (4.1) somit, daß chemische Zerstäubung nur dort stattfinden kann, wo H zum Passivieren gebrochener Bindungen bereitsteht.

4.3.2 Unterstützende Befunde aus der Literatur

Der Mechanismus, wie er oben beschrieben ist, führt dazu, daß stabile Spezies die Schicht verlassen. Entsprechend sollte man im Falle chemischer Zerstäubung CH_4 als dominante C_1 -Erosionsspezies finden, nicht CH_3 . Vietzke et al. [VIETZKE et al. 1984] zeigten, daß

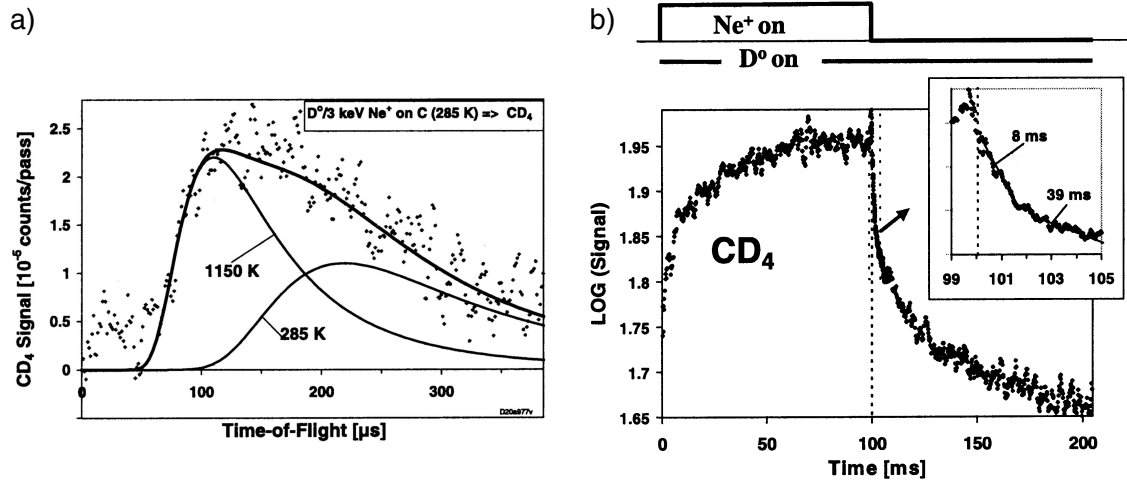


Abbildung 4.8: Erosion von Graphit bei Raumtemperatur durch 3 keV Ne^+/D ; a) Flugzeitspektrum des Erosionsproduktes CD_4 ; die dünnen durchgezogenen Linien sind Maxwellverteilungen zu den angegebenen Temperaturen, die dicke Linie ist die Summe. b) Logarithmus des CD_4 -Signals; während der ersten 100 ms ist der Ionenstrahl angeschaltet und während der zweiten 100 ms aus; D wird kontinuierlich angeboten. – Entnommen aus [VIETZKE 2001] mit Genehmigung von Elsevier, © 2001 Elsevier

für 5 keV Ar^+/H -Beschuss unterhalb ~ 800 K mit sinkender Temperatur der Fluß an CH_4 steigt, während der CH_3 -Fluß sinkt. Unterhalb ca. 300 K überwiegt unter den experimentellen Bedingungen der Methanfluß.

Einen wesentlichen Hinweis auf den Prozeß, durch den die Vorläuferspezies desorbiert, gibt die Energieverteilung der erodierten Spezies. Wenn dieser Schritt analog zur physikalischen Zerstäubung verläuft, so erwartet man ein Maximum der Energieverteilung der zerstäubten Spezies zwischen der halben und ganzen Oberflächenbindungsenergie [BEHRISCH 1981]. Läuft der Schritt aber, wie oben vorgeschlagen, durch thermische Diffusion ab, so sollte die Energieverteilung der Proben temperatur entsprechen. Vietzke [2001] maß mittels Flugzeit-Massenspektrometrie die Energieverteilung der Erosionsprodukte CD_4 bzw. CD_3 bei Beschuss von Graphit mit D^+ bzw. Ne^+/D . Bei Raumtemperatur und 3 keV Ne^+ -Beschuss während gleichzeitigen D-Angebots fand er für das entstehende CD_4 eine Energieverteilung, die sich weitgehend durch Superposition zweier Maxwell-Verteilungen zu 285 K und 1150 K reproduzieren läßt (siehe Abb. 4.8a). Man findet also tatsächlich einen Anteil, der der Proben temperatur entspricht. Der höherenergetische Anteil entspricht einer mittleren Energie von ca. 0,1 eV, was bei physikalischer Zerstäubung auf eine Oberflächenbindungsenergie von etwa gleicher Größe schließen ließe. Eine so kleine Oberflächenbindungsenergie ist, wie oben diskutiert, jedoch unsinnig. Es scheint plausibel anzunehmen, daß die Diffusion der erodierten Spezies aus der Schicht teilweise durch Ionen

unterstützt abläuft, was zu einer geringfügigen Erhöhung ihrer Austrittsenergie führt und den höherenergetischen Anteil erklärt.

Wenn die erodierten Spezies von ihrem Entstehungsort unter der Oberfläche thermisch aus der Schicht diffundieren müssen, so benötigen sie dazu eine endliche Zeit. Das heißt, man erwartet, eine Zeitverzögerung zwischen der Wechselwirkung der Ionen mit der Schicht und dem Austreten der Erosionsprodukte zu finden. Vietzke [2001] führte Experimente an Graphit mit gepulstem 3 keV Ne^+ -Ionenbeschuß und permanentem D-Angebot durch und wies mittels zeitaufgelöster Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) das erodierte CD_4 nach. Abbildung 4.8b zeigt die Messung bei Raumtemperatur. Bei der physikalischen Zerstäubung beträgt die Zeitspanne zwischen Auftreffen des Projektils und Austritt der zerstäubten Atome weniger als 1 ps [ECKSTEIN 1991]. Daher müßte im Falle der kinetischen Kohlenwasserstoffemission das QMS-Signal nach Ende des Ionenstrahlpulses sofort auf null zurückgehen; stattdessen sinkt es im Experiment langsam mit einer anfänglichen Zeitkonstanten von 8 ms und später 39 ms. Dose et al. [2001] führten eine Zeitkonstante $\tau \lesssim 1$ ms ein, um die Flußabhängigkeit der chemischen Zerstäubung von Graphit durch Wasserstoffionen bei hohen Flußdichten zu beschreiben. Sie nennen τ *Hydrierungszeit* und schreiben ihr die Bedeutung einer typischen Zeitkonstanten für die Bildung von Kohlenwasserstoffgruppen durch chemische Reaktion von H mit Graphit zu. Wenn dieser zeitkonsumierende Schritt ratenlimitierend wird, dann wird die Erosionsrate zu großen Flüssen hin unabhängig vom H^+ -Fluß, und die Ausbeute zeigt entsprechend eine $1/j_{\text{H}^+}$ -Abhängigkeit. Im Rahmen des vorgeschlagenen Mechanismus läßt sich die Zeitkonstante zwanglos als die des Ausdiffundierens der Erosionsspezies erklären; bei großen Flußdichten wird dieser Schritt ebenfalls ratenlimitierend, und die Ausbeute wird unabhängig von der Flußdichte.

4.3.3 Modell der Energieabhängigkeit

Auf Basis des vorgeschlagenen Mechanismus soll ein Modell der Energieabhängigkeit der chemischen Zerstäubung erstellt werden. Dazu wird angenommen, daß die Ausbeute der chemischen Zerstäubung proportional zum Integral über die Tiefenverteilung der Dichte der Ausbeute¹ für Bindungsbrüche $y_{\text{bb}}(x)$ multipliziert mit der tiefenabhängigen Wahrscheinlichkeit $p_{\text{pass}}(x)$ für die Passivierung durch H ist, also

$$Y(\text{Ionen}/\text{H}) \propto \int y_{\text{bb}}(x) p_{\text{pass}}(x) dx. \quad (4.5)$$

Für $y_{\text{bb}}(x)$ wird die Dichte der Ausbeute für die Verlagerung von Kohlenstoff $y_{\text{dp}}^{\text{C}}(x)$ verwendet, die mit TRIM.SP für Ionen der jeweiligen Energie und eine a-C:H-Schicht mit

¹Mit der Dichte y einer Ausbeute wird hier die Ausbeute im Tiefenintervall $[x; x + \delta x]$ dividiert durch δx bezeichnet.

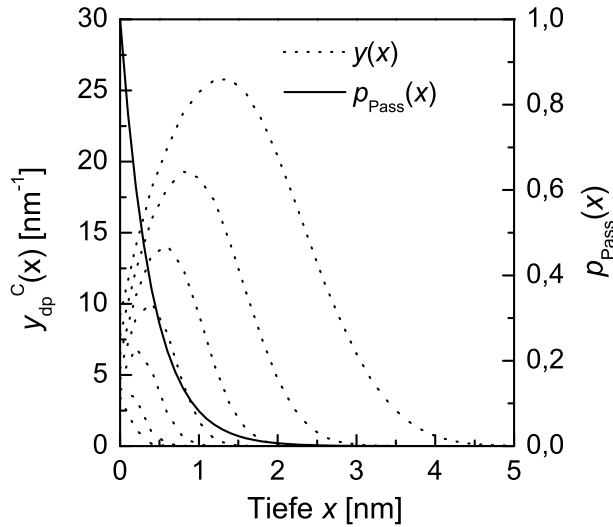


Abbildung 4.9: Zum Modell der Energieabhängigkeit der chemischen Zerstäubung: Die durchgezogene Linie zeigt $p_{\text{pass}}(x)$ für $\lambda = 0,4 \text{ nm}$. Die gepunkteten Linien geben die pro einfallendem Ion und nm Tiefenintervall verlagerten Kohlenstoffatome, wie sie mit TRIM.SP für eine Verlagerungsenergie von 5 eV und Ar^+ -Ionenenergien von 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 und 800 eV berechnet wurden.

einem Wasserstoffgehalt von 0,3 berechnet wird. Für die Kohlenstoff-Verlagerungsenergie E_{dp}^{C} in a-C:H werden häufig 25 eV angenommen [MÖLLER 1993], obgleich dieser Wert von Graphit stammt [KELLY 1981]. Für den Fall einer wasserstoffreichen Oberflächenschicht auf a-C:H scheint sie allerdings zu hoch, hier würde man sie in der Größenordnung der C-C-Bindungsenergien in organischen Molekülen von $\sim 5 \text{ eV}$ [LIDE 1994] vermuten. Ist man nur an den simulierten physikalischen Zerstäubungsausbeuten interessiert, spielt das keine Rolle, da E_{sb} den Verlauf der Stoßkaskade nicht beeinflusst und lediglich die Oberflächenbindungsenergie Einfluß auf die Zerstäubungsausbeute hat. Will man allerdings die verlagerten Kohlenstoffatome zählen, so ist E_{dp}^{C} die wesentliche Größe. Abbildung 4.9 zeigt mit TRIM.SP gerechnete Dichte der Verlagerungsausbeute $y_{\text{dp}}^{\text{C}}(x)$ für Ar^+ bei Energien von 5 bis 800 eV. Als Kohlenstoff-Verlagerungsenergie wurde $E_{\text{dp}}^{\text{C}} = 5 \text{ eV}$ benutzt.

Die Wahrscheinlichkeit $p_{\text{pass}}(x)$ wird von der lokalen Konzentration des atomaren Wasserstoffs abhängen, und ihre Tiefenabhängigkeit daher mit der Reichweitenverteilung von H in der Schicht verknüpft sein. Es wird angenommen $p_{\text{pass}}(x) = \exp(-x/\lambda)$, worin die Abfalllänge λ ein Maß für die mittlere Reichweite des Wasserstoffs ist. In Abb. 4.9 ist als durchgezogene Linie p_{pass} für $\lambda = 0,4 \text{ nm}$ gezeigt. Man sieht, daß das einer maximalen Reichweite des Wasserstoffs von $\sim 2 \text{ nm}$ entspricht. Zusammenfassend erhält man

$$Y(\text{Ionen}/\text{H}) = a \int y_{\text{dp}}^{\text{C}}(x) \exp(-x/\lambda) dx, \quad (4.6)$$

worin a eine Konstante ist.

Abbildung 4.10a zeigt das Modell Gl. (4.6) zusammen mit den Daten für Ar^+/H . Das Modell mit $a = 0,4$ und $\lambda = 0,4 \text{ nm}$ wurde bei diskreten Energien zwischen 10 und 800 eV berechnet und ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Zum Vergleich zeigt die gepunktete Linie die totale Verlagerungsausbeute $Y_{\text{dp}}^{\text{C}} = \int y_{\text{dp}}^{\text{C}}(x) dx$. Abbildung 4.10b

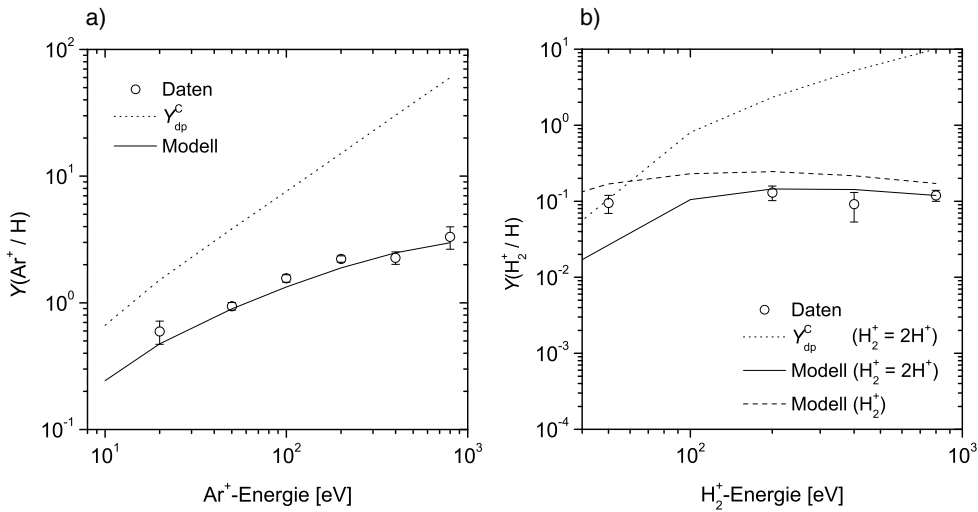


Abbildung 4.10: Vergleich zwischen Modell nach Gl. (4.6) und Daten für Ar^+/H (a) und H_2^+/H (b); a) Gepunktete Linie: Mit TRIM.SP berechnete totale Ausbeute der C-Verlagerung; durchgezogene Linie: Modell mit $a = 0,4$ und $\lambda = 0,4$ nm; b) Datenpunkte: Entfernte Kohlenstoffatome pro Wasserstoff des H_2^+ -Ions; gepunktete Linie: Totale Ausbeute der C-Verlagerung, mit TRIM.SP für H^+ berechnet; durchgezogene Linie: Modell mit $a = 0,4$ und $\lambda = 0,4$ nm, berechnet für H^+ ; gestrichelte Linie: Modell mit $a = 0,4$ und $\lambda = 0,4$ nm, berechnet für H_2^+ ; in sämtlichen TRIM.SP-Rechnungen ist $E_{\text{dp}}^{\text{C}} = 5$ eV

zeigt den entsprechenden Vergleich für die chemische Zerstäubung durch H_2^+/H . Die Messungen wurden bei $R = j_{\text{H}}/j_{\text{H}_2^+} \sim 100\text{--}200$ durchgeführt. Die Ausbeute ist hier definiert durch $Y(\text{H}_2^+/\text{H}) = \Gamma/(2j_{\text{H}_2^+})$. Die durchgezogene Linie zeigt wiederum das für $a = 0,4$ und $\lambda = 0,4$ nm berechnete Modell. Die Verlagerungsausbeute, deren Integral wieder gepunktet dargestellt ist, wurde mit TRIM.SP für H^+ -Ionen berechnet. Wenn die Ionenenergie vergleichbar mit der Bindungsenergie des Molekülions wird, dann wird die verwendete Annahme, daß H_2^+ identisch zu zwei H^+ halber Energie ist, nicht mehr gültig sein. Daher wurde alternativ die TRIM.SP-Rechnung für Teilchen der Masse zwei und Kernladungszahl zwei durchgeführt. Das mit der so erhaltenen Verlagerungsausbeute (= TRIM.SP-Ausbeute/2, da für H_2^+ berechnet) und den obigen Parametern berechnete Modell ist gestrichelt eingezeichnet. Es verläuft zu niedrigen Energien hin flacher.

Die Modellkurve in Abb. 4.10a gibt die Energieabhängigkeit der Daten sehr gut wieder. Obgleich die totale Verlagerungsausbeute zu höheren Energien weiter ansteigt, findet ein geringerer Teil dieser Verlagerungen innerhalb der Reichweite des Wasserstoffs statt, führt also nicht zur Bildung flüchtiger Moleküle. Bei noch höheren Energien geht die oberflächennahe Verlagerungsausbeute zurück. Daher sagt das Modell ein Maximum der chemischen Zerstäubungsausbeute voraus, wie in Abb. 4.10b zu sehen ist. Innerhalb der Fehlerbalken, die den Fehler der Ionenflußdichte wiedergeben, zeigen die Daten

in Abb. 4.10b keine eindeutige Energieabhängigkeit, die Ausbeute ist in etwa konstant. Die eingezeichneten Modellkurven zeigen ebenfalls zwischen 100 und 800 eV (durchgezogene Linie) bzw. zwischen 20 und 800 eV (gestrichelte Linie) einen sehr flachen Verlauf. Daneben ist bemerkenswert, daß das Modell auch die richtige Größenordnung der chemischen Zerstäubungsausbeute vorhersagt, und zwar sowohl für H_2^+/H als auch für Ar^+/H ; dabei wurde in beiden Fällen $a = 0,4$ verwendet. Damit liegt der Parameter a in Übereinstimmung mit der Modellvorstellung in der Größenordnung von eins. Ferner ist wichtig zu betonen, daß E_{dp}^{C} und λ nicht als Fitparameter verwendet wurden; $E_{\text{dp}}^{\text{C}} = 5 \text{ eV}$ wurde als typische C–C-Bindungsenergie in Polymeren gewählt, und $\lambda = 0,4 \text{ nm}$ orientiert sich an der gemessenen Reichweite des atomaren Wasserstoffs in a-C:H.

4.3.4 Schwellenenergie

Die Schwellenenergie $E_{\text{th}}^{\text{chem}}$ ist diesem Modell zufolge gegeben durch die Mindestenergie, die das einfallende Ion benötigt, um Kohlenstoff zu verlagern, also $E_{\text{th}}^{\text{chem}} = E_{\text{dp}}^{\text{C}}/\gamma$. Mit $E_{\text{dp}}^{\text{C}} = 5 \text{ eV}$ erhält man für Ar^+ $E_{\text{th}}^{\text{chem}} = 7,0 \text{ eV}$ und für H^+ $E_{\text{th}}^{\text{chem}} = 17,6 \text{ eV}$. Die Verlagerungsenergie wird jedoch von der lokalen Bindungsstruktur abhängen, es wird also eine Verteilung an Verlagerungsenergien geben. Daher kann die Schwellenenergie etwas niedriger als die genannten Werte sein.

Salonen et al. [SALONEN et al. 2001] führten molekulardynamische Rechnungen der Wechselwirkung von Wasserstoffionen mit a-C:H bei Energien zwischen 1 und 35 eV durch. Sie identifizierten Ereignisse, bei denen C–C-Bindungen gebrochen wurden, als der einfallende Wasserstoff sich durch den Bereich zwischen den beiden C-Atomen bewegte. Der Bindungsbruch kommt in diesem Fall durch den repulsiven Teil des H–C-Potentials zustande, der die beiden Kohlenstoffatome auseinanderdrängt. Hierbei ist kein Impulsübertrag auf das C-Atom nötig, weshalb der maximal für den Bindungsbruch zur Verfügung stehende Anteil der Ionenenergie nicht durch den kinematischen Faktor beschränkt ist. Die Schwellenenergie in der Simulation liegt bei $\sim 1 \text{ eV}$.

4.3.5 Abschließende Bemerkungen

Chemische Zerstäubung vs. ionenunterstützte chemische Erosion

Daß es sich beim Desorptionsschritt der chemischen Zerstäubung um den thermisch aktivierten Desorptionsschritt wie im Küppers-Modell der chemischen Erosion handelt, kann ausgeschlossen werden, da der Prozeß erst ab ca. 400 K aktiv ist. Der Mechanismus der chemischen Zerstäubung wurde aber vorgeschlagen, um die hohen Erosionsraten für Ionen/H bei *Raumtemperatur* zu erklären. Bei erhöhten Temperaturen gilt dieses Argument jedoch nicht mehr. Hier könnte *ionenunterstützte chemische Erosion* einen wesentlichen Beitrag

zur Erosionsausbeute liefern. Darunter ist ein Mechanismus zu verstehen, bei dem Ionen freie Bindungen schaffen, die einerseits als Chemisorptionsplatz für H dienen und andererseits durch Abspaltung benachbarter Kohlenwasserstoffgruppen wie im Küppers-Modell relaxieren (siehe Abschnitt 1.2.2, Abb. 1.1 sp^x rechts). Die Erosionsprodukte verlassen die Schicht durch den letztgenannten Schritt. Umgekehrt kann Ionenbeschuß bei höheren Temperaturen die chemische Erosion durch H aber auch behindern, wie von Keudell und Jacob [1996] zeigten, indem sie eine harte a-C:H-Schicht bei 500 K im Wasserstoffplasma abwechselnd bei Floating-Potential und mit -90 V Bias erodierten. Sie erklären die Reduktion der Erosionsrate damit, daß durch den Ionenbeschuß nahe der Schichtoberfläche sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff in sp^2 -hybridisierten umgewandelt wird, wodurch die Dichte des Vorläuferzustandes der chemischen Erosion (sp^3 oben und sp^x rechts im Küppers-Modell, Abb. 1.1) reduziert wird. Im Falle von Graphit hingegen ist die ungeschädigte Oberfläche weitgehend inert gegen atomaren Wasserstoff [VIETZKE und HAASZ 1996], und Schädigung durch Ionenbeschuß könnte ihre Reaktivität wesentlich steigern. Insgesamt läßt sich vermuten, daß die genaue Struktur der Schicht darüber entscheidet, ob bei höheren Temperaturen Ionenbeschuß die chemische Erosion fördert oder behindert.

Chemische Zerstäubung in der Fusionsforschung

Besondere Bedeutung hat die chemische Erosion von Kohlenstoff durch atomaren Wasserstoff (H, D, T) und Wasserstoffionen (H^+ , D^+ , T^+) in der Fusionsforschung. Auf die heute wegen der exzellenten thermischen und mechanischen Eigenschaften meist aus Kohlenstoffmaterialien bestehende erste Wand treffen – v. a. im Bereich des Divertors – hohe Ionenflußdichten bis zu $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Ionenenergien sind dabei in modernen Divertoren relativ gering, sie liegen in etwa zwischen 10 und 50 eV. Der hohe Energiefluß auf den Divertor führt zu erhöhten Oberflächentemperaturen. Neben hohen Ionenflüssen sind die Oberflächen auch hohen Flüssen an neutralem atomarem Wasserstoff ausgesetzt, der im kalten Divertorplasma reichlich vorhanden ist.

Zur Reduktion der Erosion der ersten Wand sind – abgesehen von der Verwendung anderer Wandmaterialien – drei mögliche Strategien offensichtlich: (i) Reduktion der Oberflächentemperatur; (ii) Reduktion der Ionenflußdichte; (iii) Reduktion der Ionenenergie.

Die Reduktion der Oberflächentemperatur kann zwar die chemische Erosion durch atomaren Wasserstoff unterdrücken, die hohen Ausbeuten der chemischen Zerstäubung durch Ionen in Kombination mit atomarem Wasserstoff zeigen aber, daß H bei gleichzeitigem Ionenbeschuß auch bei Raumtemperatur sehr effektiv als Erosionsspezies wirkt. Bei einem Atom/Ionen-Verhältnis $R \sim 10^2$ ist für 100 eV H^+ -Ionen die Ausbeute in der Größenordnung 10^{-1} erodierte C/ H^+ (siehe Abb. 4.4), oder 10^{-3} erodierte Kohlenstoffato-

me pro Wasserstoffatom. Das ist durchaus vergleichbar mit chemischen Erosionsausbeuten bei der Temperatur maximaler chemischer Erosion (T_{\max}) auf Graphit von $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ C/H [DAVIS et al. 1988] und auf a-C:H von $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ C/H (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Daher sind auch der Auswirkung der Reduktion der Ionenflußdichte Grenzen gesetzt. Mit steigendem Verhältnis R steigt auch die Ausbeute der chemischen Zerstäubung (siehe Abbn. 4.3 und 4.4), sodaß kein linearer Rückgang der Erosionsrate mit der Ionenflußdichte zu erwarten ist.

Die Reduktion der Ionenenergie schließlich ist v. a. dann wirksam, wenn die Schwellenenergie der chemischen Zerstäubung unterschritten wird. Unter den Annahmen des Modells der Energieabhängigkeit in Abschnitt 4.3.3 mit $E_{\text{dp}}^{\text{C}} = 5$ eV folgt für H^+ -Ionen $E_{\text{th}}^{\text{chem}} = 17,6$ eV, für D^+ 10,2 eV und für T^+ 7,8 eV. Wie im Zusammenhang mit dem Modell diskutiert, weisen MD-Rechnungen aber darauf hin, daß Wasserstoff bis etwa 1 eV C–C-Bindungsbrüche auslösen kann.

Antwort auf Frage 1

Antwort 1: Die Messung der Energieabhängigkeit der Erosion von a-C:H durch gleichzeitigen Beschuß mit Ar^+ -Ionen und thermischem atomarem Wasserstoff kann nicht durch den Mechanismus der kinetischen Kohlenwasserstoffemission erklärt werden, da hierzu eine Oberflächenbindungsenergie von $\sim 0,1$ eV angenommen werden müßte; diese Annahme ist unvernünftig, da die Kohlenwasserstoffgruppen an der Oberfläche dann auch bei Raumtemperatur thermisch desorbieren könnten. Daher wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen: Atomarer Wasserstoff hält innerhalb seiner Reichweite von bis zu einigen Nanometern die Wasserstoffkonzentration in der Schicht hoch. Ionen induzieren innerhalb ihrer Reichweite in der Schicht C–C-Bindungsbrüche, von denen ein großer Teil sofort durch Wasserstoff passiviert wird, bevor es zur Rekombination der gebrochenen Bindungen kommt. Durch konsekutive Bindungsbrüche und deren Passivierung durch Wasserstoff bilden sich innerhalb der Reichweite beider einfallender Spezies stabile, flüchtige Kohlenwasserstoffmoleküle, die anschließend thermisch aus der Schicht diffundieren. Der Mechanismus erklärt die gemessene Energieabhängigkeit und den hohen Bedarf an einfallendem atomarem Wasserstoff. Ferner ist er in Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur bzgl. der Energieverteilung der Erosionsprodukte, der Zeitverzögerung zwischen der Wechselwirkung der Ionen und der Desorption der Erosionsprodukte sowie mit dem Nachweis, daß CH_4 die wesentliche Erosionsspezies der chemischen Zerstäubung ist.

5 Ionenunterstütztes Wachstum

In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, ob Ionenbeschuß das Wachstum kohlenstofftragender Radikale unterstützt. Zunächst werden hierzu stationäre Wachstumsraten in Experimenten mit gleichzeitigem Angebot verschiedener Kombinationen aus He^+ - bzw. H_2^+ -Ionen, CH_3 und H untersucht. Die Energieabhängigkeit der Wachstumsausbeute, bezogen auf die Flußdichte der Ionen, und ihre Abhängigkeit von den beteiligten Teilchenflüssen werden durch einfache Modelle erklärt. Ferner wird der Einfluß des Ionenbombardements auf den Brechungsindex als repräsentativen Parameter der Schichteigenschaften untersucht.

Abbildung 5.1 zeigt die Ellipsometriedaten eines Experiments mit 200 eV H_2^+ -Ionen, CH_3 und H. Wasserstoffionen, Methylradikale und atomarer Wasserstoff haben auch in einem typischen Methanplasma zur Deposition von a-C:H einen erheblichen Anteil am gesamten Teilchenfluß. Die Flußdichten im Experiment sind in der Bildunterschrift angegeben. Das Experiment wurde in drei Phasen durchgeführt: In Phase I sind gleichzeitig der Ionen- und der Methylstrahl angeschaltet, in Phase II wird zusätzlich atomarer Wasserstoff angeboten, und in Phase III wechselwirken nur CH_3 und H mit der Oberfläche. Zusätzlich eingezeichnet sind vier optische Modelle; eines für die vordeponierte Substratschicht mit $\hat{n} = 2,2 - i0,12$ und je ein weiteres für die stationären Abschnitte in den drei Experimentphasen. Zunächst ist eindeutig zu sehen, daß in jeder der drei Phasen Schichtwachstum stattfindet; das Ellipsometriesignal folgt dem Modell einer homogenen, wachsenden Schicht. Die Brechungsindizes der neu wachsenden Schichten sind alle kleiner als der der Substratschicht, die neuen Schichten sind also wasserstoffreicher. Bevor die Ψ - Δ -Kurve in jeder Phase einer Modellkurve folgt, entfernt sie sich auf einer gekrümmten Bahn vom vorhergehenden Schichtmodell. In diesen Abschnitten wird jeweils die zugrundeliegende Schicht innerhalb der Ionenreichweite, bzw. in Phase III innerhalb der Reichweite des atomaren Wasserstoffs, modifiziert. Aus der Richtung des Verlaufs läßt sich schließen, daß in jedem der drei Anfangsabschnitte der Wasserstoffgehalt innerhalb der modifizierten Schichtdicke zunimmt. Vergleicht man die Brechungsindizes der neu wachsenden Schichten in den drei Phasen untereinander, so fällt auf, daß die durch Ionen und CH_3 gewachsene Schicht (Phase I) deutlich wasserstoffärmer ist als die typische weiche Schicht mit $n = 1,5$,

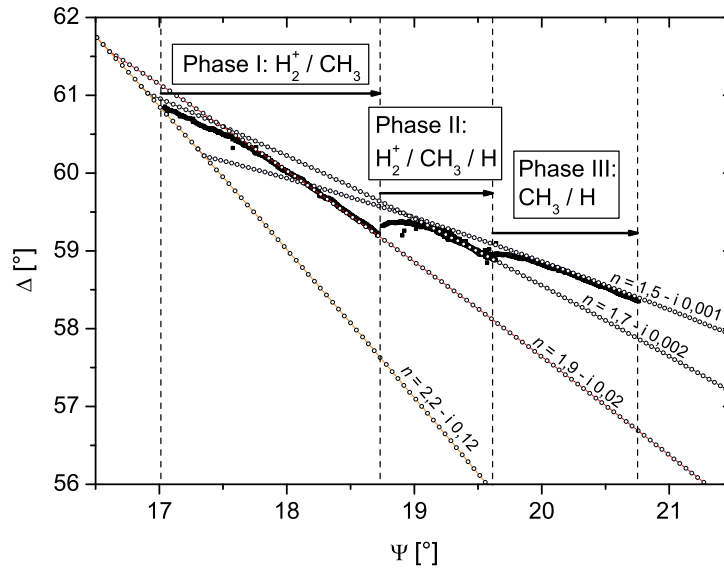


Abbildung 5.1: Ellipsometriedaten (schwarze Punkte) eines Wachstumsexperiments mit wechselnden Kombinationen von 200 eV H_2^+ -Ionen, CH_3 und H; die Flußdichten sind $j_{\text{Ion}} = (3,23 \pm 0,68) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $j_{\text{CH}_3} \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $j_{\text{H}} \sim 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Als offene Kreise sind die optischen Modelle der Substratschicht ($\hat{n} = 2,2 - i0,12$) und der drei stationären Wachstumsphasen angegeben. Der Punktabstand der Modelle entspricht jeweils 0,1 nm.

die man beim Wachstum durch CH_3 und H erhält; das stimmt mit den Ergebnissen aus Plasmaexperimenten überein [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999].

Aus dem Vergleich zwischen Modell und Daten erhält man die Wachstumsraten in den stationären Abschnitten. In Phase III ergibt sich $\Gamma \sim 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, was beim Methylfluß von $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und einem effektiven Haftkoeffizienten für das Wachstum durch den Synergismus CH_3/H von $\sim 10^{-2}$ gut mit der Erwartung übereinstimmt¹. In Phase I, H_2^+/CH_3 , ist die Rate mit $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ deutlich höher. Man sieht daran, daß der Ionenbeschuß den Haftkoeffizienten noch wirksamer erhöht als atomarer Wasserstoff, obgleich die Flußdichte der Ionen um ca. einen Faktor 50 geringer als die H-Flußdichte ist. Wechselwirken in Phase II alle drei Teilchenstrahlen gleichzeitig, so ist die Rate nur $\sim 1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Abbildung 5.2 zeigt die Wachstumsrate bei gleichzeitiger Wechselwirkung von Methylradikalen und He^+ - bzw. H_2^+ -Ionen bei unterschiedlichen Energien. Die Ionenflußdichte betrug in den Experimenten mit He^+ -Ionen (volle Symbole) zwischen $(1,75 \pm 0,22) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $(1,90 \pm 0,17) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, die der H_2^+ -Ionen betrug zwischen $(5,16 \pm 1,93) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $(1,19 \pm 0,51) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Methylfluß-

¹Der Wert $s \sim 10^{-2}$ wurde in der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur für ähnliche wie die hier verwendeten Teilchenflußdichten bestimmt. [SCHWARZ-SELINGER 2000, MEIER 2002, MEIER und VON KEUDELL 2001]

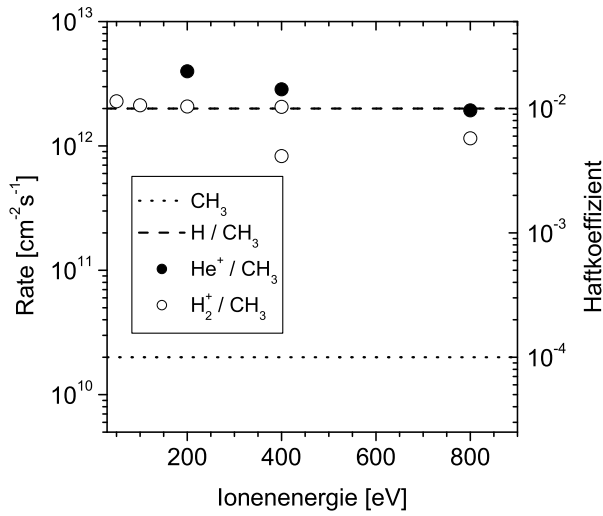


Abbildung 5.2: Wachstumsrate (linke Skala) und Haftkoeffizient des Methylradikals (rechte Skala) für He^+ - bzw. H_2^+ -ionenunterstütztes Wachstum durch Methylradikale. Die gepunktete Linie zeigt den Haftkoeffizienten für CH_3 allein, die gestrichelte Linie die Wachstumsrate durch H/CH_3 . Die Teilchenflußdichten sind im Text angegeben. Die quantifizierbaren Fehler der Raten nach Gln. (3.2)–(3.4) sind kleiner als die Datenpunkte.

dichte war konstant bei $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, weshalb als alternative Skala auf der rechten Seite der effektive Haftkoeffizient s angegeben werden kann. Als gepunktete Linie ist die Wachstumsrate angegeben, die man entsprechend einem effektiven Haftkoeffizienten $s = 10^{-4}$ [SCHWARZ-SELINGER 2000] für den Methylstrahl allein erwartet. Die gestrichelte Linie gibt die Wachstumsrate mit zusätzlichem atomarem Wasserstofffluß an (s. o.). Die Wasserstoffflußdichte beträgt hier $\sim 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Man sieht, daß der Ionenbeschuß bei den Flußdichten des Experiments im gesamten Energiebereich eine Erhöhung der Wachstumsrate bzw. des effektiven Haftkoeffizienten um etwa zwei Größenordnungen bewirkt.

5.1 Stationäre Wachstumsraten

Nach den einleitend gezeigten Meßergebnissen wird das ioneninduzierte Wachstum jetzt detaillierter untersucht; zunächst wird die Energieabhängigkeit der zum Teil bereits in Abb. 5.2 gezeigten Wachstumsraten diskutiert und mit Simulationsrechnungen verglichen; danach wird die Abhängigkeit der Wachstumsausbeuten von den Flußdichten der beteiligten Teilchenspezies untersucht.

5.1.1 Energieabhängigkeit

In Abb. 5.3 ist die Wachstumsausbeute $Y = \Gamma/j_{\text{Ion}}$, also die mittlere Anzahl der pro einfallendem Ion netto eingebauten Kohlenstoffatome, für Messungen mit H_2^+ und CH_3 (gefüllte Symbole) bzw. H_2^+ , CH_3 und H (offene Symbole) gezeigt. Die vollen Datenpunkte entsprechen den in Abb. 5.2 als offene Symbole bereits dargestellten Messungen. Sowohl

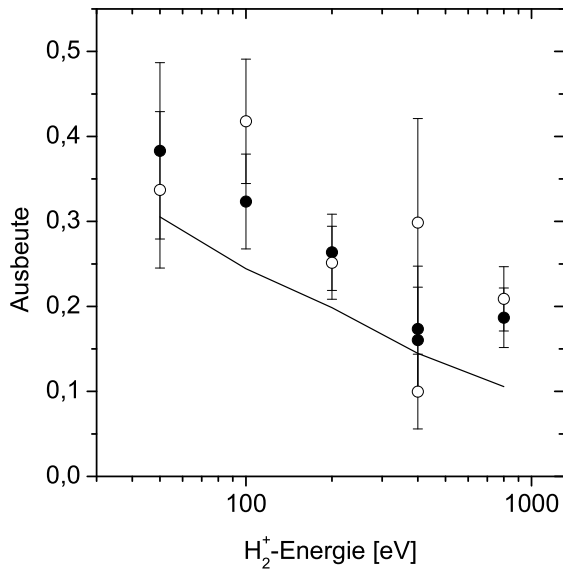


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Wachstumsausbeute von der Ionenenergie für H_2^+/CH_3 (volle Symbole) und $\text{H}_2^+/\text{CH}_3/\text{H}$ (offene Symbole). Die Fehlerbalken geben den nach Gl. (3.5) berechneten Gesamtfehler der Ausbeute. Die Teilchenflußdichten sind im Text angegeben. Die durchgezogene Linie ist die mit TRIM.SP berechnete Verlagerungsausbeute von an der Oberfläche gebundenem Wasserstoff.

ohne als auch mit atomarem Wasserstoff wird die Ausbeute mit steigender Ionenenergie geringer. Abbildung 5.4 zeigt die analogen Daten für He^+ und CH_3 . Auch hier ist der gleiche Trend sichtbar, die Ausbeute geht ebenfalls mit steigender Energie zurück.

Wenn die Erhöhung der Wachstumsraten, wie in Abschnitt 1.3.6 postuliert, durch die ioneninduzierte Schaffung freier Bindungen an der Oberfläche zustande kommt, dann sollte bei einem Überangebot an Methyl, wie im Experiment vorhanden, die Wachstumsausbeute in erster Näherung gleich der Ausbeute sein, mit der die Ionen diese freien Bindungen schaffen. Um diese Ausbeute abzuschätzen, wird angenommen, daß jedes Ereignis, bei dem ein Wasserstoffatom von der Oberfläche verlagert wird, eine freie Bindung hinterläßt. Bezüglich der Verlagerung bzw. Zerstäubung von Kohlenstoffatomen wird angenommen, daß sie nicht zur Aktivierung der Oberfläche beiträgt; ein Kohlenstoffatom besitzt häufig zwei Bindungen zu anderen Kohlenstoffatomen der Schicht, sodaß es wahrscheinlich ist, daß die beiden benachbart geschaffenen freien Bindungen rekombinieren können. Die Verlagerungsausbeute an der Oberfläche (= erste Monolage, 0,2 nm) wurde mit TRIM.SP berechnet. Die Rechnungen wurden für H^+ -Ionen bei diskreten Energien entsprechend der halben Energie der H_2^+ -Ionen bei den einzelnen Meßpunkten durchgeführt und die resultierende Ausbeute mit zwei multipliziert (vgl. Abschnitt 1.3). Die Wasserstoffkonzentration der Schicht wurde auf 0,3 gesetzt und die üblichen Parameter für Verlagerungs- und Oberflächen-Bindungsenergien verwendet (vgl. Abschnitt 1.3.1). Die so erhaltene Ausbeute für die Schaffung freier Bindungen ist in Abb. 5.3 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Zum Vergleich mit den He^+ -Messungen in Abb. 5.4 wurden ebenfalls TRIM.SP-Rechnungen durch-

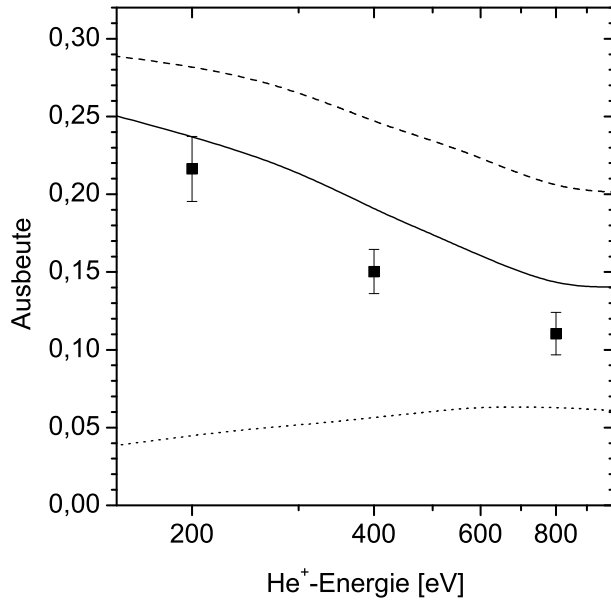


Abbildung 5.4: Energieabhängigkeit der Wachstumsausbeute durch He^+/CH_3 . Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler nach Gl. (3.5) an. Die Linien zeigen die mit TRIM.SP gerechneten Ausbeuten für Wasserstoffverlagerung an der Oberfläche (gestrichelt), die Ausbeute für physikalische Zerstäubung von Kohlenstoff (gepunktet) und die Differenz der beiden Ausbeuten (durchgezogen).

geführt. Als gestrichelte Linie ist die Verlagerungsausbeute Y_{dp}^{H} von H durch He^+ in der ersten Monolage eingetragen. Im Falle von Heliumionen ist die physikalische Zerstäubung von Kohlenstoff nicht mehr vernachlässigbar. Ihre Ausbeute Y_{phys} ist als gepunktete Linie eingezeichnet. Die durchgezogene Linie zeigt die Differenz $Y = Y_{\text{dp}}^{\text{H}} - Y_{\text{phys}}$.

In beiden Fällen ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Daten sehr gut; die absoluten Ausbeuten werden gut wiedergegeben und ebenso die Energieabhängigkeit. Die gute Übereinstimmung unterstützt die Modellvorstellung des ionenunterstützten Wachstums.

Ogleich es sich beim ionenunterstützten Wachstum um einen kombinierten physikalisch-chemischen Effekt handelt, kann TRIM.SP angewandt werden, um die physikalische Komponente zu beschreiben. Da die Ausbeute bei hohem Methylfluß ausschließlich durch die (physikalische) Schaffung freier Bindungen bestimmt wird, kann ihr Absolutwert und ihre Energieabhängigkeit durch die Rechnung auf Basis der BCA vorhergesagt werden.

Mit steigender Energie steigt die Reichweite der Ionen, und ihr Energieverlust an der Oberfläche wird geringer. Der Rückgang der Wachstumsausbeute kann für Wasserstoffionen allein durch den Rückgang der Verlagerungsausbeute in der ersten Monolage erklärt werden. Er ist nicht eine Konsequenz der mit der Energie wachsenden Ausbeute physikalischer Zerstäubung von Kohlenstoff, die für H_2^+ -Ionen im gesamten gezeigten Energiebereich laut der TRIM.SP Rechnungen kleiner als $2 \cdot 10^{-2}$ ist. Im Falle He^+/CH_3 verstärkt die physikalische Zerstäubung die Energieabhängigkeit.

Bei den Wasserstoffionen sind die entsprechend den TRIM.SP-Rechnungen erwarteten Wachstumsausbeuten etwas niedriger als die gemessenen, im Falle der Heliumionen dagegen

liegen sie etwas über den Datenpunkten. Grundsätzlich ist nicht zu erwarten, daß die mit TRIM.SP auf die beschriebene Weise gerechneten Ausbeuten für die Verlagerung von Wasserstoff an der Oberfläche in den absoluten Werten exakt sind. Zum einen ist der Wert der Verlagerungsenergie von Wasserstoff unsicher, wie bereits mehrmals erwähnt wurde. Zum anderen ist die Verlagerungsausbeute proportional zur Konzentration des Wasserstoffs an der Oberfläche. In den Rechnungen wurde sie gleich der Konzentration im Volumen der vordeponierten Substratschicht gewählt, also $c_H = 0,3$; dies ist jedoch nicht zwingend der Fall.

5.1.2 Flußabhängigkeit

Ionen/CH₃

Abbildung 5.5a zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsausbeute durch He⁺/CH₃ von der Ionenflußdichte. Die Ionenenergie beträgt 200 eV, die CH₃-Flußdichte ist konstant bei $\sim 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Ausbeute ist innerhalb der Fehlerbalken bis etwa $j_H = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ konstant, darüber fällt sie deutlich ab. Bisher wurde vereinfachend angenommen, daß die Wachstumsrate gleich der Rate ist, mit der an der Oberfläche freie Bindungen erzeugt werden. Dies gilt allerdings nur, wenn ein großes Überangebot an Methylradikalen vorhanden ist, also für $j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \gg j_{\text{Ion}} \cdot Y_{\text{db}}$. Die Energieabhängigkeit konnte mit diesem Modell gut erklärt werden, eine Abhängigkeit vom Verhältnis der Flußdichten von Ionen und Methylradikalen folgt daraus aber nicht. Das einfachst mögliche Modell, das zu einer Abhängigkeit vom Flußverhältnis führt, ist ein Modell, in dem freie Bindungen durch Ionen geschaffen und durch Chemisorption von CH₃ aufgebraucht werden. Man erhält für die Bedeckung Θ_{db} der Oberfläche mit freien Bindungen die Bilanz

$$n_0 \frac{d\Theta_{\text{db}}}{dt} = j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}} (1 - \Theta_{\text{db}}) - j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \Theta_{\text{db}}, \quad (5.1)$$

worin n_0 die Flächendichte an Oberflächenplätzen und $p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}$ die Chemisorptionswahrscheinlichkeit von CH₃ an einer freien Bindung ist. Durch Nullsetzen der Zeitableitung erhält man die stationäre Bedeckung

$$\Theta_{\text{db}} = \frac{j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}}}{j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}} + j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}}, \quad (5.2)$$

und die Wachstumsausbeute $Y = j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \Theta_{\text{db}} / j_{\text{Ion}}$ lautet entsprechend

$$Y = \frac{j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} Y_{\text{db}}}{j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}} + j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}}. \quad (5.3)$$

Y_{db} wird wieder mittels TRIM.SP-Rechnung durch die Ausbeute für die Verlagerung von Wasserstoff an der Oberfläche abgeschätzt zu $Y_{\text{db}} = 0.285$. Für die Chemisorptionswahrscheinlichkeit wird $p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} = 1$ gewählt (vgl. Abschnitt 1.2.3). Y aus Gl. (5.3) ist in Abb. 5.5a

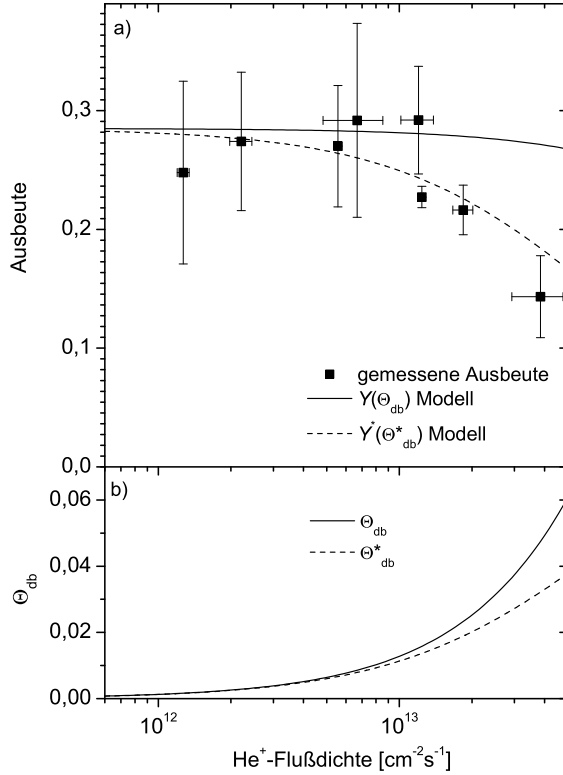


Abbildung 5.5: a) Abhängigkeit der gemessenen Wachstumsausbeute durch 200 eV He⁺/CH₃ von der Ionenflußdichte (Datenpunkte); Y aus Gl. (5.3) und $Y^*(\Theta_{db}^*)$ sind als Linien eingezeichnet; b) Θ_{db} aus Gl. (5.2) und Θ_{db}^* aus Gl. (5.5)

als durchgezogene Linie eingezeichnet. Im gezeigten Bereich liefert das Modell eine nahezu konstante Ausbeute Y , der CH₃-Fluß ist also noch nicht ratenlimitierend. Der Abfall in den Daten oberhalb von $j_{\text{Ion}} = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ läßt sich damit nicht erklären.

Wenn die Bedeckung an freien Bindungen groß wird, so ist anzunehmen, daß es zur Rekombination von Paaren freier Bindungen kommen wird. Das limitiert die maximale Bedeckung Θ_{db}^{max} , die auf einer a-C:H-Oberfläche existieren kann. Mit zunehmendem Θ_{db} wird daher die Wahrscheinlichkeit steigen, daß eine durch ein Ion geschaffene freie Bindung an einer Stelle entsteht, an der sie rekombiniert und daher nicht überlebt. Dieser Prozeß reduziert den Quellterm in Gl. (5.1). In erster Näherung sollte die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination einer neuentstandenen freien Bindung dann $\propto \Theta_{db}$ sein; daher kann die Rekombination in der Form

$$n_0 \frac{d\Theta_{db}^*}{dt} = j_{\text{Ion}} Y_{db} (1 - A\Theta_{db}^*) - j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \Theta_{db}^* \quad (5.4)$$

berücksichtigt werden. Darin ist A ein Maß für die effektive Fläche einer freien Bindung, innerhalb derer sie mit einer weiteren freien Bindung rekombinieren kann. Analog zu Gl. (5.2) erhält man

$$\Theta_{db}^* = \frac{j_{\text{Ion}} Y_{db}}{A j_{\text{Ion}} Y_{db} + j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}}, \quad (5.5)$$

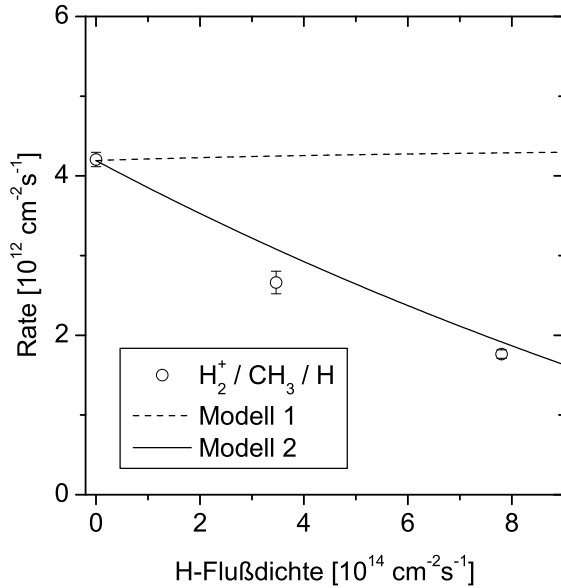


Abbildung 5.6: Abhängigkeit der Wachstumsrate durch $\text{H}_2^+/\text{CH}_3/\text{H}$ von der Wasserstoffflußdichte bei 200 eV Ionenenergie; gestrichelte Linie: Wachstumsrate nach Modell 1 (Gl. (5.7)), durchgezogene Linie: Wachstumsrate nach Modell 2 (Gl. (5.8))

was zur Ausbeute $Y^* = j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \Theta_{\text{db}}^* / j_{\text{Ion}}$ führt.

Die Wachstumsausbeute Y^* ist in Abb. 5.5a als gestrichelte Linie dargestellt. Zur Anpassung an die Daten wurde $A = 11$ gewählt. Abbildung 5.5b zeigt ebenfalls gestrichelt die Bedeckung Θ_{db}^* im Vergleich mit Θ_{db} aus Gl. (5.2); Θ_{db}^* ist bei größeren Ionenflußdichten deutlich kleiner als Θ_{db} .

Durch Y^* wird der in den Daten zu beobachtende Rückgang der Ausbeute oberhalb etwa $j_{\text{Ion}} = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gut reproduziert. Die zunehmende Rekombination mit steigender Bedeckung an freien Bindungen scheint also eine wesentliche Rolle zu spielen. $A = 11$ kann so interpretiert werden, daß im Mittel eine freie Bindung eine effektive Fläche von 11 Oberflächenplätzen einnimmt; wird innerhalb dieser Fläche Wasserstoff verlagert, so rekombiniert die freie Bindung mit der neuentstandenen.

Ionen/ CH_3/H

Abbildung 5.6 zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsrate durch $\text{H}_2^+/\text{CH}_3/\text{H}$ von der Flußdichte des atomaren Wasserstoffs. Die Energie der Ionen betrug 200 eV, die Ionenflußdichte war konstant $2,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und die des Methyls $\sim 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Mit steigender Wasserstoffflußdichte sinkt die Rate deutlich.

Wechselwirken alle drei Strahlen mit der Schicht, so ist die stationäre Bedeckung an freien Bindungen eine Funktion aller drei Flußdichten. Um eine Bilanz der freien Bindungen an der Oberfläche aufzustellen, müssen wenigstens folgende vier Prozesse berücksichtigt werden: (i) Ionen schaffen freie Bindungen durch Verlagerung mit der Ausbeute Y_{db} ;

$p_{\text{abs}}^{\text{H}}$	$p_{\text{add}}^{\text{H}}$	$p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}$	Y_{db}	Y_{chem}	S
0,0045	0,22	1	0,15	0,48	130

Tabelle 5.1: Werte der Modellparameter in den Gln. (5.7) und (5.8)

(ii) atomarer Wasserstoff schafft freie Bindungen durch Abstraktion von an der Oberfläche gebundenem Wasserstoff mit der Wahrscheinlichkeit $p_{\text{abs}}^{\text{H}}$; (iii) atomarer Wasserstoff chemisorbiert an freien Bindungen mit der Wahrscheinlichkeit $p_{\text{add}}^{\text{H}}$; (iv) Methyl chemisorbiert an freien Bindungen mit der Wahrscheinlichkeit $p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}$. Für nicht zu große Bedeckungen Θ_{db} , d. h. wenn die Rekombination freier Bindungen vernachlässigbar ist, lautet die Bilanz für den stationären Fall

$$0 = n_0 \frac{d\Theta_{\text{db}}}{dt} = j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}} (1 - \Theta_{\text{db}}) + j_{\text{H}} p_{\text{abs}}^{\text{H}} (1 - \Theta_{\text{db}}) - j_{\text{H}} p_{\text{add}}^{\text{H}} \Theta_{\text{db}} - j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \Theta_{\text{db}}. \quad (5.6)$$

Mit $\Gamma = j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \Theta_{\text{db}}$ erhält man für die Wachstumsrate

$$(\text{Modell 1}) \quad \Gamma_{(\text{Modell 1})} = j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \cdot \frac{j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}} + j_{\text{H}} p_{\text{abs}}^{\text{H}}}{j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}} + j_{\text{H}} p_{\text{abs}}^{\text{H}} + j_{\text{H}} p_{\text{add}}^{\text{H}} + j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}}. \quad (5.7)$$

Meier et al. [MEIER 2002, MEIER et al. 2002] beschreiben die gleichzeitige Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff und Methylradikalen durch ein Ratengleichungsmodell und geben für die Modellparameter – darunter auch $p_{\text{abs}}^{\text{H}}$, $p_{\text{add}}^{\text{H}}$ und $p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}$ – mittels Bayescher Datenanalyse berechnete Wahrscheinlichkeitsverteilungen an. Das Modell umfaßt aber neben den hier betrachteten Wechselwirkungen von CH_3 und H mit der Oberfläche noch weitere Prozesse. Ferner führen sie drei Oberflächenbedeckungen ein, neben Θ_{db} noch die Bedeckung an wasserstoffterminierten Plätzen Θ_{H} und eine Bedeckung Θ_{H_3} an nichtvernetzten CH_3 -Gruppen. Im einfacheren Modell 1 (Gl. (5.7)) werden die beiden letzteren Bedeckungen zusammengefaßt zu $\Theta_{\text{H}} + \Theta_{\text{H}_3} = 1 - \Theta_{\text{db}}$. Daher muß sich die beste Wahl der Wahrscheinlichkeiten für die betrachteten Reaktionen von H und von CH_3 zwangsläufig etwas von den Erwartungswerten unterscheiden, die Meier et al. angeben. Wie bisher immer, wurde $p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} = 1$ gewählt; der Erwartungswert von Meier ist $\langle p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \rangle = 1,14$. $p_{\text{add}}^{\text{H}}$ wurde gleich dem Erwartungswert $\langle p_{\text{add}}^{\text{H}} \rangle = 0,22$ gesetzt, und $p_{\text{abs}}^{\text{H}} = 0,0045$ wurde so angepaßt, daß für $j_{\text{Ion}} \rightarrow 0$ die Rate gegen die für CH_3/H gemessene geht; für $j_{\text{CH}_3} \sim 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $j_{\text{H}} \sim 0,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ beträgt diese $\Gamma(\text{CH}_3/\text{H}) \sim 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ferner wurde $Y_{\text{db}} = 0,15$ gewählt, um in Abb. 5.6 die Wachstumsrate bei $j_{\text{H}} = 0$ richtig wiederzugeben; der Wert ist damit etwas kleiner als die mit TRIM.SP (100 eV H^+ , $j_{\text{H}^+} = 2j_{\text{H}_2^+}$) berechnete Wasserstoff-Verlagerungsausbeute $Y_{\text{dp}}^{\text{H}} = 0,20$. Die gewählten Werte aller Parameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Die Wachstumsrate $\Gamma_{(\text{Modell 1})}$ nach Gl. (5.7) ist in Abb. 5.6 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Sie ist – im deutlichen Widerspruch zu den Daten – nahezu konstant im darge-

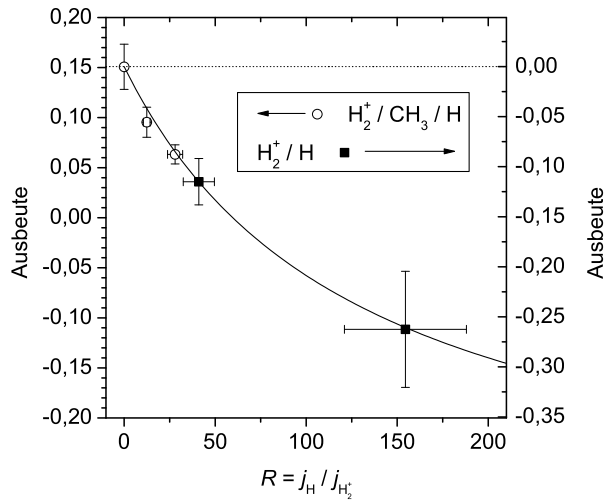


Abbildung 5.7: Vergleich der Abhängigkeiten der Erosionsausbeute durch 200 eV H_2^+ / H (schwarze Quadrate, rechte Skala) und der Wachstumsausbeute durch 200 eV $H_2^+ / CH_3 / H$ (offene Kreise, linke Skala) vom Verhältnis R der Flußdichten von H und H_2^+ . Durchgezogene Linie: Modell der Flußabhängigkeit der chemischen Zerstäubung nach Gl. (4.3) mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Parametern. Gepunktete Linie: Nulllinie der rechten Skala

stellten Bereich. Eine geringfügige Variation der Modellparameter innerhalb vernünftiger Grenzen kann die Modellkurve so verändern, daß sie entweder mit der Wasserstoffflußdichte leicht ansteigt oder leicht sinkt, in jedem Fall aber zeigt sie eine schwache Abhängigkeit von j_H .

Bisher wurde ausschließlich die Aktivierung der Oberfläche betrachtet, um die beobachtete Wachstumsrate zu erklären. Die gleichzeitige Wechselwirkung von Ionen und atomarem Wasserstoff führt allerdings auch zu chemischer Zerstäubung, wie in Kapitel 4 ausführlich diskutiert wurde. Es ist zu erwarten, daß auch beim gleichzeitigen Wechselwirken aller drei Teilchenstrahlen simultan zum Wachstum chemische Zerstäubung stattfindet.

In Abb. 5.7 werden die Ausbeuten des Dreistrahlexperiments aus Abb. 5.6 mit 200 eV $H_2^+ / CH_3 / H$ (offene Kreise) mit den Ausbeuten der chemischen Zerstäubung durch 200 eV H_2^+ / H aus Abb. 4.4 verglichen. Beide Datensätze sind über dem Verhältnis $R = j_H / j_{\text{Ion}}$ aufgetragen. Die linke Skala gibt die Ausbeuten des Dreistrahlexperiments, die rechte die des Zweistrahlexperiments an; negative Ausbeuten bedeuten hier Erosion. Die beiden Skalen sind so gegeneinander verschoben, daß sich verschwindende chemische Zerstäubung des Zweistrahlexperiments und die Wachstumsausbeute im Dreistrahlexperiment bei $R = 0$ auf gleicher Höhe befinden (gepunktete Linie).

Die durchgezogene Linie zeigt das Modell der Flußabhängigkeit der chemischen Zerstäubung nach Gl. (4.3). Die Modellparameter für 200 eV H_2^+ wurden bereits in Abschnitt 4.2.2 angegeben: $Y_{\text{phys}} = 0$, $Y_{\text{chem}} = 0,48$ und $S = 130$. Das Modell gibt offensichtlich die gemeinsame Flußabhängigkeit beider Datensätze gut wieder. Das heißt, die Abhängigkeit der Wachstums- bzw. Erosionsausbeute durch gleichzeitiges Angebot von Ionen, Methylradikalen und atomarem Wasserstoff vom Wasserstoff/Ionen-Verhältnis R

kann beschrieben werden durch die Differenz einer konstanten Wachstumsrate und der von R abhängigen chemischen Zerstäubungsausbeute.

Auf dieser Basis kann man ein neues Modell formulieren; die Rate der an der Oberfläche stattfindenden Chemisorption wird weiterhin durch Gl. (5.7) beschrieben, aber es wird davon die Rate der chemischen Erosion entsprechend Gl. (4.3) subtrahiert. Man erhält also

$$\begin{aligned}
 \text{(Modell 2)} \quad \Gamma_{\text{(Modell 2)}} = & j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} \cdot \frac{j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}} + j_{\text{H}} p_{\text{abs}}^{\text{H}}}{j_{\text{Ion}} Y_{\text{db}} + j_{\text{H}} p_{\text{abs}}^{\text{H}} + j_{\text{H}} p_{\text{add}}^{\text{H}} + j_{\text{CH}_3} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3}} \\
 & - \frac{j_{\text{H}} j_{\text{Ion}}}{j_{\text{H}} + S j_{\text{Ion}}} Y_{\text{chem}}. \tag{5.8}
 \end{aligned}$$

In Abb 5.6 ist Modell 2 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Da der auch in Modell 1 vorkommende Term in Abb. 5.6 zu einer fast konstanten Rate führt (gestrichelte Linie), ist die Flußabhängigkeit von Modell 2 fast ausschließlich durch den zweiten Term gegeben, also durch die chemische Zerstäubung. Die Übereinstimmung mit den Daten ist sehr gut.

Als wesentliches Ergebnis dieses Abschnitts ist festzuhalten, daß chemische Zerstäubung als Konkurrenzprozeß zum ioneninduzierten Wachstum eine wesentliche Rolle spielt, falls zusätzlich zum Ionenbeschuß auch atomarer Wasserstoff auf die Schicht trifft. Die resultierende Rate wird gut durch die Summe der Raten der beiden Teilprozesse wiedergegeben. Dies ist mit dem Mechanismus der chemischen Zerstäubung vereinbar: Während Oberflächenaktivierung und das daraus resultierende Wachstum ein reiner Oberflächenprozeß ist, ist die chemische Zerstäubung ein Volumenprozeß, der innerhalb der gesamten Reichweite des atomaren Wasserstoffs bzw. der Ionen stattfindet, je nachdem, welche die kleinere ist. Die chemische Zerstäubung scheint den Zustand der Oberfläche – insbesondere Θ_{db} – nicht wesentlich zu beeinflussen.

5.2 Schichtmodifikation

Bislang wurden in diesem Kapitel stationäre Wachstumsraten betrachtet. Dabei zeigte sich, daß sowohl Oberflächenprozesse als auch Prozesse, die innerhalb der Reichweite der Ionen unter der Oberfläche ablaufen, die beobachteten Raten bestimmen. Daneben wurde bereits in Abb. 5.1 deutlich, daß Ionenbeschuß auch die existierende Schicht modifiziert.

5.2.1 Einfluß der Ionen auf die Schichteigenschaften

Eine repräsentative Größe zur Charakterisierung der Schichteigenschaften ist der Brechungsindex n . Aus Plasmaexperimenten ist bekannt, daß der Brechungsindex mit der Ionenenergie steigt [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999]. In Abb. 5.8 ist der Brechungsindex

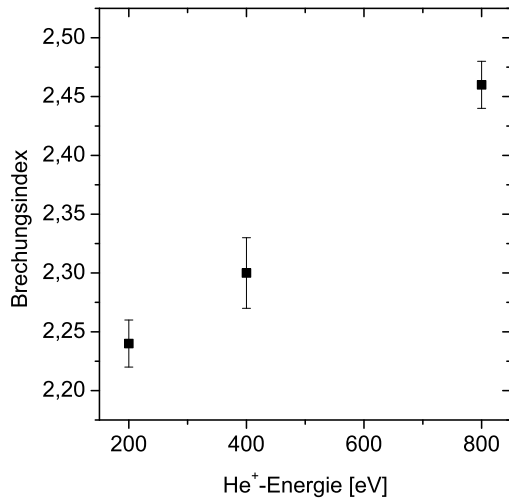


Abbildung 5.8: Energieabhängigkeit des Brechungsindex von der Ionenenergie beim Wachstum durch He⁺/CH₃

von Schichten, die durch He⁺/CH₃ gewachsen wurden, als Funktion der Ionenenergie aufgetragen. Er wurde bestimmt durch Anpassen eines optischen Modells an die Ellipsometriedaten während des stationären Wachstums. Die Flußdichten betragen $\sim 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die Methylradikale und $\sim 1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die Ionen. Der Brechungsindex steigt ungefähr linear mit der Ionenenergie an.

Wie in Abschnitt 1.1 bemerkt und in Abb. 3.4 gezeigt, ist der Brechungsindex plasmadeponierter Schichten stark mit ihrem Wasserstoffgehalt korreliert. Die Zunahme von n mit steigender Ionenenergie wird daher allgemein auf eine Reduktion der Wasserstoffkonzentration durch vermehrtes Austreiben von Wasserstoff zurückgeführt (vgl. auch Abschnitt 3.2.2). Da im Plasma die wachsende Schicht gleichzeitig auch einem Fluß von atomarem Wasserstoff ausgesetzt ist, wird es zu einem Gleichgewicht zwischen dem Einbau von atomarem Wasserstoff und dessen Austreiben durch Ionen kommen. In Abb. 5.9a ist der Brechungsindex des wachsenden Volumenmaterials in einem Experiment mit H₂⁺-Ionen und CH₃ verglichen mit dem, den man erhält, wenn zusätzlich atomarer Wasserstoff angeboten wird. Die Ionenflußdichte beträgt $\sim 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, die des Methyls ist $\sim 1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und die H-Flußdichte beträgt $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Die Brechungsindizes unter den beiden verglichenen Wachstumsbedingungen sind oberhalb ca. 100 eV innerhalb der Streuung der Datenpunkte identisch. Bei 50 eV jedoch ist der Brechungsindex bei zusätzlichem H-Angebot deutlich geringer als der ohne. Der Wert bei 0 eV Ionenenergie, was gleichbedeutend mit $j_{\text{Ion}} = 0$ ist, ist ebenfalls bekannt aus dem Wachstum durch CH₃/H. Er beträgt $n \sim 1,5$. Die gepunkteten Linien sollen das Auge leiten. Bezüglich der Wasserstoffkonzentration heißt das, daß der atomare Wasserstoff bei niedrigeren Ionenenergien das Austreiben von Wasserstoff durch die Ionen teilweise kompensieren kann, bei höheren Energien jedoch nicht.

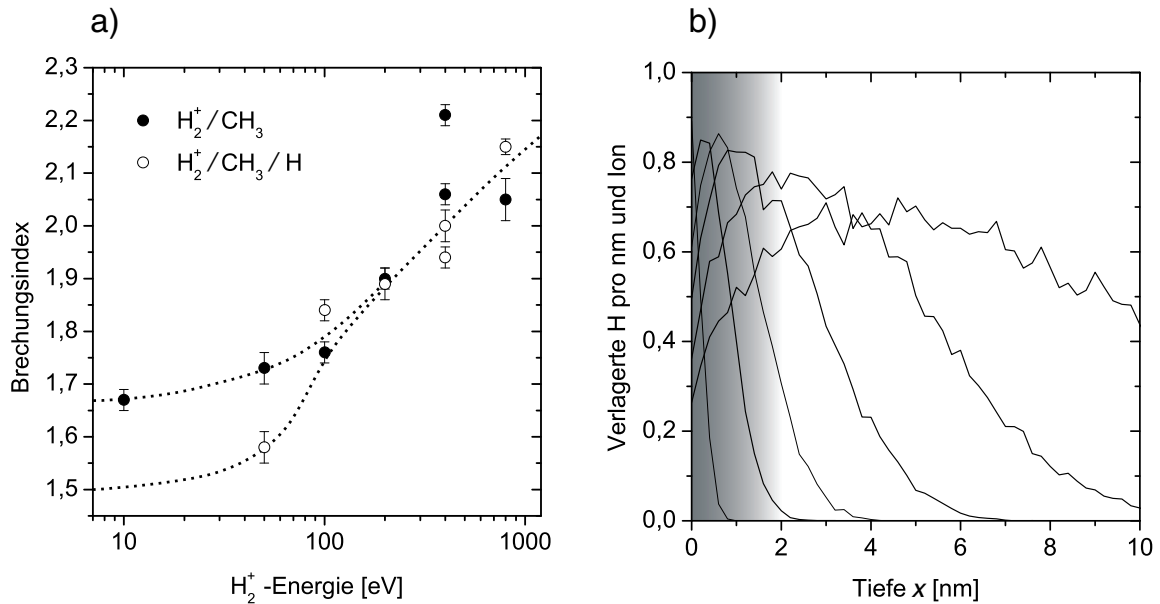


Abbildung 5.9: (a) Energieabhängigkeit des Brechungsindex von der Ionenenergie beim Wachstum durch H_2^+/CH_3 (gefüllte Symbole) und durch $H_2^+/CH_3/H$ (offene Symbole). Die gepunktete Linie sollen das Auge leiten. (b) Verlagerte Wasserstoffatome pro nm Tiefenintervall und einfallendem H^+ -Ion. Die einzelnen Kurven gehören mit steigender Reichweite zu den H^+ -Ionenenergien 5, 25, 50, 100, 200 und 400 eV bzw. den doppelten Energien für H_2^+ -Ionen. Der grau schattierte Bereich symbolisiert die Reichweite des atomaren Wasserstoffs.

Der Effekt läßt sich durch den Vergleich der Reichweiten von H und H_2^+ plausibel erklären: In Abb. 5.9b sind die Verlagerungsausbeuten von Wasserstoff durch H^+ -Ionen als Funktion der Tiefe x unter der Oberfläche gezeigt. Sie wurden mit TRIM.SP berechnet für die H^+ -Energien von 5, 25, 50, 100, 200 und 400 eV, die dazugehörigen Energien der H_2^+ -Ionen sind entsprechend doppelt so hoch. Der grau schattierte Bereich symbolisiert die einige Nanometer dicke, oberflächennahe Schicht, in die auch der atomare Wasserstoff eindringt. Wählt man seine maximale Reichweite gleich 2 nm, so finden offensichtlich alle Verlagerungen durch H_2^+ -Ionen mit Energien ≤ 50 eV innerhalb der Reichweite des Wasserstoffs statt, und können entsprechend kompensiert werden. Für H_2^+ -Energien ≥ 100 eV hingegen findet ein Teil der Wasserstoffverlagerungen außerhalb der Reichweite von H statt, weshalb die dort erzielte Reduktion der Wasserstoffkonzentration irreversibel ist.

5.2.2 Transiente Phasen am Beginn der Experimente

Bevor stationäres Wachstum erreicht wird und die Ellipsometrie Kurve dem Modell einer homogen wachsenden Schicht folgt, wird in den Ellipsometriedaten die Modifikation der Schicht durch die Ionen sichtbar. Dies wurde bereits in Abb. 5.1 deutlich. Abbildung 5.10

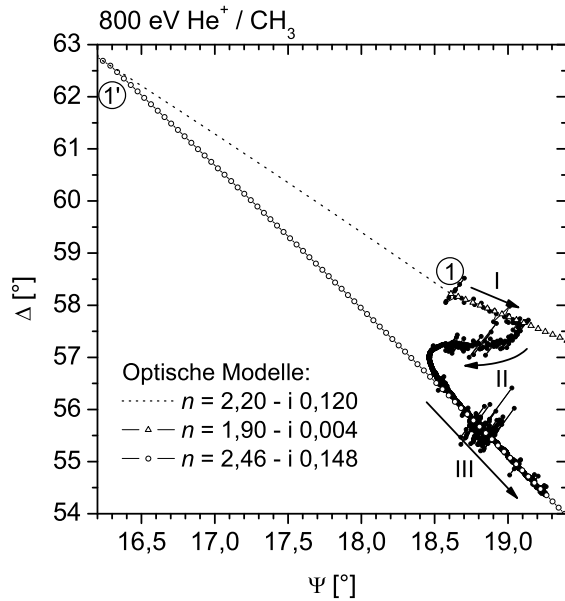


Abbildung 5.10: Ellipsometriedaten in der Anfangsphase des Wachstums durch 800 eV He⁺/CH₃ (gefüllte Punkte); die Flußdichten waren in allen Messungen gleich. Eingezeichnet sind ferner drei optische Modelle (siehe Text).

zeigt die Anfangsphase einer Messung mit 800 eV He⁺-Ionen und CH₃. Die Substratschicht war vor dem gezeigten Experimentbeginn in frisch deponiertem Zustand. Zuerst wird der Methylstrahl und ca. 30 s später der Ionenstrahl eingeschaltet. Die Ionenflußdichte beträgt $\sim 7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und die Methylflußdichte $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Das Ellipsometriesignal folgt in der Anfangsphase einer gespiegelten „S“-Kurve in der Ψ - Δ -Ebene; es wandert zunächst in Abschnitt I sehr schnell, wird dann kontinuierlich langsamer, während es zweimal seine Richtung ändert (Abschnitt II), bevor es schließlich in den stationären Abschnitt III übergeht, der sich gut durch das optische Modell einer homogen wachsenden Schicht mit $\hat{n} = 2,46 - i 0,148$ beschreiben läßt. Abbildung 5.11 zeigt die entsprechende Anfangsphase für Experimente mit 200, 400 und 800 eV He⁺/CH₃. Die „gespiegelte S-Form“ wird umso ausgeprägter, je höher die Ionenenergie ist; bei 200 eV ist sie kaum zu sehen.

Zur Interpretation dieses Kurvenverlaufs in Abb. 5.10 kann man versuchen, die einzelnen Abschnitte bekannten qualitativen Verläufen zuzuordnen. Abschnitt III ist, wie schon bemerkt, die stationäre Wachstumsphase. Laut optischem Modell wächst eine Schicht mit einem Brechungsindex $n = 2,46$. Abschnitt I läuft in eine sehr ähnliche Richtung, weshalb er sich am naheliegendsten ebenfalls als Wachstum interpretieren läßt. Die Kurve verläuft in diesem Abschnitt etwas flacher, was durch das Wachsen einer wasserstoffreicheren Schicht mit entsprechend niedrigerem Brechungsindex $n = 1,9$ erklärbar ist. Abschnitt II zeigt eine deutliche Ähnlichkeit mit der in Abb. 3.5 gezeigten Modellrechnung für das Austreiben von Wasserstoff. Man kann diesen Abschnitt daher interpretieren als fortschreitende Wasserstoffverarmung in der Substratschicht. Unter der Annahme, daß die Konzentration

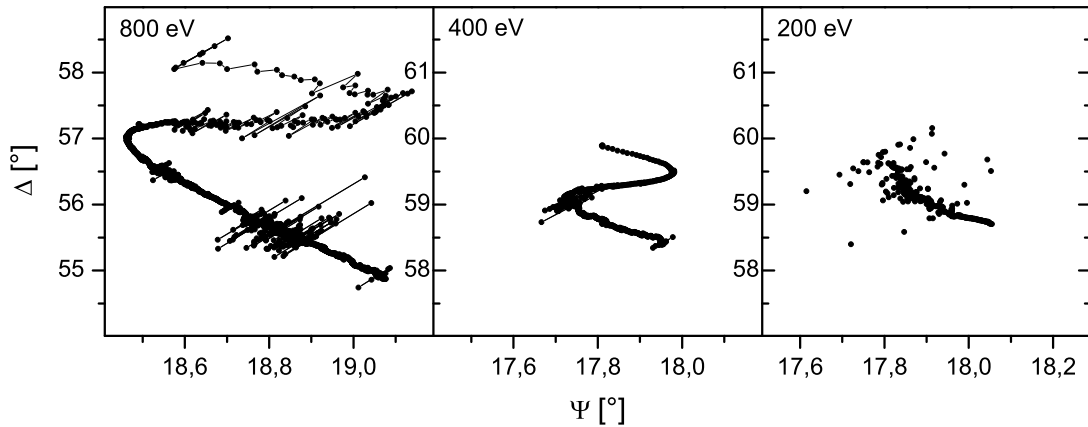


Abbildung 5.11: Ellipsometriedaten in der Anfangsphase des Wachstums durch He^+/CH_3 bei 200, 400 und 800 eV Ionenenergie

des Wasserstoffs im modifizierten Bereich der Substratschicht homogen sinkt, läßt sich die Tiefe, bis zu der diese Modifikation stattfindet, aus den optischen Modellen einfach abschätzen. Sie ist dann gleich dem Unterschied der Schichtdicken zwischen dem Anfangspunkt von Abschnitt I (Punkt (1)) und der Kreuzung der Modelle der Substratschicht und des stationären Wachstums (Punkt (1')). Laut dem Modell der Substratschicht (gepunktet) beträgt er im Falle der 800 eV-Messung ca. 5 nm. Unter der realistischeren Annahme, daß der Brechungsindex stetig in den der Substratschicht übergeht, würde man einen größeren Abstand zwischen Punkt (1) und Punkt (1') erhalten: Das Modell der modifizierten Schicht würde in diesem Fall mit zunehmender Tiefe unter der Oberfläche immer mehr in Richtung des Modells der Substratschicht verlaufen, weshalb sich (1') von (1) entfernt. Laut TRIM.SP-Rechnungen verlagert 800 eV He^+ bis zu einer Tiefe von ~ 15 nm Wasserstoff; die Dicke der modifizierten Schicht sollte dem entsprechen.

Obwohl Wachstum und Modifikation gleichzeitig erfolgen, sind die Prozesse getrennt sichtbar, weil sie auf stark unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Abschnitt I wird in ca. 200 s durchlaufen, Abschnitt II in ca. 1500 s und der Rest der gezeigten Kurve in ca. 14 000 s. Anfangs überwiegt die zeitliche Veränderung der ellipsometrischen Winkel durch das vermutete schnelle Wachstum (Abschnitt I). Die Wachstumsrate sinkt allerdings auf einen wesentlich kleineren stationären Wert. In Abschnitt II dominiert das Austreiben von Wasserstoff die Veränderung der ellipsometrischen Winkel. Schließlich wird ein stationäres Tiefenprofil erreicht, und die einzige verbleibende zeitabhängige Größe ist die Schichtdicke; man beobachtet stationäres Wachstum in Abschnitt III.

Bestimmt man am Beginn von Abschnitt I die Wachstumsrate ($n = 1,9 - i0,01$, $n_C = 7,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), so erhält man $\Gamma \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; das stationäre Wachstum ist mit $\Gamma \sim 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ca. 50 mal langsamer. Weshalb ist die anfängliche Rate so viel höher als die stationäre, bzw. wodurch kommt der drastische Rückgang der Rate zustande? Folgende mögliche Erklärungen bieten sich an.

(i) Die beobachtete stationäre Rate ist das Resultat einer Konkurrenz zwischen ioneninduziertem Wachstum und chemischer Zerstäubung. Bisher wurde stets davon ausgegangen, daß chemische Zerstäubung das Angebot atomaren Wasserstoffs *von außen* erfordert. CH_3 -Radikale bringen aber ebenfalls viel Wasserstoff in die Schicht ein, sodaß der Wasserstoffgehalt in Oberflächennähe hoch gehalten wird. Wenn dieser in gebundenem Zustand eingebrachte Wasserstoff ebenfalls zur chemischen Zerstäubung beitragen kann, dann wird die Zerstäubungsrate von der Wasserstoffkonzentration in dieser Oberflächenschicht und deren Dicke abhängen. Am Beginn des ioneninduzierten Wachstums existiert diese Schicht noch nicht, daher findet kaum chemische Zerstäubung statt. Mit wachsender Dicke der Oberflächenschicht steigt aber die chemische Zerstäubungsrate, bis schließlich stationäre Bedingungen erreicht werden. Die anfängliche Wachstumsrate ist ungefähr gleich der Flußdichte der Methylradikale. Um diese hohe Rate zu erklären, müßte allerdings $\Theta_{\text{db}} \sim 1$ angenommen werden. Dies bedeutet, daß die Oberflächenaktivierung durch Ionenbeschuß erheblich größer ($Y_{\text{db}} \sim 5$) sein müßte, als bisher durch TRIM.SP-Rechnungen abgeschätzt wurde ($Y_{\text{db}} \sim 0,1$). Hiergegen spricht der Vergleich zweier Erosionsraten eines Experiments mit Ar^+ -Ionen: Eine Schicht wurde anfangs durch $\text{Ar}^+/\text{H}/\text{CH}_3$ und anschließend durch Ar^+/H erodiert. In erster Näherung sollte die Differenz der beiden Raten gerade durch die Rate des reinen ioneninduzierten Wachstums gegeben sein. Tatsächlich ist die Differenz der gemessenen Netto-Erosionsrate nur in der Größenordnung der durch TRIM.SP-Rechnungen erwarteten ioneninduzierten Wachstumsrate.

(ii) Es handelt sich in Abschnitt I nicht um Wachstum, sondern um die Implantation von He^+ und die daraus resultierende Modifikation der Schicht. Der beobachtete Verlauf der Ψ - Δ -Kurve kann aber nur modelliert werden, wenn zusätzlich zu einer Änderung von \hat{n} in einer einige Nanometer dicken Oberflächenschicht auch eine Zunahme der Schichtdicke um $\sim 1 \text{ nm}$ angenommen wird; Implantation von He könnte zu einer solchen Volumenzunahme führen. Als Gegenargument kann angeführt werden, daß eine solche Anfangsphase nicht beobachtet wird, wenn eine frisch deponierte Schicht nur Ionenbombardement ausgesetzt wird.

(iii) In Abschnitt I wird der Einbau von Wasserstoff in einen oberflächennahen Bereich sichtbar. Wasserstoffeinbau in die wasserstoffarme Substratschicht könnte ebenfalls zu einer Volumenzunahme und damit zu einer Zunahme der optischen Dicke der Schicht führen. Für

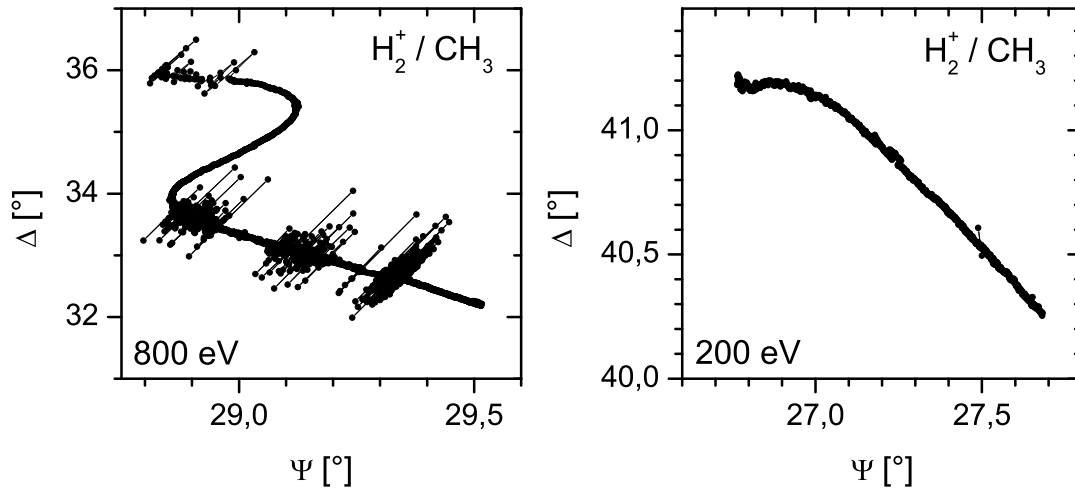


Abbildung 5.12: Ellipsometriedaten in der Anfangsphase des Wachstums durch H_2^+/CH_3 bei 200 und 800 eV Ionenenergie

diese Erklärung spricht, daß ein ähnlicher Anfangsverlauf der Ψ - Δ -Kurve wie in Abschnitt I auch zu sehen ist, wenn zum Ionenstrahl atomarer Wasserstoff zugeschaltet wird.

Auf Grundlage der Daten kann der in Abschnitt I wesentliche Prozeß nicht eindeutig identifiziert werden. Die Klärung der Frage bleibt zukünftigen Experimenten vorbehalten.

In Abb. 5.12 sind die Anfangsphasen der analogen Experimente mit H_2^+ -Ionen anstelle von He^+ gezeigt. Die Ionenflußdichte betrug in diesem Fall ca. $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und die Methylflußdichte wiederum $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Bei 800 eV Energie der H_2^+ -Ionen zeigt die Anfangsphase wie im Falle von He^+ eine gespiegelte S-Form. Bei 200 eV dagegen geht die anfängliche Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung; die Richtung entspricht einer Zunahme des Wasserstoffgehalts. Als plausible Erklärung für dieses Verhalten bietet sich an, daß bei geringen Energien die Implantation der Wasserstoffionen die ioneninduzierte Wasserstoffverarmung überwiegt.

Optisches Modell der transienten Anfangsphase

Die Vorstellung, die dem optischen Modell in Abschnitt 3.2.2 zugrunde lag, nämlich daß der Wasserstoff durch Ionen *homogen* aus einem Bereich der Schicht ausgetrieben wird, ist sicherlich eine grobe Vereinfachung. Im folgenden wird von einer realistischeren Modellvorstellung ausgegangen.

Grundsätzlich kommt es zum ioneninduzierten Austreiben von Wasserstoff durch Verlagerung von Wasserstoff in der Schicht. Dieser rekombiniert in der Tiefe zu H_2 und diffundiert an die Oberfläche (vgl. Abschnitt 1.3.3 und [MÖLLER und SCHERZER 1987]). Für das

Modell wird angenommen, daß der verlagerte Wasserstoff lokal mit gebundenem Wasserstoff rekombiniert. Dann ist die Verlustrate in der Tiefe x unter der Oberfläche proportional zu $j_{\text{Ion}} y_{\text{dp}}^{\text{H}}(x) c_{\text{H}}(x)$. Hierin ist j_{Ion} die Flußdichte der Ionen, y_{dp}^{H} die Dichte der Ausbeute der Verlagerung an Wasserstoff und c_{H} die Konzentration an gebundenem Wasserstoff. Somit ist die zeitliche Änderung der Wasserstoffkonzentration in einem Tiefenintervall $[x; x + \Delta x]$ gegeben durch

$$n_{\text{H}}^0 \frac{dc_{\text{H}}(x, t)}{dt} = p_{\text{Rekomb}} c_{\text{H}}(x, t) j_{\text{Ion}} y_{\text{dp}}^{\text{H}}(x, c_{\text{H}}(x, t)) \Delta x. \quad (5.9)$$

p_{Rekomb} ist die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination und n_{H}^0 die Anzahl der H-Atome pro Flächeneinheit und Tiefenintervall der Dicke Δx , die zu $c_{\text{H}} = 1$ gehört.

Die Verlagerungsausbeute y_{dp}^{H} hängt selbst von c_{H} ab. Diese Abhängigkeit sollte näherungsweise linear sein und man kann schreiben

$$y_{\text{dp}}^{\text{H}}(x, c_{\text{H}}(x, t)) = y_{\text{dp}}^{\text{H}}(x, c_{\text{H}}^0) \frac{c_{\text{H}}(x, t)}{c_{\text{H}}^0}, \quad (5.10)$$

worin c_{H}^0 eine feste Wasserstoffkonzentration ist, für die die tiefenabhängige Verlagerungsausbeute berechnet wird. Die Berechnung von $y_{\text{dp}}^{\text{H}}(x, c_{\text{H}}^0)$ erfolgt mit TRIM.SP.

Für die weitere Rechnung wird die Schicht in N homogene Tiefenintervalle mit der Dicke $\Delta x \ll$ Ionenreichweite diskretisiert. Das Wasserstofftiefenprofil wird iterativ in kleinen Fluenzschritten $\Delta \Phi_{\text{Ion}} = j_{\text{Ion}} \Delta t$ berechnet, indem mit Gl. (5.9) eine neue Wasserstoffkonzentration für jedes Tiefenintervall berechnet wird und anschließend mit dieser durch Gl. (5.10) y_{dp}^{H} für den nächsten Schritt aktualisiert wird. Die Änderung der Massendichte in den Tiefenintervallen gemäß Abb. 3.4 und damit der Dicke der Intervalle wird der Einfachheit halber in diesem Modell nicht berücksichtigt.

Um auch das simultan ablaufende Wachstum in das Modell mit einzuschließen, wird in jedem Schritt der iterativen Rechnung an der Oberfläche durch Chemisorption von Methyl eine wasserstoffreiche Schicht aufgewachsen. Die schnelle anfängliche Veränderung der ellipsometrischen Winkel, deren Mechanismus nicht abschließend geklärt werden konnte, wird in der Simulation nicht berücksichtigt. Die Dicke Δd der Schicht, die pro Rechenschritt aufwächst, hängt ab von der Ausbeute der Schaffung freier Bindungen an der Oberfläche Y_{db} , den Flußdichten der Ionen und der CH_3 -Radikale sowie der Länge der Zeitschritte der Simulation Δt . Y_{db} wird der Verlagerungsausbeute $Y_{\text{dp}}^{\text{H}}(x = 0, c_{\text{H}})$ in der ersten Monolage gleichgesetzt, und deren Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration c_{H} wird analog zu Gl. (5.10) beschrieben durch

$$Y_{\text{db}} = Y_{\text{dp}}^{\text{H}}(0, c_{\text{H}}(0, t)) = Y_{\text{dp}}^{\text{H}}(0, c_{\text{H}}^0) \frac{c_{\text{H}}(0, t)}{c_{\text{H}}^0}. \quad (5.11)$$

Die Bedeckung an freien Bindungen, die sich aus der Balance von Wasserstoffverlagerung und CH₃-Chemisorption ergibt, erhält man aus Gl. (5.2). Der Schichtdickenzuwachs pro Zeitschritt wird dann gemäß

$$\Delta d = \frac{1}{n_C} p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} j_{\text{CH}_3} \Theta_{\text{db}} \Delta t \quad (5.12)$$

berechnet. Die Kohlenstoffdichte wird als konstant angenommen zu $n_C = 9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, und wie bisher wird $p_{\text{add}}^{\text{CH}_3} = 1$ gesetzt. Der anfängliche Wert der Wasserstoffkonzentration der neu chemisorbierten Schicht wird gleich 0,66 gesetzt².

Um die optische Antwort des Systems, d. h. die ellipsometrischen Winkel, zu erhalten, werden jedem Tiefenintervall mit den analytischen Fitformeln aus Abb. 3.4 die optischen Konstanten $n(c_H, x)$ und $\kappa(c_H, x)$ zugeordnet. Anschließend werden, wie in Anhang C ausgeführt, für den Stapel N homogener Tiefenintervalle die Reflexionskoeffizienten r_s und r_p berechnet.

Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Berechnung der ellipsometrischen Winkel aus dem Wasserstoffprofil nur qualitativ ist. Der verwendete Zusammenhang zwischen optischen Parametern und Wasserstoffkonzentration stammt von plasmadeponierten Schichten und muß nicht notwendigerweise bei den in dieser Arbeit durch Ionenbeschuß modifizierten Schichten der gleiche sein. Ferner muß der Zusammenhang zu kleinen Wasserstoffkonzentrationen hin extrapoliert werden, bei denen keinerlei Messungen vorhanden sind.

Vergleich Modell – Daten

Abbildung 5.13a zeigt die simulierten Ellipsometriedaten bei drei He⁺-Energien von 200, 400 und 800 eV. Abbildung 5.13b zeigt die zugehörigen Wasserstofftiefenprofile am Ende der Ψ - Δ -Kurven in Abb. 5.13a. Die senkrechte gepunktete Linie markiert die anfängliche Lage der Oberfläche ($x = 0$).

Die simulierten Kurven geben zwei experimentelle Befunde richtig wieder. (i) Die Verschiebung durch die Wasserstoffverarmung – in Abb. 5.10 Abschnitt II genannt – wird mit steigender Ionenenergie ausgeprägter. Die größere Ionenreichweite führt dazu, daß aus einem größeren Bereich unterhalb der ursprünglichen Oberfläche Wasserstoff ausgetrieben wird, und die größere Verlagerungsausbeute führt zu einer niedrigeren Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoff. (ii) Im stationären Wachstum verlaufen die Kurven mit steigender Ionenenergie steiler; der Brechungsindex der neu wachsenden Schichten steigt mit der Ionenenergie, da ihr Wasserstoffgehalt geringer ist, wie die Profile in Abb. 5.11 zeigen.

²Der maximale Wasserstoffgehalt würde erreicht, wenn von jedem adsorbierten Methylradikal ein H-Atom abstrahiert würde und ein weiteres Radikal an der entstandenen freien Bindung chemisorbieren würde. Es würden Polyethylenketten wachsen, die eine Wasserstoffkonzentration von 2/3 besäßen.

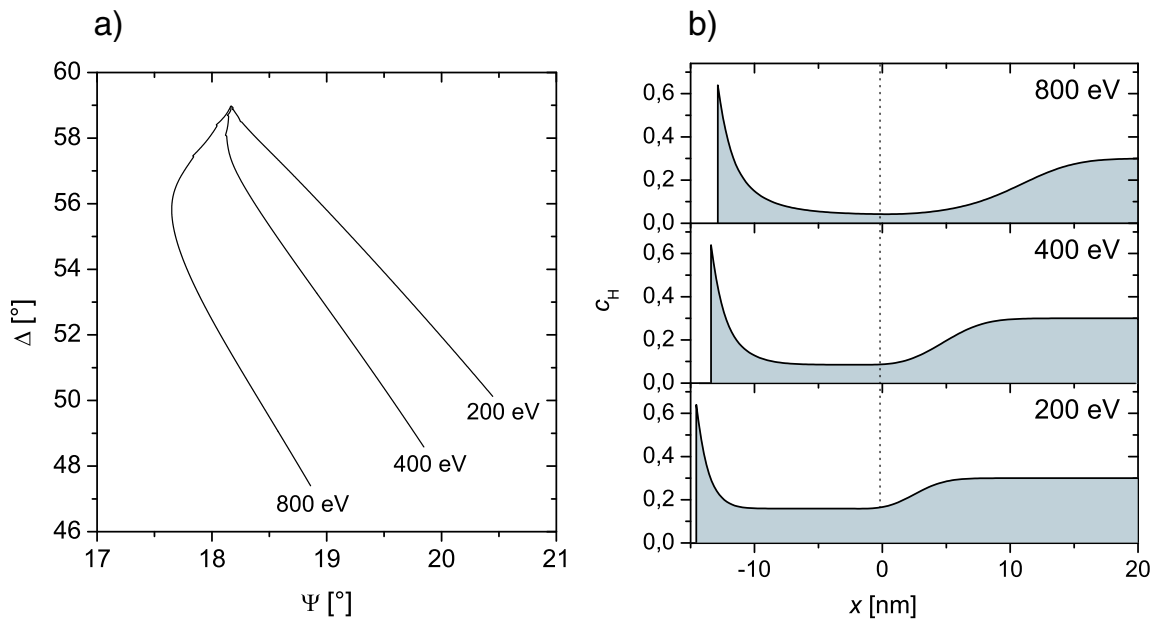


Abbildung 5.13: a) Simulierte Ellipsometriedaten; b) Wasserstofftiefenprofile am Ende der Ψ - Δ -Kurven

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die ioneninduzierte Modifikation der Schichtzusammensetzung und die daraus resultierende Veränderung der optischen Eigenschaften der Schicht gut auf der Basis mit TRIM.SP berechneter Verlagerungsausbeuten simuliert werden können. Chemische Reaktionen müssen durch zusätzliche Modellannahmen berücksichtigt werden; die für das Austreiben von Wasserstoff verwendete Annahme, daß verlagertes Wasserstoff lokal mit gebundenem rekombinieren kann und anschließend aus der Schicht diffundiert, hat zu guter Übereinstimmung mit den Messungen geführt.

5.3 Schlußfolgerungen für die plasmagestützte Deposition von a-C:H

Wie in diesem und im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, lassen sich durch das Teilchenstrahlexperiment wesentliche Einsichten in die fundamentalen Wechselwirkungen der Ionen und die gleichzeitige Wechselwirkung von Ionen und den zur Verfügung stehenden anderen Teilchenstrahlen mit der wachsenden Schicht gewinnen. Die experimentellen Befunde lassen sich plausibel auf der Basis von Modellvorstellungen erklären. Die Situation in einem Depositionsplasma ist allerdings deutlich komplizierter, da wesentlich mehr Spezies gleichzeitig an der Schichtoberfläche wechselwirken. Im folgenden wird die Bedeutung

der Ergebnisse aus dem Teilchenstrahlexperiment für die plasmagestützte Deposition von a-C:H diskutiert.

5.3.1 Wachstumsraten

In Abschnitt 5.1 konnte gezeigt werden, daß der in Abschnitt 1.3.6 postulierte Effekt der Erhöhung des Haftkoeffizienten von Methylradikalen durch Ioneninduzierte Aktivierung der Schichtoberfläche existiert. Um die Bedeutung dieses Effektes für ein Depositionsplasma zu beurteilen, müssen folgende Argumente berücksichtigt werden:

(i) Eine erhebliche Erhöhung des Haftkoeffizienten ist nur für solche Spezies möglich, die ohne Oberflächenaktivierung durch eine andere Spezies einen sehr geringen Haftkoeffizienten haben. Für das Methylradikal mit $s \sim 10^{-4}$ sind Erhöhungen um mehrere Größenordnungen möglich. Für andere Radikale wurde festgestellt, daß die Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeiten β bereits in der Größenordnung von eins sind. Nimmt man an, daß s in der gleichen Größenordnung wie β ist, so sind für diese Radikale keine erheblichen Steigerungen des Haftkoeffizienten durch Ionenbeschuß mehr möglich. Ein deutlicher synergistischer Effekt ist daher v. a. für die Radikale von sp^3 -hybridisierten Molekülen [HOPF et al. 2000] zu erwarten, also für C_2H_5 , C_3H_7 oder eben CH_3 . Das Verhältnis des Flusses sehr reaktiver Radikale und kohlenstofftragender Ionen zum Fluß der wenig reaktiven Radikale auf das Substrat wird dann darüber entscheiden, ob sich das Ionenunterstützte Wachstum deutlich auf die gesamte Wachstumsrate auswirkt oder nicht.

(ii) Die sich einstellende Bedeckung an freien Bindungen hängt, wie in Abschnitt 5.1.2 diskutiert, nicht nur von der einfallenden Ionenflußdichte und -energie ab, sondern sie ergibt sich aus einer Balance der Reaktionen sämtlicher freie Bindungen erzeugender oder vernichtender Spezies mit der Oberfläche. Neben den Ionen sind das der atomare Wasserstoff und sämtliche anderen reaktiven Neutralen. Wie in Abschnitt 5.1.2 deutlich wurde, spielt der Einfluß des atomaren Wasserstoffs bei Ionenenergien von einigen 100 eV allerdings erst dann eine Rolle, wenn die Flußdichte von H die der Ionen um mehrere Größenordnungen übersteigt.

(iii) Die maximale Wachstumsrate durch Spezies, die zur Chemisorption bereits existierende freie Bindungen benötigen, ist begrenzt durch die maximale Bedeckung der Oberfläche an freien Bindungen Θ_{db}^{max} . In Abschnitt 5.1.2 wurden Hinweise darauf gefunden, daß Θ_{db}^{max} durch Rekombination benachbarter freier Bindungen auf deutlich unter eins begrenzt ist.

(iv) Als konkurrierender Prozeß zum Ionenunterstützten Wachstum in Anwesenheit von H wurde in Abschnitt 5.1.2 die chemische Zerstäubung identifiziert. Die effektive Wachstumsrate ergibt sich aus linearer Superposition von Wachstum und chemischer

Zerstäubung. In Kohlenwasserstoff-Depositionsplasmen ist grundsätzlich immer atomarer Wasserstoff vorhanden. Sein Fluß auf die Schichtoberfläche hängt von vielen Faktoren wie dem Quellgas, dem Entladungsdruck und der Geometrie des Reaktors ab.

5.3.2 Schichtmodifikation

Während sich die Chemisorption von thermischen reaktiven Teilchen rein an der Oberfläche abspielt, führt die Wechselwirkung der Ionen mit der Schicht unter der Oberfläche zu weiteren Prozessen. Bereits diskutiert wurde die chemische Zerstäubung, die unmittelbaren Einfluß auf die Netto-Wachstumsrate hat, genauso wie die Implantation kohlenstofftragender Ionen. Daneben modifizieren die Ionen unter der Oberfläche die Schicht durch Verlagerung von Kohlenstoff und Wasserstoff, wobei die präferentielle Verlagerung von H zum Austreiben von Wasserstoff führt.

Der Wasserstoffgehalt ist – und damit die mit ihm verknüpften Schichteigenschaften – gegeben durch das Gleichgewicht aus Wasserstoffeintrag durch H und andere wasserstofftragende Spezies und die Wasserstoffverarmung durch Ionen. Wie in Abschnitt 5.2 deutlich wurde, ist die ioneninduzierte Wasserstoffverarmung reversibel, solange in der Tiefe, in der sie stattfindet, auch atomarer Wasserstoff vorhanden ist. Ist die Reichweite der Ionen größer als die des Wasserstoffs, so ist die Modifikation der Schicht irreversibel. Daraus darf aber nicht der Schluß gezogen werden, daß sich bei höheren Biasspannungen unabhängig vom Quellgas der immergleiche Wasserstoffgehalt einstellt; erstens hängt der nach ioneninduzierter Wasserstoffverarmung übrig bleibende Wasserstoffgehalt von der Ausgangskonzentration des Wasserstoffs ab, zweitens ändert sich mit dem Quellgas auch die Zusammensetzung des Ionenflusses und damit die mittlere Wasserstoff-Verlagerungsausbeute, und drittens bringt ein eventuell höherer Anteil an Wasserstoffionen auch mehr Wasserstoff in die Schicht ein. Schwarz-Selinger et al. [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999] fanden bei in C_2H_2 -, C_2H_4 - und C_4H_{10} -Plasmen deponierten Schichten, daß die Brechungsindizes mit steigender Biasspannung bei unterschiedlichen Werten sättigen. Der gleiche Befund ergab sich auch für Schichten, die aus Plasmen von Mischungen aus C_2H_2 und H_2 im Verhältnis 2 : 1 bis 1 : 2 abgeschieden wurden. Generell sank der Brechungsindex mit steigendem Wasserstoffgehalt des Quellgases bzw. mit steigender Wasserstoff-Beimischung. Dagegen hatten Schichten aus Plasmen von Mischungen aus C_4H_{10} und H_2 in Verhältnissen zwischen 1 : 1 und 1 : 6 bei -250 V Bias identische Brechungsindizes. Letzterer Befund ließe sich dadurch erklären, daß bei einem so wasserstoffreichen Kohlenwasserstoff wie C_4H_{10} schon bei moderater Wasserstoff-Beimischung einerseits die chemisorbierte Schicht eine Wasserstoffkonzentration nahe der maximal möglichen erreicht und andererseits Wasserstoffionen die Schichtmodifikation dominieren.

Den Wasserstoffionen kommt bezüglich der Schichtmodifikation aus zweierlei Gründen eine besondere Bedeutung zu. Erstens ist ihre Reichweite deutlich größer als die der Kohlenstoffionen; somit übersteigt – verglichen mit $C_xH_y^+$ – ihre Reichweite schon bei geringerer Biasspannung die Reichweite des atomaren Wasserstoffs, sodaß die dort verursachte Wasserstoffverarmung irreversibel ist. Zweitens verlagern sie sehr viel selektiver Wasserstoff, da ihr Energieübertrag auf Wasserstoff größer ist als auf Kohlenstoff.

Antworten auf die Fragen 2, 3 und 4

Antwort 2: Durch Ionenbeschuß kann der Haftkoeffizient von Methylradikalen um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Die gemessenen Wachstumsausbeuten (eingebaute Kohlenstoffatome pro einfallendem Ion) und ihre Abhängigkeit von der Ionenenergie sind in guter Übereinstimmung mit den Ausbeuten der Verlagerung von Wasserstoff an der Oberfläche; diese wurde mit TRIM.SP berechnet und dient als Abschätzung für die Ausbeute, mit der durch die Ionen freie Bindungen an der Oberfläche geschaffen werden.

Antwort 3: In Anwesenheit atomaren Wasserstoffs tritt als konkurrierender Prozeß zum Ioneninduzierten Wachstum chemische Zerstäubung auf. Die resultierende Wachstumsrate läßt sich gut durch die Differenz aus Ioneninduziertem Wachstum und chemischer Zerstäubung erklären.

Antwort 4: Mit TRIM.SP berechnete Ausbeuten der Verlagerung von Wasserstoff konnten erfolgreich angewandt werden, um in Kombination mit der Modellvorstellung der lokalen Rekombination des verlagerten Wasserstoffs zu H_2 -Molekülen die fortschreitende Wasserstoffverarmung der Schicht unter Ionenbeschuß zu simulieren.

Zusammenfassung

Die gleichzeitige Wechselwirkung von Ionen und neutralen Radikalen mit amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H) wurde untersucht, indem plasmadeponierte a-C:H-Schichten quantifizierten Teilchenstrahlen von Methylradikalen, atomarem Wasserstoff und Ionen ausgesetzt wurden. Mittels in situ Ellipsometrie wurden stationäre Wachstumsraten bestimmt und anhand der Änderung des Brechungsindex Schichtmodifikationen verfolgt.

Chemische Zerstäubung

Bei Raumtemperatur wurden a-C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff und Ar^+ -Ionen mit Energien zwischen 20 und 800 eV erodiert. Ferner wurde bei 200 eV Ionenenergie die Ausbeute der chemischen Zerstäubung (= entfernte Kohlenstoffatome pro einfallendem Ion) als Funktion des Wasserstoff/Ionen-Verhältnisses R gemessen. Die resultierenden Erosionsraten lagen ca. eine Größenordnung sowohl über der Rate der thermischen chemischen Erosion durch H bei Raumtemperatur als auch über der Rate der physikalischen Zerstäubung. Der Effekt ist grundsätzlich in der Literatur bekannt und wird meist als *chemische Zerstäubung* bezeichnet. Die gefundene Abhängigkeit von R konnte gut durch eine analytische Funktion auf der Basis eines Ratengleichungsmodells angepaßt werden. Es zeigte sich, daß die Ausbeute erst bei ungefähr $R = 10^3$ – 10^4 sättigt. Die gemessene Energieabhängigkeit der chemischen Zerstäubungsausbeute wurde mit TRIM.SP-Simulationen verglichen. Es zeigte sich, daß eine Oberflächen-Bindungsenergie von $\sim 0,1$ eV angenommen werden muß, um die beobachtete Erosionsrate durch die in der Literatur vorgeschlagene *kinetische Kohlenwasserstoffemission* erklären zu können; diese Annahme ist unvernünftig, da die Kohlenwasserstoffgruppen an der Oberfläche dann auch bei Raumtemperatur – unabhängig von Ionenbeschuß – thermisch desorbieren könnten.

Alternativ wurde daher folgender Mechanismus der chemischen Zerstäubung vorgeschlagen: Atomarer Wasserstoff, der bis zu einigen nm in die Schicht eindringt, sorgt für eine hohe Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff innerhalb seiner Reichweite. Ionen brechen innerhalb ihrer Reichweite in der Schicht C–C-Bindungen, von denen viele von Wasserstoffatomen passiviert werden, bevor sie durch erneute Ausbildung von C–C-Bindungen rekombinieren können. Durch wiederholte Bindungsbrüche und deren Passivie-

ung durch Wasserstoff bilden sich innerhalb der Reichweite beider einfallender Spezies stabile, flüchtige Kohlenwasserstoffmoleküle, die anschließend thermisch aus der Schicht diffundieren.

Der Mechanismus findet durch einige Ergebnisse aus der Literatur Unterstützung. Diese betreffen die großenteils thermische Energieverteilung der Erosionsprodukte, die beobachtete Zeitverzögerung zwischen der Wechselwirkung der Ionen und der Desorption der Erosionsprodukte und das Teilchenspektrum der Erosionsprodukte. Auf Grundlage des vorgeschlagenen Mechanismus konnte mit Hilfe von TRIM.SP-Rechnungen sehr gut die gemessene Energieabhängigkeit durch Ar^+/H und durch H_2^+/H reproduziert werden.

Das Verständnis des Mechanismus, der der Erosion von Kohlenstoffmaterialien durch Wasserstoffionen bzw. Ionen in Kombination mit atomarem Wasserstoff zugrunde liegt, ist besonders für die Kernfusionsforschung von Bedeutung. In heutigen Divertoren sind die Wände hohen Flüssen von Ionen mit Energien zwischen etwa 10 und 50 eV sowie von atomarem Wasserstoff ausgesetzt. Eine Senkung der Wandtemperatur kann die chemische Erosion durch H weitgehend unterdrücken, jedoch nicht die chemische Zerstäubung. Dem Effekt einer Reduktion des Ionenflusses sind ebenfalls Grenzen gesetzt, da in Anwesenheit atomaren Wasserstoffs bereits vergleichsweise geringe Ionenflüsse zu erheblichen Erosionsausbeuten führen, wie die gemessene Flußabhängigkeit zeigt. Die Reduktion der Ionenenergie schließlich ist vor allem dann eine wirksame Maßnahme zur Senkung der Erosionsraten, wenn die Schwellenenergie der chemischen Zerstäubung unterschritten wird. Für den vorgeschlagenen Mechanismus ist sie durch die Energie gegeben, die mindestens für einen C–C-Bindungsbruch erforderlich ist. Molekulardynamische Simulationen weisen darauf hin, daß dies durch Wasserstoff bis zu ~ 1 eV möglich ist.

Ionenunterstütztes Wachstum

In Experimenten mit He^+ bzw. H_2^+ -Ionen und CH_3 konnte explizit nachgewiesen werden, daß die in der Literatur postulierte ioneninduzierte Erhöhung des Haftkoeffizienten von Radikalen existiert. Es wurden Erhöhungen der Wachstumsrate um ca. zwei Größenordnungen erreicht. Die Energieabhängigkeit des ioneninduzierten Wachstums konnte gut mit der Energieabhängigkeit der ioneninduzierten Oberflächenaktivierung erklärt werden; diese wurde mit TRIM.SP durch die Ausbeute der Verlagerung von Wasserstoff an der Oberfläche abgeschätzt.

Bei einer He^+ -Energie von 200 eV wurde die Abhängigkeit der Wachstumsausbeute (eingebaute Kohlenstoffatome/Ion) von der Ionenflußdichte untersucht. Die Ausbeute sinkt bei konstanter CH_3 -Flußdichte mit steigender Ionenflußdichte. Die Abhängigkeit konnte durch ein Ratengleichungsmodell erklärt werden, das neben der Schaffung freier Bindungen

durch Ionen (abgeschätzt mit TRIM.SP) und ihrer Absättigung durch Chemisorption von CH_3 die spontane Rekombination freier Bindungen an der Oberfläche berücksichtigt.

In weiteren Experimenten wurde neben H_2^+ -Ionen und Methyl zusätzlich atomarer Wasserstoff angeboten. Mit steigendem Wasserstofffluß sinkt die Wachstumsrate. Die Abhängigkeit konnte schlüssig durch die lineare Überlagerung ioneninduzierten Wachstums und chemischer Zerstäubung erklärt werden.

Neben den stationären Wachstumsraten wurde die Abhängigkeit der Eigenschaften der aufwachsenden Schichten von der Ionenenergie untersucht. Ionenbeschuß führt aufgrund der präferentiellen Verlagerung von Wasserstoff zum Austreiben von Wasserstoff aus der Schicht. Es konnte gezeigt werden, daß ioneninduziertes Austreiben von Wasserstoff durch atomaren Wasserstoff kompensiert werden kann, solange die Reichweite der Ionen die Reichweite des atomaren Wasserstoffs nicht übersteigt.

Auf der Basis tiefenabhängiger TRIM.SP-Ausbeuten für die Verlagerung von Wasserstoff im Schichtvolumen wurde mit Hilfe eines Ratengleichungsmodells das Austreiben von Wasserstoff simuliert. Damit konnten die Ellipsometriedaten von Experimenten mit Ionen und CH_3 vor Erreichen stationärer Bedingungen simuliert werden. Die Simulation gibt wesentliche Charakteristika der Ellipsometriekurven und deren Abhängigkeit von der Ionenenergie richtig wieder.

Für die plasmagestützte Deposition amorpher Kohlenwasserstoffschichten lassen sich aus den Ergebnissen folgende wesentliche Erkenntnisse gewinnen:

(i) Obgleich Simulationsrechnungen, die auf der Binärstoßnäherung beruhen, ausschließlich die kinematische Wechselwirkung zwischen Projektil und Targetatomen bzw. zwischen Targetatomen untereinander berücksichtigen, können sie erfolgreich verwendet werden, um chemische Zerstäubung, ionenunterstütztes Wachstum und qualitativ auch das ioneninduzierte Austreiben von Wasserstoff aus der Schicht zu simulieren. Voraussetzung hierfür ist, daß das Zusammenwirken der physikalischen und chemischen Mechanismen durch eine geeignete zusätzliche Modellvorstellung berücksichtigt wird.

(ii) Durch Ionenbeschuß kann der Haftkoeffizient von Radikalen erheblich erhöht werden. Wie stark sich der Effekt auf die Wachstumsrate auswirkt, hängt jedoch von den Flüssen aller Teilchenspezies ab, die mit der Oberfläche wechselwirken.

(iii) Die Netto-Wachstumsrate ist die Differenz zwischen der Rate des Kohlenstoffeintrags in die Schicht und der Rate der gleichzeitig stattfindenden Erosion. Bei der Deposition aus einem Kohlenwasserstoffplasma ist die Erosionsrate nicht nur durch physikalische Zerstäubung und thermische chemische Erosion durch atomaren Wasserstoff bestimmt, sondern es kommt die chemische Zerstäubung als ein wesentlicher Erosionsmechanismus hinzu.

Anhang

A. Bayessche Datenanalyse

In diesem Anhang soll lediglich ein kurzer Abriß der Bayesschen Datenanalyse und des Vorgehens bei der Anwendung in Abschnitt 4.2.2 gegeben werden. Für eine ausführlichere Darstellung wird auf die Literatur verwiesen, z. B. [SIVIA 1996]. Der verwendete Algorithmus und seine Implementierung sind weitgehend identisch zu dem in [MEIER 2002] und [MEIER et al. 2002] und dort nachzulesen.

Bayessche Regeln

Gegeben seien drei Aussagen H , D und I sowie deren komplementäre Aussagen \bar{H} , \bar{D} , \bar{I} . Die *bedingte Wahrscheinlichkeit* $P(H|I)$ bezeichne die Wahrscheinlichkeit, daß die Aussage H richtig ist unter der Bedingung, daß I richtig ist. Sind zwei Aussagen H und G voneinander unabhängig, so faktorisiert die Wahrscheinlichkeit $P(H, G|D)$ in $P(H|D)P(G|D)$. Für bedingte Wahrscheinlichkeiten gelten folgende Rechenregeln:

$$\text{Summenregel} \quad P(H|I) + P(\bar{H}|I) = 1 \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Produktregel} \quad P(H, D|I) = P(H|I)P(D|H, I) = P(D|I)P(H|D, I) \quad (\text{A.2})$$

Hierin bedeutet $P(H, D|I)$ die Wahrscheinlichkeit, daß sowohl H als auch D zutrifft unter der Bedingung I . Aus der Produktregel folgt unmittelbar das

$$\text{Bayessche Theorem} \quad \overbrace{P(H|D, I)}^{\text{Posteriorverteilung}} = \frac{\overbrace{P(H|I)}^{\text{Priorverteilung}} \overbrace{P(D|H, I)}^{\text{Likelihood}}}{P(D|I)}. \quad (\text{A.3})$$

Im folgenden seien D die Daten eines Experiments, H eine physikalische Hypothese bzgl. des Experiments (z. B. der Wert eines Modellparameters) und I zusätzliche Information. Liest man das Bayessche Theorem als Funktion von H , so ist $P(D|I)$ nur eine Normierungskonstante. Die übrigen Terme in Gl. (A.3) haben folgende Bedeutung:

Die *Priorverteilung* $P(H|I)$ bringt das Vorwissen zum Ausdruck, d. h. für wie wahrscheinlich eine Hypothese aufgrund a priori vorhandener Information gehalten wird.

Die *Likelihood* $P(D|H, I)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Experiment die Daten D liefert unter der Annahme, daß die Hypothese H korrekt ist. Wäre die Messung exakt, so wäre die Likelihood eine Deltafunktion, die nur dann von Null verschieden ist, wenn D und die mit der Hypothese H berechneten Daten gleich sind. Daher repräsentiert die Likelihood die Verteilung des Meßfehlers.

Die *Posteriorverteilung* $P(H|D, I)$ ist das Ergebnis der Rechnung. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit für die Hypothese H bei gegebenen Daten und unter Berücksichtigung des Vorwissens an.

Besteht H aus mehreren Teilhypothesen $\{H_1, H_2 \dots H_n\}$ – z. B. mehreren Modellparametern –, so ist man eventuell nur an der Wahrscheinlichkeitsverteilung für ein H_i interessiert, unabhängig von den anderen Teilhypothesen. Sind die möglichen Werte aller H_ℓ kontinuierlich, so läßt sich die sog. *marginale Verteilung* $P(H_i|D, I)$ berechnen, indem man $P(H|D, I)$ über alle möglichen Werte der $H_\ell, \ell \neq i$ integriert, also

$$P(H_i|D, I) = \int P(H|D, I) \prod_{\ell \neq i} dH_\ell. \quad (\text{A.4})$$

Gewählte Prioren und Fehlerbehandlung

Bei der Anwendung Bayesscher Datenanalyse in Abschnitt 4.2.2 ist die Hypothese gegeben durch die drei Modellparameter und die drei Korrekturfaktoren, also $H = \{p_1 \dots p_6\} = \{c_\Gamma, c_{j_{\text{Ion}}}, c_{j_{\text{H}}}, S, Y_{\text{chem}}, Y_{\text{phys}}\}$. Aus ihnen werden gemäß Gl. (4.3) die modellierten Ausbeuten $Y_{\text{Modell}}(R)$ berechnet. Die Daten D sind die gemessenen Ausbeuten $Y(R) = \Gamma(j_{\text{H}}/j_{\text{Ion}})/j_{\text{Ion}}$.

Die Priorverteilungen $P(p_i)$ sollen das vorhandene Vorwissen zum Ausdruck bringen, darüberhinaus aber möglichst wenig Information¹ enthalten. Bzgl. der drei Korrekturfaktoren $c_\Gamma, c_{j_{\text{H}}}$ und $c_{j_{\text{Ion}}}$ ist lediglich bekannt, daß sie nicht negativ und die Erwartungswerte eins sind. In diesem Fall ist der uninformativste Prior der *Exponentialprior*

$$P(p_i) \begin{cases} \propto e^{-p_i/\lambda} & \text{für } p_i \geq 0, \\ = 0 & \text{für } p_i < 0, \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

worin λ der Erwartungswert für p_i ist, also $\lambda = 1$.

Von den Modellparametern S, Y_{chem} und Y_{phys} ist nur bekannt, daß sie positiv sind. Dann ist der Prior, der die wenigste Information enthält, der *flache Prior*

$$P(p_j) = \begin{cases} \text{konst.} & \text{für } p_j \geq 0, \\ 0 & \text{für } p_j < 0. \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

¹Ein Funktional, das den Informationsgehalt einer Verteilung mißt, ist die *Shannon-Entropie* [SIVIA 1996].

Der Prior des gesamten Satzes an Modellparametern $P(H|D)$ ist dann das Produkt der Prioren für die einzelnen Parameter.

Der Meßfehler ε setzt sich zusammen aus einem Fehler bei der Messung der Rate $\delta\Gamma$ sowie Fehlern bei der Bestimmung der Flußdichten δj_H und δj_{Ion} . Für die Verteilung des Meßfehlers fordert man den Erwartungswert null und eine Varianz vom Betrag δY^2 . Die uninformativste Verteilung für den Meßfehler ist in diesem Fall die Gaußsche Verteilung. Wegen $\varepsilon = Y_{\text{Modell}}(j_H, j_{\text{Ion}}) - Y(j_H, j_{\text{Ion}})$ ist diese Verteilung die gesuchte Likelihoodfunktion

$$P(D|H, j_{\text{Ion}}, j_H) \propto \prod_k \exp \left[\frac{- [Y_{\text{Modell}}(j_{H,k}, j_{\text{Ion},k}) - Y(j_{H,k}, j_{\text{Ion},k})]^2}{2 \delta Y(j_{H,k}, j_{\text{Ion},k})^2} \right]. \quad (\text{A.7})$$

Hierin ist k die Nummer des Meßpunktes und $j_X = \{j_{X,1}, \dots, j_{X,N}\}$ bezeichnet die Menge der Flußdichtewerte der Spezies X für den gesamten Datensatz aus N Meßpunkten.

Fehler der Teilchenflußdichten werden dadurch berücksichtigt, daß die Flußdichten als Schätzparameter behandelt werden, von denen die Erwartungswerte $\mathbf{j}_k^0 = (j_{\text{CH}_3,k}^0, j_{\text{H},k}^0)$ und die Standardabweichungen (Fehlerbalken) aus dem Experiment bekannt sind. Als Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\mathbf{j}_k|\mathbf{j}_k^0)$ für die tatsächlichen Teilchenflüsse \mathbf{j}_k wird entsprechend eine Gaußverteilung angenommen. Der Prior des gesamten Satzes von Flußdichten \mathbf{j} ist wiederum durch das Produkt der Prioren der einzelnen Flußdichtevektoren \mathbf{j}_k gegeben.

Das gewünschte Ergebnis der Rechnung – die Posteriorverteilung für die Modellparameter – kann durch Anwendung der Marginalisierungsregel bezüglich der tatsächlichen Teilchenflüsse gewonnen werden. Man erhält

$$P(H|D, \mathbf{j}^0) = \int P(H, \mathbf{j}|D, \mathbf{j}^0) d\mathbf{j}. \quad (\text{A.8})$$

Anwendung des Bayesschen Theorems liefert

$$\begin{aligned} P(H|D, \mathbf{j}^0) &\propto \int P(D|H, \mathbf{j}, \mathbf{j}^0) P(H, \mathbf{j}|\mathbf{j}^0) d\mathbf{j} \\ &= P(H) \int P(D|H, \mathbf{j}) P(\mathbf{j}|\mathbf{j}^0) d\mathbf{j}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Im letzten Schritt wurde ausgenutzt, daß die Likelihood nicht von den Erwartungswerten, sondern lediglich von den tatsächlichen Teilchenflüssen abhängt. Ferner faktorisiert $P(H, \mathbf{j}|\mathbf{j}^0)$, da die Modellparameter H und die Teilchenflüsse \mathbf{j} unabhängig sind. Somit kommen nur mehr die bekannten Verteilungen vor: Die Likelihood (Gl. (A.7)), der Prior für die Modellparameter (Gln. (A.5) und (A.6)) und der Prior für die Teilchenflußdichten.

B. Raumladungsbegrenzung

Betrachtet wird ein Ion mit Masse M und Ladung e in einer Entfernung r von der Strahlachse (z -Richtung) in einem zylinderförmigen Ionenstrahl. Die Ladungsträgerdichte im Strahl sei $n(r, t)$. Dann lautet das Gaußsche Gesetz

$$\oint_F d\mathbf{F} \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_V d^3r n(r), \quad (\text{B.1})$$

oder

$$2\pi r E_r dz = N(z) dz. \quad (\text{B.2})$$

Darin ist $N(z)$ die Ladung pro Länge auf der Strahlachse innerhalb des Radius r . Damit lautet die radiale Bewegungsgleichung für das Ion

$$\ddot{r} = \frac{Ne}{2M\pi\varepsilon_0 r}. \quad (\text{B.3})$$

Ersetzt man r durch die dimensionslose Größe $\xi = r/r_0$, wobei $r_0 = r(t=0)$, so wird Gl. (B.3) zu

$$\ddot{\xi} = \frac{C}{\xi} \quad \text{mit} \quad C = \frac{Ne}{2\pi M\varepsilon_0 r_0^2}. \quad (\text{B.4})$$

Durch Multiplikation mit $\dot{\xi}$ wird daraus

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \dot{\xi}^2 - C \ln \xi \right) = 0 \quad (\text{B.5})$$

oder

$$\frac{1}{2} \dot{\xi}^2 - C \ln \xi = \mathcal{E}_{r,0}. \quad (\text{B.6})$$

Für $\dot{\xi}(0) = 0$ ist die radiale Gesamtenergie $\mathcal{E}_{r,0} = 0$, da $r(t=0) = r_0$ und daher $\ln \xi = 0$. Gl. (B.6) führt auf das Integral [KÖNIGSBERGER 1990]

$$t = \int_{\xi(r=r_0)}^{\xi(r=r_1)} \frac{d\xi}{\sqrt{2C \ln \xi}}. \quad (\text{B.7})$$

Die zurückgelegte Strecke Δz ist mit t und der kinetischen Energie in z -Richtung \mathcal{E}_{ion} verknüpft durch

$$t = \Delta z \sqrt{\frac{M}{2\mathcal{E}_{\text{ion}}}}. \quad (\text{B.8})$$

Der Strom, der innerhalb des Radius r_1 fließt, ist gegeben durch

$$I = N \sqrt{\frac{2\mathcal{E}_{\text{ion}}}{M}}. \quad (\text{B.9})$$

Mit den Gln. (B.7)–(B.9) wird der Strom $I_{r_1, \Delta z}(\mathcal{E}_{\text{ion}})$ berechnet, der maximal innerhalb des Radius $r_1 = 0,75$ cm des Faraday-Cups im Abstand $\Delta z = 3$ cm vom Austritt aus der Abbremsoptik fließen kann. Die Linie in Abb. 2.6 ist mit $r_0 = 0,1$ mm berechnet.

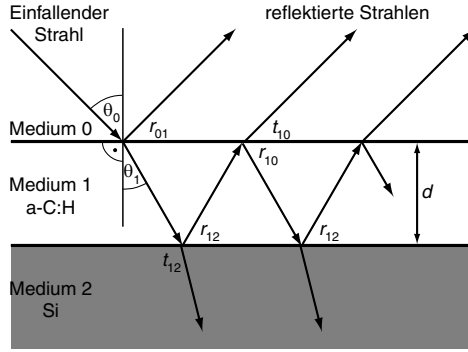


Abbildung C.1: Reflexion an einem Schichtsystem, bestehend aus einer dünnen a-C:H-Schicht und dem Siliziumsubstrat, das wegen seiner Dicke inkohärent behandelt wird

C. Optisches Modell der Reflexion an einem Stapel homogener Schichten

Reflexion und Transmission eines Lichtstrahls an der Grenzfläche eines Mediums 1 zum Medium 2 werden beschrieben durch die *Fresnelkoeffizienten* [HECHT 1987]:

$$\begin{aligned} r_{p,12} &= \frac{E_{r,p}}{E_{0,p}} = \frac{\hat{n}_2 \cos \theta_1 - \hat{n}_1 \cos \theta_2}{\hat{n}_2 \cos \theta_1 + \hat{n}_1 \cos \theta_2} & t_{p,12} &= \frac{E_{t,p}}{E_{0,p}} = \frac{2\hat{n}_1 \cos \theta_1}{\hat{n}_2 \cos \theta_1 + \hat{n}_1 \cos \theta_2} \\ r_{s,12} &= \frac{E_{r,s}}{E_{0,s}} = \frac{\hat{n}_1 \cos \theta_1 - \hat{n}_2 \cos \theta_2}{\hat{n}_1 \cos \theta_1 + \hat{n}_2 \cos \theta_2} & t_{s,12} &= \frac{E_{t,s}}{E_{0,s}} = \frac{2\hat{n}_1 \cos \theta_1}{\hat{n}_1 \cos \theta_1 + \hat{n}_2 \cos \theta_2} \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Die Indizes p und s bezeichnen dabei die Richtungen parallel und senkrecht zur Einfallsebene, und $\hat{n} = n - i\kappa$ ist der komplexe Brechungsindex. Die Beziehung zwischen θ_1 und θ_2 ist durch das *Snelliussche Brechungsgesetz*

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (\text{C.2})$$

gegeben. Betrachtet man ein Schichtsystem wie in Abb. C.1, so müssen die einzelnen Teilstrahlen der Vielfachreflexion kohärent überlagert werden. Für den Reflexionskoeffizienten des gesamten Systems erhält man in diesem Fall

$$r_{\text{Schicht}} = r_{01} + t_{01}t_{10} \sum_{k=0}^{\infty} r_{12}^{k+1} r_{10}^k a^{k+1}, \quad (\text{C.3})$$

worin

$$a = \exp(-2i\beta_{\text{Phase}}) \quad \text{mit} \quad \beta_{\text{Phase}} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \hat{n}_1 d \cos \theta_1 \quad (\text{C.4})$$

die Phasenlage der reflektierten Teilstrahlen berücksichtigt. Ausrechnen der geometrischen Reihe in Gl. (C.3) und Verwendung der Gln. (C.1) liefert den für beide Polarisationsrichtungen gültigen Ausdruck

$$r_{\text{Schicht}} = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-2i\beta_{\text{Phase}})}{1 + r_{01} r_{12} \exp(-2i\beta_{\text{Phase}})}. \quad (\text{C.5})$$

Im Falle von N Schichten kann – ausgehend vom Reflexionskoeffizienten $r_{\text{Schicht},N}$, der für die Reflexion an der Grenzfläche zwischen der $(N - 1)$ -ten und der N -ten Schicht gilt – rekursiv der Reflexionskoeffizienten des gesamten Schichtsystems berechnet werden. Die optische Modellierung eines Schichtstapels ist ausführlich beschrieben in [JACOB et al. 2000, JACOB et al. 2001].

Literaturverzeichnis

- [ANGUS und HAYMAN 1988] J. C. ANGUS und C. C. HAYMAN. *Low-pressure, metastable growth of diamond and “diamondlike” phases*. Science, 241, 913 (1988)
- [ANGUS und JANSEN 1988] J. C. ANGUS und F. JANSEN. *Dense “diamondlike” hydrocarbons as random covalent networks*. J. Vac. Sci. Technol. A, 6, 1778 (1988)
- [AZZAM und BASHARA 1977] R. M. A. AZZAM und N. M. BASHARA. *Ellipsometry and polarized light*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1. Aufl. (1977)
- [BALDEN und ROTH 2000] M. BALDEN und J. ROTH. *New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment*. J. Nucl. Mater., 280, 39–44 (2000)
- [BARONE und GRAVES 1995] M. BARONE und D. GRAVES. *Chemical and physical sputtering of fluorinated silicon*. J. Appl. Phys., 77, 1263 (1995)
- [BECK 2001] R. M. BECK. *Untersuchung von Oberflächenbeschichtungen bei Gefäßstützen zur Reduktion der Restenoserate*. Doktorarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen (2001)
- [BEHRISCH 1981] R. BEHRISCH. *Sputtering by particle bombardment I*. Springer-Verlag, 1. Aufl. (1981)
- [BOHDANSKY et al. 1980] J. BOHDANSKY, J. ROTH und H. BAY. *An analytical formula and important parameters for low-energy ion sputtering*. J. Appl. Phys, 51, 2861 (1980)
- [BOHDANSKY et al. 1981] J. BOHDANSKY, J. ROTH und H. BAY. *Erratum: An analytical formula and important parameters for low-energy ion sputtering*. J. Appl. Phys, 52, 1610 (1981)
- [BOHR 1948] N. BOHR. *The penetration of atomic particles through matter*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 18(8) (1948)
- [BOOTSMA und MEYER 1969] G. A. BOOTSMA und F. MEYER. *Ellipsometry in the sub-monolayer region*. Surface Science, 14, 52 (1969)

- [BRENNER 1990] D. W. BRENNER. *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films*. Phys. Rev. B, 42, 9458 (1990)
- [CHUANG 1980] T. J. CHUANG. *Electron spectroscopy study of silicon surface exposed to XeF₂ and the chemisorption of SiF₄ on silicon*. J. Appl. Phys., 51, 2614 (1980)
- [CLAUSING 1930] P. CLAUSING. *Über die Strahlformung bei der Molekularstömung*. Zeitschrift für Physik, 66, 471 (1930)
- [CLAUSING 1932] P. CLAUSING. *Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge*. Annalen der Physik, 12, 961 (1932)
- [COBURN und WINTERS 1979] J.W. COBURN und H. WINTERS. *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching*. J. Appl. Phys., 50, 3189 (1979)
- [D'AGOSTINO 1990] R. D'AGOSTINO (1990). *Plasma polymerization of fluorocarbons*, Kap. 2 Plasma polymerization of fluorocarbons. Academic Press
- [DAVIS et al. 1998] C. A. DAVIS, G. A. J. AMARATUNGA und K. M. KNOWLES. *Growth mechanism and cross-sectional structure of tetrahedral amorphous carbon thin films*. Phys. Rev. Lett., 80, 3280 (1998)
- [DAVIS et al. 1988] J. W. DAVIS, A. A. HAASZ und P. C. STANGEBY. *Hydrocarbon formation due to combined H⁺ ion and H⁰ atom impact on pyrolytic graphite*. J. Nucl. Mater., 155–157, 234 (1988)
- [DOSE et al. 2001] V. DOSE, R. PREUSS und J. ROTH. *Evaluation of chemical erosion data for carbon materials at high ion fluxes using Bayesian probability theory*. J. Nucl. Mater., 288, 153 (2001)
- [DOUGHTY et al. 1990] D. A. DOUGHTY, J. R. DOYLE, G. H. LIN und A. GALLAGHER. *Surface reaction probability of film-producing radicals in silane glow discharge*. J. Appl. Phys., 67, 6220 (1990)
- [DWORSCHAK et al. 1990] W. DWORSCHAK, R. KLEBER, A. FUCHS, B. SCHEPPAT, G. KELLER, K. JUNG und H. EHRHARDT. *Polymer-like and hard amorphous hydrogenated carbon films prepared in an inductively coupled r.f. glow discharge*. Thin Solid Films, 189, 257 (1990)
- [ECKSTEIN 1991] W. ECKSTEIN. *Computer simulation of ion–solid interactions*. Springer Series in Materials Science, Berlin and Heidelberg, 1. Aufl. (1991)

- [ECKSTEIN et al. 1993] W. ECKSTEIN, C. GARCÍA-ROSALES, J. ROTH und W. OTTENBERGER (1993). *Sputtering data*. IPP-Report 9/82, Max-Planck-Institut für Plasma-physik, 85748 Garching, Deutschland
- [ECKSTEIN und PHILIPPS 1996] W. ECKSTEIN und V. PHILIPPS (1996). *Physical processes of the interaction of fusion plasmas with solids*, S. 93. NATO-ASI Series B: Physics. Academic Press
- [ECKSTEIN et al. 1987] W. ECKSTEIN, A. SAGARA und K. KAMADA. *Incident angle dependence of sputtering yields for hydrogen bombardment of light elements*. J. Nucl. Mater., 150, 266 (1987)
- [EHRHARDT et al. 1992] H. EHRHARDT, R. KLEBER, A. KRÜGER, W. DWORSCHAK, K. JUNG, I. MÜHLING, F. ENGELKE und H. METZ. *Correlation between ion-flux and microstructure of a-C:H films*. Diamond Relat. Mater., 1, 316 (1992)
- [FAVIA et al. 1992] P. FAVIA, R. LAMENDOLA und R. D'AGOSTINO. *The role of substrate temperature and bias in the plasma deposition from tetramethylsilane*. Plasma Sources Sci. Technol., 1, 59 (1992)
- [FEDERICI et al. 1998] G. FEDERICI, R. ANDERL, J. N. BROOKS, R. CAUSEY, J. P. COAD, D. COWGILL, R. DOERNER, A. HAASZ, G. LONGHURST, S. LUCKHARDT, D. MUELLER, A. PEACOCK, M. PICK, C. SKINNER, W. WAMPLER, K. WILSON, C. WONG, C. WU und D. YOUCHISON. *Tritium inventory in the ITER PFC's: Predictions, uncertainties, R&D status and priority needs*. Fusion Engineering and Design, 39–40, 445 (1998)
- [FEDERICI et al. 2001] G. FEDERICI, C. H. SKINNER, J. N. BROOKS, J. P. COAD, C. GRISOLIA, A. A. HAASZ, A. HASSANEIN, V. PHILIPPS, C. S. PITCHER, J. ROTH, W. R. WAMPLER und D. G. WHYTE. *Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors*. Nucl. Fusion, 41, 1967 (2001)
- [GÄHLIN et al. 2001] R. GÄHLIN, M. LARSSON und P. HEDENQVIST. *ME-C:H coatings in motor vehicles*. Wear, 249, 302 (2001)
- [GARCÍA-ROSALES et al. 1994] C. GARCÍA-ROSALES, W. ECKSTEIN und J. ROTH. *Revised formulae for sputtering data*. J. Nucl. Mater., 218, 8 (1994)
- [GERLACH-MEYER et al. 1981] U. GERLACH-MEYER, J. W. COBURN und E. KAY. *Ion-enhanced gas-surface chemistry: The influence of the mass of the incident ion*. Surf. Sci., 103, 177 (1981)

- [GERSTENBERG und GRISCHKE 1991] K. W. GERSTENBERG und M. GRISCHKE. *Thermal gas evolution studies on a-C:H:Ta films*. J. Appl. Phys., 69, 763 (1991)
- [GIELEN et al. 1996a] J. W. A. M. GIELEN, P. R. M. KLEUSKENS, M. C. M. VAN DE SANDEN, L. J. VAN IJZENDOORN, D. SCHRAM, E. H. A. DEKEMPENEER und J. MENEVE. *Optical and mechanical properties of plasma-beam-deposited amorphous hydrogenated carbon*. J. Appl. Phys., 80, 5986 (1996)
- [GIELEN et al. 1996b] J. W. A. M. GIELEN, M. C. M. VAN DE SANDEN und D. SCHRAM. *Plasma beam deposited amorphous hydrogenated carbon: Improved film quality at higher growth rate*. Appl. Phys. Lett., 69, 152 (1996)
- [GOTTWALD 1973] B. A. GOTTWALD. *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*. Vakuu-Technik, 22, 106 (1973)
- [GRAY et al. 1993] D. C. GRAY, I. TEPERMEISTER und H. H. SAWIN. *Phenomenological modelling of ion-enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching*. J. Vac. Sci. Technol. B, 11, 1243 (1993)
- [GRILL 1999] A. GRILL. *Diamond-like carbon: State of the art*. Diamond Relat. Mater., 8, 428 (1999)
- [GRILL et al. 1998] A. GRILL, V. PATEL und C. JAHNES. *Novel low k dielectrics based on diamondlike carbon materials*. J. Electrochem. Soc., 145, 1649 (1998)
- [GUTENSOHN et al. 2000] K. GUTENSOHN, C. BEYTHIEN, J. BAU, T. FENNER, P. GREWE, R. KOESTER, K. PADMANABAN und P. KUEHNL. *In vitro analyses of diamond-like carbon coated stents: Reduction of material ion release, platelet activation, and thrombosis*. Thromb. Res., 99, 577 (2000)
- [HAASZ et al. 1984] A. A. HAASZ, O. AUCIELLO, P. C. STANGEBY und I. S. YOULE. *Ion-induced synergistic effects for CH₄ production from carbon under H⁺, H⁰ and H₂ impact*. J. Nucl. Mater., 128&129, 593 (1984)
- [HAASZ und DAVIS 1986] A. A. HAASZ und J. W. DAVIS. *Synergistic methane formation kinetics for hydrogen impact on carbon*. J. Chem. Phys., 85, 3293 (1986)
- [HAASZ et al. 1996] A. A. HAASZ, B. V. MECH und J. D. DAVIS. *Methane yield of pyrolytic graphite due to low-energy D⁺ impact*. J. Nucl. Mater., 231, 170–172 (1996)
- [HAGSTRUM 1954] H. D. HAGSTRUM. *Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions*. Phys. Rev., 96, 336 (1954)

- [HAGSTRUM 1956] H. D. HAGSTRUM. *Auger ejection of electrons from molybdenum by noble gas ions*. Phys. Rev., 104, 672 (1956)
- [HAGSTRUM 1961] H. D. HAGSTRUM. *Theory of Auger neutralization of ions at the surface of a diamond-type semiconductor*. Phys. Rev., 122, 83 (1961)
- [HAGSTRUM et al. 1965] H. D. HAGSTRUM, Y. TAKEISHI und D. D. PRETZER. *Energy broadening in the Auger-type neutralization of slow ions at solid surfaces*. Phys. Rev., 139, A526 (1965)
- [HECHT 1987] E. HECHT. *Optics*. Addison-Wesley (1987)
- [HOPF et al. 1999] C. HOPF, K. LETOURNEUR, W. JACOB, T. SCHWARZ-SELINGER und A. VON KEUDELL. *Surface loss probabilities of the dominant neutral precursors for film growth in methane and acetylene discharges*. Appl. Phys. Lett., 74, 3800 (1999)
- [HOPF et al. 2000] C. HOPF, T. SCHWARZ-SELINGER, W. JACOB und A. VON KEUDELL. *Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces*. J. Appl. Phys, 87, 2719 (2000)
- [HORN et al. 1994] A. HORN, A. SCHENK, J. BIENER, B. WINTER, C. LUTTERLOH, M. WITTMANN und J. KÜPPERS. *H atom impact induced chemical erosion reaction at C:H film surfaces*. Chem. Phys. Lett., 231, 193 (1994)
- [HOU und PAN 1995] M. HOU und Z.-Y. PAN. *Cascade statistics in the binary collision approximation and in full molecular dynamics*. Nucl. Instrum. Meth. B, 102, 93 (1995)
- [JACOB 1998] W. JACOB. *Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films*. Thin Solid Films, 326, 1 (1998)
- [JACOB et al. 2000] W. JACOB, A. VON KEUDELL und T. SCHWARZ-SELINGER. *Infrared analysis of thin films: Amorphous, hydrogenated carbon on silicon*. Braz. J. Phys., 30, 508 (2000)
- [JACOB et al. 2001] W. JACOB, A. VON KEUDELL und T. SCHWARZ-SELINGER. *Erratum: Infrared analysis of thin films: Amorphous, hydrogenated carbon on silicon*. Braz. J. Phys., 31, 109 (2001)
- [JACOB und MÖLLER 1993] W. JACOB und W. MÖLLER. *On the Structure of Thin Hydrocarbon Films*. Appl. Phys. Lett., 63, 1771 (1993)
- [KELLY 1981] B. T. KELLY. *Physics of Graphite*. Applied Science Publishers, London and New Jersey, 1. Aufl. (1981)

-
- [VON KEUDELL et al. 1999] A. VON KEUDELL, C. HOPF, T. SCHWARZ-SELINGER und W. JACOB. *Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces: Consequences for the formation of re-deposited layers in Fusion Experiments*. Nuclear Fusion, 39, 1451 (1999)
- [VON KEUDELL und JACOB 1996] A. VON KEUDELL und W. JACOB. *Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ ellipsometry*. J. Appl. Phys., 79, 1092 (1996)
- [VON KEUDELL et al. 2000a] A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER und W. JACOB. *Direct identification of the synergism between methyl radicals and atomic hydrogen during growth of amorphous hydrogenated carbon films*. Appl. Phys. Lett., 76, 676 (2000)
- [VON KEUDELL et al. 2000b] A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER und W. JACOB. *Erratum: Direct identification of the synergism between methyl radicals and atomic hydrogen during growth of amorphous hydrogenated carbon films*. Appl. Phys. Lett., 77, 459 (2000)
- [KÖNIGSBERGER 1990] K. KÖNIGSBERGER. *Analysis 1*. Springer, Berlin Heidelberg, 1. Aufl. (1990)
- [KÜPPERS 1995] J. KÜPPERS. *The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material*. Surf. Sci. Rep., 22, 249 (1995)
- [LEIBFRIED 1965] G. LEIBFRIED. *Bestrahlungseffekte in Festkörpern*. Teubner, Stuttgart, 1. Aufl. (1965)
- [LETTINGTON 1998] A. H. LETTINGTON. *Applications of diamond-like carbon thin films*. Carbon, 36, 555 (1998)
- [LIDE 1994] , Hrsg.: D. LIDE. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 75. Aufl. (1994)
- [MARTINU und POITRAS 2000] L. MARTINU und D. POITRAS. *Plasma deposition of optical films and coatings: A review*. J. Vac. Sci. Technol. A, 18, 2619 (2000)
- [MARUYAMA et al. 2001] K. MARUYAMA, W. JACOB und J. ROTH. *Formation of hard hydrogenated carbon films with low hydrogen concentration and their erosion in air*. Jpn. J. Appl. Phys., 40, 788 (2001)
- [MATSUDA et al. 1990] A. MATSUDA, K. NOMOTO, Y. TAKEUCHI, A. SUZUKI, Y. YUUKI und J. PERRIN. *Temperature dependence of the sticking and loss probabilities of silyl radicals on hydrogenated amorphous silicon*. Surf. Sci., 227, 50 (1990)

- [MECH 1998] B. V. MECH. *Isotopic effects in hydrocarbon formation due to low-energy H^+ / D^+ impact on graphite.* J. Nucl. Mater., 255, 153 (1998)
- [MECH et al. 1998] B.V. MECH, A. HAASZ und J. W. DAVIS. *Model for the chemical erosion of graphite due to low-energy H^+ and D^+ impact.* J. Appl. Phys., 84, 1655 (1998)
- [MEIER 2002] M. MEIER. *Elementare Mechanismen bei der Wechselwirkung von Methylradikalen und Wasserstoffatomen mit der Oberfläche amorpher Kohlenwasserstoff-Filme.* Doktorarbeit, Universität Bayreuth (2002)
- [MEIER und VON KEUDELL 2001] M. MEIER und A. VON KEUDELL. *Hydrogen elimination as a key step for the formation of a -C:H films.* J. Appl. Phys., 90, 3585 (2001)
- [MEIER et al. 2002] M. MEIER, R. PREUSS und V. DOSE (2002). *Interaction of CH_3 and H with a -C:H surfaces: Estimation of reaction cross sections using Bayesian probability theory.* eingereicht bei J. Appl. Phys. .
- [MÖLLER 1991a] W. MÖLLER (1991). *Diamond and diamond-like films and coatings*, S. 229. Plenum Press
- [MÖLLER 1991b] W. MÖLLER. *Modeling of the sp^3/sp^2 ratio in ion beam and plasma-deposited carbon films.* Appl. Phys. Lett., 59, 2391 (1991)
- [MÖLLER 1993] W. MÖLLER. *Modelling and computer simulation of ion-beam- and plasma-assisted film growth.* Thin Solid Films, 228, 319 (1993)
- [MÖLLER et al. 1995] W. MÖLLER, W. FUKAREK, K. LANGE, A. VON KEUDELL und W. JACOB. *Mechanisms of the deposition of hydrogenated carbon films.* Jpn. J. Appl. Phys., 34, 2163 (1995)
- [MÖLLER und SCHERZER 1987] W. MÖLLER und B. M. U. SCHERZER. *Subsurface molecule formation in hydrogen-implanted graphite.* Appl. Phys. Lett., 50, 1870 (1987)
- [NURUDDIN et al. 1994] A. NURUDDIN, J. R. DOYLE und J. R. ABELSON. *Surface reaction probability in hydrogenated amorphous silicon growth.* J. Appl. Phys., 76, 3123 (1994)
- [PECHER 1997] P. PECHER. *Quantitative Bestimmung der Teilchenflüsse aus Methan-ECR-Plasmen.* Doktorarbeit, Universität Bayreuth (1997)

- [PECHER und JACOB 1998] P. PECHER und W. JACOB. *Determination of the absolute CH_3 radical flux emanating from a methane ECR plasma.* Appl. Phys. Lett., 73, 31 (1998)
- [PERRIN et al. 1998] J. PERRIN, M. SHIRATANI, P. KAE-NUNE, H. VIDELOT, J. JOLLY und J. GUILLON. *Surface reaction probability and kinetics of H, SiH_3 , Si_2H_5 , CH_3 and C_2H_5 during deposition of a-Si:H and a-C:H from H_2 , SiH_4 and CH_4 discharges.* J. Vac. Sci. Technol. A, 16, 278 (1998)
- [PILLATH et al. 1987] J. PILLATH, J. WINTER und F. WAELBROEK. *Influence of an a-C:H layer on the gas and plasma driven permeation of hydrogen through iron.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., XVII, 449 (1987)
- [ROBERTSON 1995] J. ROBERTSON. *Structural models for a-C and a-C:H.* Diamond Relat. Mater., 4, 297 (1995)
- [ROBERTSON 2001] J. ROBERTSON. *Ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology.* Thin Solid Films, 383, 81 (2001)
- [ROBERTSON 2002a] J. ROBERTSON. *Diamond-like amorphous carbon.* Mat. Sci. Eng. R, 37, 129 (2002)
- [ROBERTSON 2002b] J. ROBERTSON. *Properties and prospects for non-crystalline carbons.* J. Non-Cryst. Solids, 299–302, 798 (2002)
- [ROBINSON und TORRENS 1974] M. T. ROBINSON und I. M. TORRENS. *Computer simulations of atom-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation.* Phys. Rev. B, 9, 5008 (1974)
- [ROTH 1999] J. ROTH. *Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices.* J. Nucl. Mater., 266–269, 51 (1999)
- [ROTH und BOHDANSKY 1987] J. ROTH und J. BOHDANSKY. *Sputtering of graphite with light ions at energies between 20 and 1000 eV.* Nucl. Instrum. Meth. B, 23, 549 (1987)
- [ROTH und GARCÍA-ROSALES 1996] J. ROTH und C. GARCÍA-ROSALES. *Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions.* Nucl. Fusion, 36, 1647 (1996)
- [SALONEN et al. 2001] E. SALONEN, K. NORDLUND, J. KEINONEN und C. WU. *Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon.* Phys. Rev. B, 63, 195415 (2001)

- [SCHEERDER et al. 2000] I. DE SCHEERDER, M. SZILARD, Y. M. HUANG, X. B. PING, E. VERBEKEN, D. NEERINCK, E. DEMEYERE, W. COPPENS und F. V. DE WERF. *Evaluation of the biocompatibility of two new diamond-like stent coatings (Dylin (TM)) in a porcine coronary stent model.* J. Invasive Cardiol., 12, 389 (2000)
- [SCHWARZ-SELINGER 1996] T. SCHWARZ-SELINGER. *Einfluß der Quellgase auf die plasmagestützte Deposition von Kohlenwasserstoffschichten.* Diplomarbeit, Technische Universität München (1996)
- [SCHWARZ-SELINGER 2000] T. SCHWARZ-SELINGER. *Bestimmung des Haftkoeffizienten von Methyl-Radikalen auf amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten unter Verwendung von quantifizierten Teilchenstrahlquellen.* Doktorarbeit, Universität Bayreuth (2000)
- [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999] T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL und W. JACOB. *Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties.* J. Appl. Phys., 86, 3988 (1999)
- [SCHWARZ-SELINGER et al. 2000] T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL und W. JACOB. *Novel method for absolute quantification of the flux and angular distribution of a radical beam source for atomic hydrogen.* J. Vac. Sci. Technol. A, 18, 995 (2000)
- [SCHWARZ-SELINGER et al. 2003] T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER, C. HOPF, A. VON KEUDELL und W. JACOB. *Can plasma experiments unravel microscopic surface processes in thin film growth and erosion? Implications of particle-beam experiments on the understanding of a-C:H growth.* Vacuum, 71, 361 (2003)
- [SHIRATANI et al. 1997] M. SHIRATANI, J. JOLLY, H. VIDELOT und J. PERRIN. *Surface reaction kinetics of CH₃ in CH₄ RF discharge studied by time-resolved threshold ionization mass spectrometry.* Jpn. J. Appl. Phys., 36, 4752 (1997)
- [SIGMUND 1969] P. SIGMUND. *Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets.* Phys. Rev., 184, 383 (1969)
- [SIGWART et al. 2001] U. SIGWART, S. PRASAD, P. RADKE und I. NADRA. *Stent coatings.* J. Invasive Cardiol., 13, 141 (2001)
- [SIVIA 1996] D. S. SIVIA. *Data analysis—a Bayesian tutorial.* Clarendon Press, Oxford, 1. Aufl. (1996)
- [STILLINGER und WEBER 1989] F. H. STILLINGER und T. A. WEBER. *Fluorination of the dimerized Si(100) surface studied by molecular-dynamics simulation.* Phys. Rev. Lett., 62, 2144 (1989)

- [TU et al. 1981] Y. Y. TU, T. J. CHUANG und H. F. WINTERS. *Chemical sputtering of fluorinated silicon*. Phys. Rev. B, 23, 823 (1981)
- [VIETZKE 2001] E. VIETZKE. *Energy distribution of CD₄ and CD₃ chemically released from graphite by D⁺ and D⁰/Ne⁺ impact*. J. Nucl. Mater., 290–293, 158 (2001)
- [VIETZKE et al. 1982] E. VIETZKE, K. FLASKAMP und V. PHILIPPS. *Hydrogen formation in the reaction of atomic hydrogen with pyrolytic graphite and the synergistic effect of argon ion bombardment*. J. Nucl. Mater., 111&112, 763 (1982)
- [VIETZKE et al. 1984] E. VIETZKE, K. FLASKAMP und V. PHILIPPS. *Differences in the CH₃ and CH₄ formation from graphite under bombardment with hydrogen ions and hydrogen atoms / argon ions*. J. Nucl. Mater., 128&129, 545 (1984)
- [VIETZKE et al. 1987] E. VIETZKE, K. FLASKAMP, V. PHILLIPS, G. ESSER, P. WIENHOLD und J. WINTER. *Chemical erosion of amorphous hydrogenated carbon films by atomic and energetic hydrogen*. J. Nucl. Mater., 145–147, 443 (1987)
- [VIETZKE und HAASZ 1996] E. VIETZKE und A. A. HAASZ (1996). *Chemical erosion*
In: *Physical Processes of the Interaction of Fusion Plasmas with Solids*, Hrsg.: W.O. HOFER und J. ROTH, S. 136
- [VIETZKE et al. 1989] E. VIETZKE, V. PHILLIPS und K. FLASKAMP. *Chemical reactivity of atomic hydrogen on graphite pre-irradiated by hydrogen and argon ions*. J. Nucl. Mater., 162–164, 898 (1989)
- [WÄHLIN 1964] L. WÄHLIN. *The colutron, a zero deflection isotope separator*. Nucl. Instr. and Meth., 27, 55 (1964)
- [WIJESUNDARA et al. 2000] M. B. J. WIJESUNDARA, Y. JI, B. NI, S. B. SINNOTT und L. HANLEY. *Effect of polyatomic ion structure on thin-film growth: Experiments and molecular dynamics simulations*. J. Appl. Phys., 88, 5004 (2000)
- [WILSON et al. 1977] W. D. WILSON, L. G. HAGGMARK und J. P. BIERSACK. *Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region*. Phys. Rev. B, 15, 2458 (1977)
- [WINTERS und COBURN 1992] H. F. WINTERS und J. W. COBURN. *Surface science aspects of etching reactions*. Surf. Sci. Reports, 14, 161 (1992)
- [YUUKI et al. 1989] A. YUUKI, Y. MATSUI und K. TACHIBANA. *A study on radical fluxes in silane plasma CVD from trench coverage analysis*. Jpn. J. Appl. Phys., 28, 212 (1989)

Veröffentlichungen und Vorträge

Schriftliche Veröffentlichungen:

- C. HOPF, K. LETOURNEUR, W. JACOB, T. SCHWARZ-SELINGER UND A. VON KEUDELL. *Surface loss probabilities of the dominant neutral precursors for film growth in methane and acetylene discharges.* Appl. Phys. Lett., 74, 3800 (1999)
- A. VON KEUDELL, C. HOPF, T. SCHWARZ-SELINGER UND W. JACOB. *Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces: Consequences for the formation of re-deposited layers in fusion experiments.* Nuclear Fusion 39, 1451 (1999)
- C. HOPF, T. SCHWARZ-SELINGER, W. JACOB UND A. VON KEUDELL. *Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces.* J. Appl. Phys. 87, 2719 (2000)
- A. VON KEUDELL, M. MEIER UND C. HOPF. *Growth mechanisms of amorphous hydrogenated carbon.* Diamond Relat. Mater., 11, 969 (2002)
- C. HOPF, A. VON KEUDELL UND W. JACOB. *Chemical sputtering of hydrocarbon films by low-energy Ar^+ ion and H atom impact.* Nucl. Fusion 42, L27 (2002)
- C. HOPF, A. VON KEUDELL UND W. JACOB. *The influence of hydrogen ion bombardment on plasma-assisted hydrocarbon film growth.* Diamond Relat. Mater. 12, 85 (2003)
- C. HOPF, A. VON KEUDELL UND W. JACOB. *Direct verification of the ion-neutral synergism during hydrocarbon film growth.* J. Appl. Phys. 93, 3352 (2003)
- T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER, C. HOPF, A. VON KEUDELL AND W. JACOB. *Can plasma experiments unravel microscopic surface processes in thin film growth and erosion? Implications of particle-beam experiments on the understanding of a-C:H growth.* Vacuum 71, 361 (2003)
- C. HOPF, A. VON KEUDELL UND W. JACOB. *Chemical sputtering of hydrocarbon films.* J. Appl. Phys. 94, akzeptiert (2003)

W. JACOB, C. HOPF, A. VON KEUDELL, M. MEIER UND T. SCHWARZ-SELINGER. *A particle-beam experiment to study heterogeneous surface reactions relevant to plasma-assisted thin film growth and etching*. Rev. Sci. Instrum., eingereicht (2003)

Vorträge:

C. HOPF, T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL UND W. JACOB. *Haftvermögen von C_xH_y Radikalen aus Kohlenwasserstoffplasma*. VII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasmaprozessen“, Mühlleithen (DE), 14.–16. März 2000

C. HOPF, A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER UND W. JACOB. *Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit von Radikalen aus Kohlenwasserstoffplasma*. DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 2000

C. HOPF, A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER UND W. JACOB. *Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeiten und Haftwahrscheinlichkeiten von Radikalen aus Kohlenwasserstoffplasma*. Seminar der Arbeitsgruppen Physik fester Körper und Technische Physik, TU-Chemnitz, 16. Juni 2000

C. HOPF. *Erosion von a-C:H: Synergismus Wasserstoff und Ionen*. IX. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasmaprozessen“, Mühlleithen, 05.–07. März 2002

C. HOPF UND A. VON KEUDELL. *Ion-induced effects in growth and erosion of a-C:H films*. 4th Specialist Meeting on Amorphous Carbon (SMAC 2002), Barcelona, 05.–06. September 2002, eingeladener Vortrag

Posterbeiträge:

C. HOPF, A. VON KEUDELL UND W. JACOB. *Oberflächen-Reaktionswahrscheinlichkeit von Radikalen aus Methan- und Acetylen-Plasma*. 9. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Stuttgart, 3.–5. März 1999

C. HOPF, A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER UND W. JACOB. *Surface loss probabilities of the dominant growth precursors in low-temperature plasmas from hydrocarbon compounds*. 14th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, Rosenheim 22.–26. Mai 2000

C. HOPF, A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER UND W. JACOB. *Measurement of surface loss probabilities of hydrocarbon radicals*. 9th International Workshop on Carbon Materials, Hohenkammer, 18.–19. September 2000

Danksagung

Es ist nicht nur eine Pflicht, weil üblich, sondern auch eine höchst angenehme solche, am Ende einer Doktorarbeit den Leuten Anerkennung und Dank zu zollen, die – direkt oder indirekt – am Gelingen derselben Anteil haben. Ein sehr schwülstiger Satz, aber es ist mir danach, noch einen solchen in dieser Arbeit unterzubringen, nachdem Achim beim Korrekturlesen versuchte, jedes einzelne überflüssige Wort und jede zu kompliziert geratene Satzkonstruktion zu eliminieren.

Wenn man mehrere Jahre an einem Ort arbeitet, dann ist, neben allen Fragen des fachlichen Erfolgs oder Mißerfolgs, das Betriebsklima ein entscheidender Faktor. Das Betriebsklima in der Arbeitsgruppe Plasmatechnologie und im gesamten Bereich Oberflächenphysik am IPP könnte aus meiner Sicht besser nicht sein, wie ich bereits während meiner Diplomarbeit erfahren durfte. Dafür möchte ich allen Beschäftigten dieses Bereiches ganz herzlich danken, insbesondere auch all denen, die hier nicht noch explizit erwähnt werden.

Als mir HERR PROF. DOSE anbot, bei ihm zu promovieren, mußte ich daher nicht lange überlegen. Ich danke ihm herzlich für dieses Angebot, ohne das ich wahrscheinlich überhaupt nie irgendeine Doktorarbeit begonnen hätte, sowie für sein stetes Interesse am Fortschritt meiner Arbeit.

An der Spitze unserer Arbeitsgruppe steht der stets prächtig gelaunte WOLFGANG JACOB, „il Padrone“. Und er führt ein Doppelleben – er hat zwei Familien. Er scheint mit seiner Arbeitsgruppe genauso verheiratet zu sein wie mit Gudrun, seiner Hauptfrau. Dieser Umstand hat den Nachteil, daß unser wöchentliches Pflicht-Familientreffen, der sog. „runde Tisch“, ob der familiären Behaglichkeit bisweilen sehr lang gerät. Ansonsten ist seine Polygamie für die Stimmung in unserer Familie nur positiv. Herzlich danke ich ihm für seine Diskussionsbereitschaft, seine akribischen Korrekturen alles Schriftlichen, Graphischen und Mündlichen, und seine vielfältige sonstige Unterstützung.

ACHIM VON KEUDELL, dem Betreuer meiner Arbeit, habe ich sicherlich sehr viel zu verdanken. Hoffentlich bin nicht ich schuld daran, daß ihm so oft die Haare zu Berge stehen. Er drängte mich stets dazu, das Ziel meiner Arbeit nicht aus dem Auge zu verlieren, er lehrte mich, meine Ergebnisse wirksam zu präsentieren, schrieb für jedes Problem in Rekordzeit die passende Software, hatte oft schon Daten ausgewertet, die ich noch gar nicht gemessen hatte ... – und das alles in seiner außerordentlich ruhigen, jedoch zielgerichteten

Art. Seine Art macht ihn auch privat zu einem Menschen, den kennengelernt zu haben man sich nur glücklich schätzen kann. Für seine Professur an der Ruhr-Universität Bochum wünsche ich ihm alles Gute. Und mir wünsche ich, daß trotz seines neuen Wohnortes, der für einen Bayern in einer ganz anderen Welt zu liegen scheint, der Kontakt zu ihm nicht abbrechen möge.

Am meisten Zeit habe ich sicherlich mit MATTHIAS MEIER verbracht, dem Oberpfälzer Entdecker mit dem kindlichen Erstaunen über die Geheimnisse der Welt. Wir teilten in den letzten drei Jahren fast alles: Bureau, Labor, Experiment, viele Ansichten, Interessen und kompatiblen Humor. Dies führte dazu, daß wir nicht unbedingt immer Arbeit gebraucht hätten, um Langeweile zu vermeiden. Jedoch waren auch unsere wissenschaftlichen Diskussionen für mich von großem Wert. Dir, Matthias, viel familiäres und berufliches Glück für die Zukunft.

Von unschätzbarem Wert in allen technisch mißlichen Lebenslagen ist die Unterstützung von BERNHARD PLÖCKL, dem vakuumverfahrenen (Sicherheits-) Ingenieur. Neben den vielen erwiesenen Dienstleistungen lehrte er mich auch, meine technischen Zeichnungen selbst mit CAD zu erstellen und Meßschieber nicht als Schublehren zu bezeichnen – obgleich ich sie doch immer noch für Schublehren halte. Seine große Hilfsbereitschaft, die ich auch privat erfahren durfte, zeichnet ihn als außerordentlich kollegialen Menschen aus. Neben dem Beruflichen verbinden uns auch gemeinsame Bekannte und unsere ehrenamtliche Tätigkeit.

An dieser Stelle möchte ich auch den Dank an die WERKSTATT des Bereichs OP anschließen für die praktische und oft sehr spontane technische Unterstützung hoher Qualität.

Immer ein bißchen wie eine – obgleich fließend gesprochene – Fremdsprache hört sich Hochdeutsch aus dem Munde von THOMAS SCHWARZ-SELINGER an, dem „gradigen“ Latzhosen-Birkenstock-Bayern. Er ist ein Mann der Tat, des intuitiven Verständnisses für das, was er tut und forscht. Mit ihm zu diskutieren gab mir immer das Gefühl, daß Physik eine ganz handfeste G'schicht ist. Nicht zu vergessen ist die wertvolle Vorarbeit, die er durch die Entwicklung und Charakterisierung der Radikalteilchenquellen in seiner Doktorarbeit für mich geleistet hatte.

Mit meinem einzigen dienstjüngeren Mitdoktoranden innerhalb der Arbeitsgruppe, MARTIN („Maddin“) BAUER, gab es vor allem eine schlagende Verbindung: Er nahm nicht nur meinen Kalauern durch höfliches Lachen die Peinlichkeit, sondern brachte mich auch selbst mit den seinen in die Verlegenheit, höflich lachen zu müssen. Für die Bereicherung des Alltags herzlichen Dank!

Bleibt THOMAS DÜRBECK, der Inschenör, der's schwör hat. Unter der Fuchtel des B. P. steht er seinen Mann. Seine stille Art darf nicht täuschen – meist überlegt er dann, was er sagen soll; und wenn er's dann sagt, dann sitzt es aber auch. Für Deine bissigen

Danksagung

Kommentare sei Dir herzlichst gedankt, ich werde sie, wenn ich endgültig vom IPP scheiden muß, wahrlich vermissen.

Zu allerletzt – aber sicherlich nicht am geringsten – danke ich meinen ELTERN für die vielfältige Unterstützung, die sie mir während meiner Doktorarbeit – und zuvor während meines gesamten Studiums – zuteil werden ließen.