

Matthias Meier

**Elementare Mechanismen bei der
Wechselwirkung von Methylradikalen und
Wasserstoffatomen mit der Oberfläche
amorpher Kohlenwasserstoff-Filme**

Elementary Mechanisms During Interaction of
Methyl Radicals and Hydrogen Atoms with the
Surface of Amorphous Hydrocarbon Films

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
Boltzmannstraße 2, D-85748 Garching bei München

**Elementare Mechanismen bei der
Wechselwirkung von Methylradikalen und
Wasserstoffatomen mit der Oberfläche amorpher
Kohlenwasserstoff-Filme**

Elementary Mechanisms During Interaction of Methyl Radicals
and Hydrogen Atoms with the Surface of Amorphous
Hydrocarbon Films

Matthias Meier

Dieser IPP-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt. Die Arbeit entstand im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem IPP und EURATOM auf dem Gebiet der Plasmaphysik. Alle Rechte vorbehalten.

This IPP-Report has been printed as author's manuscript elaborated under the collaboration between the IPP and EURATOM on the field of plasma physics. All rights reserved.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der Wechselwirkung quantifizierter Strahlen von Methylradikalen und Wasserstoffatomen mit der Oberfläche eines amorphen Kohlenwasserstoff-Films. Zunächst wurde die Wechselwirkung von CH_3 mit der Oberfläche des a-C:H Films in Abhängigkeit von der Proben temperatur untersucht. Bei senkrechtem Teilcheneinfall liegt der effektive Haftkoeffizient (definiert als Zahl adsorbierter Kohlenstoffatome pro einfallendem CH_3) im gesamten untersuchten Temperaturbereich (320 K – 750 K) in der Größenordnung 10^{-5} . Überraschenderweise wurde zwischen 570 K und 650 K ein negativer effektiver Haftkoeffizient gefunden, d.h. der Film wird durch Methylradikale erodiert. Außerhalb dieses Erosionsregimes führt das Angebot an CH_3 zu Schichtwachstum: bei niedrigen Temperaturen entsteht ein polymerartiges Adsorbat, bei sehr hohen Temperaturen wächst ein Film mit graphitartigem Charakter. In Isotopenaustausch-Experimenten gelang es, diese zunächst aus der Ellipsometrie abgeleiteten Aussagen bezüglich der Filmstruktur durch Infrarotspektroskopie zu bestätigen. Es wurde ein Modell entwickelt, welches für CH_3 -Radikale Elementarmechanismen postuliert, die analog zu den Elementarreaktionen des atomaren Wasserstoffs sind. Das Modell beschreibt die beobachtete temperaturabhängige Wachstumsrate sehr gut und erklärt die Beobachtung der ebenfalls temperaturabhängigen Filmstruktur. Die Existenz eines Temperaturbereichs, in dem CH_3 nicht deponiert wird, sondern zur Erosion führt, ist für das Problem der Kohlenstoff-Redeposition in Fusionsexperimenten mit magnetischem Einschluss von besonderer Bedeutung. Das Modell erlaubt eine Extrapolation auf größere Teilchenflüsse, wie sie für einen solchen Reaktor zu erwarten sind.

Die Wachstumsrate beim synergistischen Zusammenwirken von CH_3 -Radikalen und atomarem Wasserstoff wurde in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Flussdichte untersucht. Hierzu wurde ein Modell entwickelt, welches den Einbau von CH_3 in das Netzwerk als einen *zweistufigen* Prozess beschreibt: in einem ersten Schritt chemisorbiert CH_3 , die entstehende Trihydrid-Gruppe wird in einem zweiten Schritt durch einfallenden atomaren Wasserstoff entweder wieder von der Oberfläche entfernt, oder aber vernetzt unter Eliminierung von überschüssigem Wasserstoff. Dieses Modell erlaubt eine sehr gute Beschreibung der H-Flussabhängigkeit und kann die Stöchiometrie des wachsenden Films qualitativ erklären. Zudem liefert es eine Erklärung für die Wachstumsgeschwindigkeit, die beim Ein- und Ausschalten des CH_3 - oder auch H-Strahls in zeitaufgelösten Messungen beobachtet wurde. Die Hypothese einer dynamischen Bedeckung mit Trihydrid-Gruppen konnte mit Infrarotspektroskopie bestätigt werden.

Mit Hilfe der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie konnten formfreie Posteriorverteilungen der Modellparameter ermittelt werden. Wichtiger Bestandteil dieser Analyse ist die Einbeziehung von etwaigem Vorwissen sowie die Abbildung experimenteller Unsicherheiten auf die Posteriorverteilungen der Parameterwerte. Die Anwendung auf die Daten erbrachte das Resultat, dass die Modellparameter, d.h. die Reaktionsquerschnitte nicht exakt konstant sind, sondern z.T. sowohl vom Einfallswinkel der Teilchen als auch vom Bedeckungszustand der Oberfläche abhängen. Ein sehr ausgeprägter Effekt dieser Art ist die Abnahme des CH_3 -Chemisorptionsquerschnitts mit zunehmender Trihydrid-Bedeckung der Oberfläche. Dies wurde zurückgeführt auf sterische Abschattung freier Bindungen. Durch die Bayes'sche Datenanalyse konnten somit die mikroskopischen Parameter des Modells samt deren Unsicherheit bestimmt werden und damit sogar neue physikalische Effekte identifiziert werden.

¹Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im April 2002 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde

Abstract

In this work, the interaction of quantified beams of methyl radicals and hydrogen atoms with the surface of an amorphous hydrocarbon film is investigated. First, the interaction of CH_3 with the surface of the a-C:H film is studied as a function of surface temperature. At perpendicular particle incidence the effective sticking coefficient is of the order of 10^{-5} in the whole investigated temperature range (320 K – 750 K). Surprisingly, the effective sticking coefficient becomes negative in the temperature range 570 K – 650 K, i.e. the methyl radicals act as erosion precursor. Outside this erosion regime film growth is observed: at low temperatures a polymerlike film results, at high temperatures the film structure is graphitic. This was derived from the ellipsometric measurement and was independently confirmed by infrared spectroscopy using an isotope exchange technique. A model was developed which postulates the elementary reactions of CH_3 being analogous to those of atomic hydrogen. The model describes very well the observed temperature-dependent growth rate and explains the temperature-dependent film structure. The existence of a net erosion temperature regime is particularly important for the problem of carbon redeposition in fusion experiments with magnetic confinement. The model allows for an extrapolation to larger particle flux densities that are expected for a fusion reactor.

The growth rate during the synergistic interaction of CH_3 radicals and atomic hydrogen was measured as a function of the hydrogen flux density. A model was devised which describes the incorporation of CH_3 into the film network as a two-step process: in a first step, CH_3 chemisorbs as a trihydride group. In a second step, atomic hydrogen either removes this group or leads to a crosslinking of this group and simultaneously to a removal of excess hydrogen. This model describes the H flux dependence very well and explains the stoichiometry of the growing film. Furthermore, it gives an explanation for the growth dynamics that was observed in time-resolved measurements during switching on or off the CH_3 or H beam. The hypothesis of a dynamical coverage with trihydride groups was proven by infrared spectroscopy.

Within the framework of Bayesian probability theory form-free posterior distributions of the model parameters were computed. An important aspect of this analysis is the inclusion of prior knowledge as well as the possibility to map experimental uncertainties onto the resulting posterior distributions. As a result of this procedure, it was found that the model parameters (reaction cross sections) are not exactly constant, but vary with the angle of particle incidence as well as with the coverage state of the surface. A pronounced effect is the decrease of the CH_3 chemisorption cross section with increasing trihydride coverage. This is explained by sterical shadowing of dangling bonds. In that way, by Bayesian data analysis the microscopic parameters of the model including their uncertainty were estimated and even new physical effects were identified.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Amorphe Kohlenwasserstoff-Filme	3
1.2 Elementarmechanismen	8
2 Experiment	14
2.1 Experimenteller Aufbau	14
2.2 Radikalteilchenquellen	15
2.3 Ellipsometrie	20
2.4 Infrarotspektroskopie	22
3 Adsorption von CH₃	26
3.1 Experimentelle Ergebnisse	26
3.2 Modell zur Wechselwirkung von CH ₃ mit einer α-C:H Oberfläche	39
4 Synergistisches Wachstum	48
4.1 Flussabhängigkeit des synergistischen Wachstums	48
4.2 Modell: H-Eliminierung und Vernetzung	50
4.3 Dynamik des synergistischen Wachstums	57
5 Bayes'sche Datenanalyse	67
5.1 Grundlagen	67
5.2 Implementation	72
5.3 Ergebnisse	76
6 Diskussion	88
6.1 Wechselwirkung von CH ₃ und H mit α-C:H Oberflächen	88
6.2 Schlussfolgerungen aus der Datenanalyse	94

6.3 Vorschläge für weiterführende Experimente	100
Zusammenfassung	I
A Bayes'sche Datenanalyse und MCMC-Verfahren	I
Literaturverzeichnis	X

Einleitung

Dünne amorphe Kohlenwasserstoff-Filme (a-C:H) haben eine erhebliche technologische wie wissenschaftliche Bedeutung. Die technologische Relevanz dieses Schichtsystems ist dadurch begründet, dass sich unter geeigneten Herstellungsbedingungen eine außerordentliche Kombination vorteilhafter Materialeigenschaften wie extrem hohe Härte, optische Transparenz, chemische Inertheit, Biokompatibilität oder ein niedriger Reibungskoeffizient ergibt. Damit zusammenhängend erklärt sich das wissenschaftliche Interesse, diese makroskopischen Eigenschaften aus den mikroskopischen Eigenschaften heraus erklären zu können. Desweiteren möchte man die Mechanismen bei der Synthese dieser Filme verstehen, um Filmeigenschaften und Wachstumsraten gezielter beeinflussen zu können.

A-C:H Filme werden aus Niedertemperaturplasmen abgeschieden mit Kohlenwasserstoffen als Quellgas. Durch Ionisation, Dissoziation und Polymerisation entsteht eine ganze Reihe an Ionen, Radikalen und Neutralteilchen, welche auf das Substrat treffen. Aufgrund der Komplexität der Vorgänge im Plasma einerseits und an der Oberfläche des wachsenden Films andererseits ist eine Identifizierung von Elementarmechanismen schwierig. Um elementare Reaktionen radikalischer Spezies an der Filmoberfläche aufzuklären, wird daher in vorliegender Arbeit das Beschichtungsplasma durch ein Modellsystem ersetzt:

In einem Experiment mit definierten Strahlen an atomarem Wasserstoff und CH_3 -Radikalen soll deren Wechselwirkung mit der a-C:H Oberfläche studiert werden. Die Wahl dieser beiden Spezies begründet sich wie folgt: CH_3 ist das dominante Radikal in einem Methanplasma und das Hauptprodukt der chemischen Erosion von Graphit mit H. Atomarer Wasserstoff ist aufgrund der Dissoziation des Quellgases eine wichtige Komponente in jedem Kohlenwasserstoffplasma. Für die Deposition von polykristallinem Diamant in stark H-verdünnten Methanplasmen wird hauptsächlich das Zusammenwirken von CH_3 und H verantwortlich gemacht.

Die Beschränkung des Experiments auf ausschließlich radikalische Spezies (und derer nur zwei) ist zunächst eine absolut *notwendige*, um Elementarmechanismen überhaupt isolieren und aufklären zu können: Schwarz-Selinger [2000] hat auf diese Weise erstmals demonstriert, dass der Haftkoeffizient von CH_3 nicht eine Eigenschaft des Teilchens ist, sondern

zusätzlich eine Funktion der Oberflächenaktivierung. Die Wirkung des atomaren Wasserstoffs besteht gerade in einer Aktivierung der Oberfläche. Als Konsequenz ergibt sich ein ausgeprägter synergistischer Effekt: der Haftkoeffizient s von CH_3 steigt in Anwesenheit von H von $s \sim 10^{-4}$ auf $s \sim 10^{-2}$.

Die Beschränkung auf Radikalteilchen ist andererseits aber sogar *hinreichend*, um auf reale Depositionsprozesse Bezug nehmen zu können: eine wichtige Rolle spielen a-C:H Filme in der Kernfusion. In heutigen Forschungsreaktoren mit magnetischem Einschluss ist ein großer Teil des Vakuumgefäßes mit Graphitkacheln ausgekleidet. Die Wechselwirkung des Wasserstoffplasmas mit diesen Bauteilen führt zur Bildung und Emission verschiedener Kohlenwasserstoffspezies, die an anderer Stelle wieder deponiert werden können. Problematisch wird diese Redeposition, wenn in einem künftigen Fusionsplasma aus einem Deuterium-Tritium-Gemisch demnach auch radioaktives Tritium in diese Schichten mit eingelagert wird. Man hat gefunden, dass solche Schichten sogar in entfernten, vom Plasma und damit von Ionenflüssen abgeschirmten Bereichen deponiert werden. Es müssen also ausschließlich radikalische Spezies sein, die dort zum Schichtwachstum führen. Insbesondere kommen solche Spezies in Frage, die nur schwach reaktiv sind und deswegen viele Wandstöße überleben können. Mit einem Haftkoeffizienten von $s \sim 10^{-4}$ erfüllt CH_3 dieses Kriterium. Zudem ist – wie bereits erwähnt – CH_3 das Hauptprodukt der chemischen Erosion von Graphit durch atomaren Wasserstoff.

Experimentell sollen im Rahmen dieser Arbeit zwei Fragestellungen untersucht werden: wie hängt der Haftkoeffizient von Methylradikalen von der Flussdichte an atomarem Wasserstoff ab? Kann der Haftkoeffizient von CH_3 statt durch Angebot von Wasserstoffatomen auch durch die Proben temperatur beeinflusst werden? Neben der Beantwortung dieser beiden Fragen durch experimentelle Resultate besteht die Zielsetzung dieser Arbeit darin, den Prozess des Schichtwachstums mit CH_3 und H auf Elementarreaktionen zurückzuführen und diese in Form von Reaktionsquerschnitten bzw. Ratenkonstanten zu quantifizieren. Nur wenn es gelingt, aus den am Modellsystem gemachten Beobachtungen auch ein physikalisches Modell für die Prozesse an der Oberfläche zu entwickeln, lassen sich allgemeine gültige Aussagen ableiten, die für das Verständnis anderer Depositionsprozesse wertvoll sind. Dazu gehören – wie bereits erörtert – die Abscheidung von a-C:H Filmen aus einem Kohlenwasserstoffplasma oder die Kohlenstoff-Redeposition in Fusionsexperimenten. Insofern soll das Studium des Modellsystems CH_3/H das Ziel haben, das Verständnis realer Depositionsprozesse zu fördern.

Kapitel 1

Grundlagen

Dieses erste Kapitel beschreibt den derzeitigen Kenntnisstand bezüglich der Eigenschaften von amorphen Kohlenwasserstoff-Filmen und der Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffspezies mit a-C:H Oberflächen. Das Studium dieser Wechselwirkungen ist Voraussetzung für ein Verständnis von Wachstum und Erosion solcher Filme. Ein etabliertes Modell zur Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit a-C:H Filmen existiert bereits. Der synergistische Effekt beim Schichtwachstum mit CH_3 und H wird erläutert. Im Laufe des Kapitels werden einige Fragestellungen formuliert, die im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet werden sollen.

1.1 Amorphe Kohlenwasserstoff-Filme

1.1.1 Eigenschaften

Die Eigenschaften amorpher kovalenter Netzwerke aus Kohlenstoff und Wasserstoff sind sehr vielfältig und liegen zwischen denen von Diamant, Graphit und Kohlenwasserstoff-Polymeren. Das große wissenschaftliche und wirtschaftliche Interesse an diesen sog. a-C:H Filmen liegt darin begründet, dass sie je nach Herstellungsbedingungen eine Reihe außerordentlicher Eigenschaften kombinieren, weswegen sie hervorragend zur Oberflächenvergütung eingesetzt werden können [LETTINGTON 1998] [GRILL 1999]. So eröffnen etwa die Eigenschaften chemische Inertheit, optische Transparenz (im Infraroten) und Biokompatibilität Anwendungen im Bereich Korrosionsschutz, Vergütung optischer Elemente und Beschichtung von Implantaten. Der wohl am umfassendsten genutzte Vorzug von a-C:H Schichten ist die Tatsache, dass sie (abhängig vom Herstellungsverfahren) sehr hart sind und zudem einen niedrigen Reibungskoeffizient aufweisen. Häufig bezeichnet man die Schichten dann auch als *diamond-like carbon* (DLC). Verschleißschutzschichten findet man

beispielsweise auf Computer-Festplatten und magnetischen Lese/Schreibköpfen sowie in Einspritzdüsen von Verbrennungsmotoren [WANG et al. 1996]. Aufgrund der Isolationsfähigkeit gepaart mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante wird a-C:H gegenwärtig auch als mögliches Isolatormaterial in zukünftigen hochintegrierten Schaltkreisen diskutiert [GRILL 2001].

1.1.2 Stöchiometrie, Struktur

Die Vielfältigkeit der Erscheinungsformen von a-C:H Filmen ergibt sich aus den verschiedenen Hybridisierungsmöglichkeiten des Kohlenstoffs sowie aus der Stöchiometrie. Eine grobe Klassifizierung in harte, „diamantartige“ Schichten und weiche, polymerartige Schichten ist gebräuchlich. Kernspinresonanz-Messungen haben gezeigt, dass in typischen harten Schichten etwa 60% aller C-Atome sp^2 -hybridisiert sind, wohingegen in polymerartigen Filmen fast ausschließlich sp^3 -Hybridisierung vorliegt [JÄGER et al. 1994] [TAMOR et al. 1991] [GRILL et al. 1987] [KAPLAN et al. 1985]. Denkt man an Diamant als die härteste Modifikation von Kohlenstoff, so mag es verwundern, dass als diamantartige, harte Filme gerade diejenigen gelten, in denen die Kohlenstoffatome überwiegend sp^2 -hybridisiert sind. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich auf angesichts der Beobachtung, dass Wasserstoffgehalt und Hybridisierungsverhältnis korreliert sind: zwar lässt sich durch tetrahedrisch koordinierte Bindungen eine vernetztere und damit „härtere“ Struktur aufbauen, aber mit steigendem sp^3 -Gehalt steigt gleichzeitig der Gehalt an Netzwerkterminierenden Wasserstoffatomen. Harte a-C:H Filme weisen ein H/C-Verhältnis von $\sim 30\%$ auf, polymerartige Filme bestehen zu $\sim 50\%$ - 60% aus Wasserstoff.

Ein Modell für diese Korrelation zwischen der Kohlenstoff-Hybridisierung und dem Wasserstoffgehalt ist das des vollständig bestimmten Netzwerks (*random covalent network*, kurz: *RCN*) [PHILLIPS 1979] [ANGUS und JANSEN 1988]. Darunter versteht man ein Netzwerk, in welchem die Zahl der durch kovalente Bindungen erzeugten Zwangsbedingungen gleich der Anzahl der Freiheitsgrade (= 3 pro Atom) ist. Diamant ist in diesem Sinne überbestimmt, da jedes Kohlenstoffatom gleich vierfach „fixiert“ ist. Umgekehrt ist ein Polyethylen-Molekül ein stark unterbestimmtes Netzwerk, da noch Drehungen um die CC σ -Bindungen möglich sind. Jacob und Möller [1993] haben gezeigt, dass sich die aus einer Vielzahl von Arbeiten ergebenden Daten für plasmadeponierte a-C:H Filme gut durch das RCN-Modell beschreiben lassen, wenn man eine systematische Überschätzung des $sp^3:sp^2$ -Verhältnisses durch infrarotspektroskopische Messungen berücksichtigt. Es gilt nun zu erklären, *warum* das RCN-Modell die Korrelation zwischen Hybridisierung und Stöchiometrie in a-C:H Filmen gut beschreibt. Wie die Beispiele Diamant und Polyethylen

zeigen, ist eine solche Erklärung nicht in der Gleichgewichts-Chemie der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff an sich zu suchen, sondern im Prozess des Schichtwachstums. Der spezielle Fall des Schichtwachstums mit den Radikalen CH_3 und H soll in dieser Arbeit untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass die Kohlenstoffatome im Film zu praktisch 100% sp^3 -hybridisiert sein werden. Jedes Wasserstoffatom repräsentiert $f_{\text{H}} = 1/2$ Zwangsbedingungen (eine σ -Bindung verteilt auf die zwei gebundenen Atome), jedes sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom hingegen $f_{\text{sp}^3} = 7$ (1/2-mal 4 Bindungslängen plus 5 Bindungswinkel). In einem vollständig bestimmten Netzwerk ergeben sich die relativen Konzentrationen n_{H} , n_{sp^3} an Wasserstoff und Kohlenstoff aus $f_{\text{H}}n_{\text{H}} + f_{\text{sp}^3}n_{\text{sp}^3} = 3$ und $n_{\text{H}} + n_{\text{sp}^3} = 1$. Demnach sagt das Modell eine Stöchiometrie von $\text{H:C} \sim 1,6$ voraus. Die Reaktanden weisen diese Stöchiometrie aber *nicht* auf.

Frage 1:

Was ist im Falle des Schichtwachstums durch radikalische Spezies die Triebfeder für die Ausbildung eines vollständig bestimmten Netzwerks? Welcher Mechanismus führt zu einem H:C -Verhältnis von $\sim 1,6$ im Film, obwohl die Stöchiometrie der Reaktanden durch einen sehr viel deutlicheren H -Überschuss gekennzeichnet ist?

1.1.3 Deposition von a-C:H Filmen

Üblicherweise werden a-C:H Filme aus Kohlenwasserstoff-Niedertemperaturplasmen abgeschieden. Dabei werden die Kohlenwasserstoffmoleküle im Plasma teilweise ionisiert, dissoziiert und je nach Druck und Aufenthaltsdauer im Plasma polymerisiert. Als Resultat einer Vielzahl plasmaphysikalischer und -chemischer Vorgänge trifft ein breitgefächertes Spektrum an Ionen und Radikalen auf die Wand, respektive auf ein zu beschichtendes Substrat. So sind zum Beispiel im Falle eines ECR-Methanplasmas positive Ionen mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen nachgewiesen worden, deren Entstehung auf Ionen-Molekül-Reaktionen zurückgeführt wurde. Auch das Spektrum neutraler Teilchen umfasst eine Vielzahl von Spezies [PECHER 1997][JACOB 1998].

1.1.4 Wachstumsmodelle

Bedingt durch die Komplexität des Plasmas konzentrieren sich gängige Modelle zum Schichtwachstum darauf, das Zusammenwirken von Ionen und Radikalen beim Auftreffen auf die Oberfläche in möglichst einfachen Bildern zu beschreiben, ohne jedoch die Identität

der einzelnen Spezies auflösen zu können.

Die generelle Wirkung von Ionen besteht z.B. darin, gebundenen Wasserstoff in den Schichten in einer Stoßkaskade zu verlagern. Rekombination zu H_2 und anschließende Diffusion zur Oberfläche stellt dann einen Verlustkanal für Wasserstoff dar [MÖLLER und SCHERZER 1987]. Gemäß dem oben diskutierten RCN-Modell sinkt dadurch das $sp^3:sp^2$ -Verhältnis, das Netzwerk wird zu einem harten Film verdichtet. In diesem Sinne ist die Ionenenergie der wichtigste Parameter, der auf die Filmeigenschaften Einfluss nimmt [KOIDL et al. 1989] [VON KEUDELL et al. 1995] [JACOB 1998]. Bei hohen Ionenenergien (~ 400 eV) konnten Koidl [1989] und Wild [1987] keinen Einfluss der Wahl des Precursorgases auf die resultierende Filmstruktur feststellen. Dieser „lost memory effect“ wurde von den Autoren erklärt durch Fragmentation der Molekülionen beim Auftreffen auf die Oberfläche. Die Fragmente stellen dann die eigentlichen Wachstumsspezies dar. Liegt die Ionenenergie unterhalb der Fragmentationsschwelle, so findet man in der Tat eine Korrelation zwischen Filmstruktur und Ausgangsgas. Im Hinblick auf Anwendungen ist die Frage von großem Interesse, in welchem Maße man den „lost memory effect“ vermeiden kann, um so funktionelle Gruppen eines bestimmten Precursormoleküls in den Film einzubauen. Es sei angemerkt, dass in den zitierten Arbeiten ([KOIDL et al. 1989] [WILD et al. 1987]) das Schichtwachstum ausschließlich durch den Einbau von Ionen erklärt wurde. Von daher ist es interessant, mit CH_3 - und H-Strahlen einen Depositionsprozess zu untersuchen, in dem erstens Ionen definitiv keine Rolle spielen und zweitens der Wachstumsprecursor bekannt ist.

Frage 2:

Wie werden die Filmeigenschaften durch die Wahl des Wachstumsprecursors (hier: CH_3) beeinflusst?

Die Arbeiten von Sugai [1990] und Catherine [1986] haben gezeigt, dass die Wachstumsraten nicht allein durch die Auftreffrate der Ionen erklärt werden können. In der Folge wurde daher auch ein möglicher Beitrag von Radikalen zum Schichtwachstum mit in Betracht gezogen. Verschiedene Szenarien für einen ioneninduzierten Einbau von Radikalen wurden entwickelt. Der experimentelle Prüfstein für diese Modelle war dabei die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate: mit steigender Substrattemperatur beobachtet man unabhängig vom Quellgas eine Abnahme der Wachstumsrate, die dann sogar negativ wird entsprechend einer Netto-Erosion.

Das sog. *adsorbed layer model* führte dieses Verhalten darauf zurück, dass es einen schwach gebundenen Precursorzustand gibt, den Radikale besetzen, bevor sie durch Ionenbeschuss

in einen Chemisorptionszustand überführt werden oder aber – abhängig von der Temperatur – die Oberfläche wieder verlassen [DEUTSCH et al. 1988] [VON KEUDELL et al. 1993] [VON KEUDELL und MÖLLER 1994] [MÖLLER 1993]. Im Rahmen des *surface activation* Modells wurde die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer aktivierter Oberflächenplätze, d.h. Chemisorptionsplätze zugeschrieben, welche durch Ionenbeschuss erzeugt werden [MÖLLER et al. 1995]. Von Keudell und Jacob schließlich zeigten, dass die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate in einem Methanplasma bei entsprechender Skalierung (aufgrund unterschiedlicher Flüsse) nicht zu unterscheiden ist vom Betrag der Erosionsrate in einem Wasserstoffplasma [VON KEUDELL und JACOB 1996]. Das bedeutet, dass es eine noch einfachere Erklärung für die Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums gibt, nämlich die *thermisch aktivierte Re-Erosion*: dem temperaturunabhängigen Einbau von Radikalen und Ionen ist die temperaturabhängige Erosion durch atomaren Wasserstoff überlagert. Diese chemische Erosion durch Wasserstoff wurde in vielen Arbeiten untersucht. Eine eingehende Diskussion folgt in Abschnitt 1.2.1.

Alle soeben beschriebenen Modelle vermögen die in Beschichtungsplasmen beobachtete Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate gut zu beschreiben in dem Sinne, dass durch entsprechende Variation der Parameter eine gute Übereinstimmung mit den Daten erreicht werden kann. Obwohl sie unterschiedliche Elementarmechanismen postulieren, sind sie bislang experimentell nicht unterscheidbar und von daher als äquivalent zu betrachten. Die Elementarmechanismen von atomarem Wasserstoff sind mittlerweile gut bekannt und begünstigen das Modell der thermisch aktivierten Re-Erosion als das naheliegendste. Ein vollständiges Bild ergibt sich aber erst, wenn man auch die Elementarprozesse der Kohlenstoff-tragenden Radikalteilchen versteht.

Frage 3:

Welche Elementarreaktionen finden bei der Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffradikalen (speziell: CH_3) mit der Oberfläche statt? Welche bestimmen die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate?

Frage 4:

Wie groß sind die Reaktionsquerschnitte, speziell der für Chemisorption von CH_3 an eine freie Bindung? Gibt es experimentelle Belege für einen schwach gebundenen Zwischenzustand?

1.2 Elementarmechanismen

1.2.1 Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit a-C:H

Die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff, bzw. Wasserstoff-Ionen und amorphen Kohlenwasserstoff-Schichten wurde in vielen Arbeiten eingehend studiert, vor allem motiviert durch den Einsatz Kohlenstoff-basierter Materialien oder Schichten in Fusionsreaktoren. Die grundlegenden Mechanismen dieser Wechselwirkung sind daher mittlerweile gut verstanden und haben zur Formulierung zuverlässiger Modelle geführt [KÜPPERS 1995] [ROTH und GARCÍA-ROSALES 1996]. Wasserstoffatome oder -ionen führen zu einer Erosion des Films. Die Erosionsrate hängt dabei von der Flussdichte, der Proben temperatur und im Falle von Wasserstoffionen zusätzlich von der Ionenenergie ab. In aufwändigen UHV-Experimenten mit Strahlen von Wasserstoffatomen gelang es, die chemische Komponente dieses Prozesses in Einzelmechanismen aufzulösen [VIETZKE et al. 1987] [KÜPPERS 1995]. Horn et al. [1994] haben diese Elementarreaktionen zu einem Reaktionsschema wie in Abb. (1.1) gezeigt zusammengefasst.

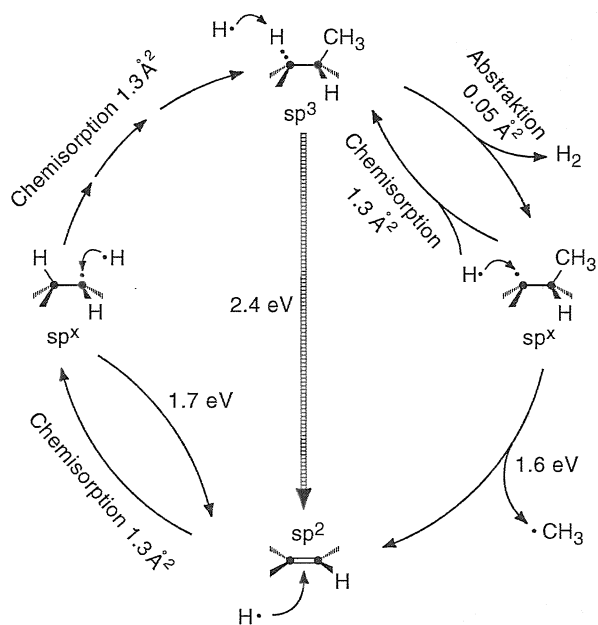


Abbildung 1.1: Reaktionsschema zur Beschreibung der chemischen Erosion von a-C:H Schichten durch atomaren Wasserstoff [HORN et al. 1994] [KÜPPERS 1995]. Erläuterung zu den einzelnen Elementarreaktionen im Text. Angegeben sind jeweils Reaktionsquerschnitte bzw. Aktivierungsenergien.

Mit hochauflösender Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie wurde die Umwandlung von sp^2 -koordinierten in sp^3 -koordinierte C-Gruppen durch Einwirkung von atomarem Wasserstoff beobachtet. Wie in Abb. 1.1 gezeigt, wird dieser Prozess beschrieben durch einen zweistufigen Prozess, bei dem zunächst ein H-Atom an einer Doppelbindung chemisor-

biert (Konfiguration sp^2) und danach ein zweites am radikalischen Zwischenzustand sp^x . Es resultiert die Konfiguration sp^3 [BIENER et al. 1993b]. Abstraktion von gebundenem Wasserstoff durch einfallenden Wasserstoff wurde in Isotopenaustausch-Experimenten sowohl an einer polykristallinen Diamantoberfläche [THOMS et al. 1994] als auch an einer α -C:H Oberfläche untersucht [LUTTERLOH et al. 1994]. Diese Reaktion führt zu einem radikalischen Zustand sp^x . Die Konfiguration sp^x kann thermisch aktiviert relaxieren unter Abspaltung einer benachbarten CH_3 -Endgruppe [HORN et al. 1994]. Dies ist der eigentliche Elementarmechanismus der chemischen Erosion. Die Relaxation des angeregten Zustands in Form einer freien Bindung führt wieder zu einer sp^2 -koordinierten Gruppe. Alternativ zur Erosionsreaktion kann die freie Bindung jedoch auch durch Chemisorption von H abgesättigt werden, was den Zustand sp^x zurück in den Zustand sp^3 überführt. Da der spontane, thermisch aktivierte Erosionsschritt in Konkurrenz steht mit der Chemisorption von H, erklärt dieses Modell die experimentelle Beobachtung, dass die Erosion für größere Wasserstoff-Flüsse erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Weiter zeigen die Experimente, dass die Erosionsrate ein Maximum annimmt und zu noch höheren Temperaturen hin wieder sinkt. Dieser Effekt wurde erklärt durch eine thermisch aktivierte Rückreaktion zur Chemisorption an einer Doppelbindung: der radikalische Zustand auf der linken Seite der Abbildung 1.1 kann durch spontane Abspaltung des H-Atoms zerfallen. Bei entsprechend hohen Temperaturen verhindert dieser Mechanismus die Bildung der sp^3 -Phase als Precursorzustand für die chemische Erosion. Schließlich ist noch ein dritter temperaturabhängiger Effekt zu berücksichtigen, nämlich der thermisch aktivierte Zerfall der sp^3 -Phase zu sp^2 -koordinierten Gruppen. Dieser Graphitisierungsprozess findet auch ohne die Einwirkung von atomarem Wasserstoff bei Temperaturen über ca. 600 K statt. Zusammenfassend beobachtet man chemische Erosion durch atomaren Wasserstoff in einem bestimmten Temperaturbereich. Durch die Konkurrenz dreier thermisch aktivierter Prozesse mit den beiden Elementarreaktionen des Wasserstoffs (Chemisorption, Abstraktion) ist der temperaturabhängige Verlauf der Erosionsausbeute abhängig vom Wasserstoff-Fluss. Die Literaturwerte für Aktivierungsenergien und Reaktionsquerschnitte sind in Abb. 1.1 mit eingetragen. Dieses Modell erfasst die wesentlichen Mechanismen der chemischen Erosion und beschreibt deren Temperaturabhängigkeit gut. Es sei aber angemerkt, dass quantitative Aussagen des Modells nicht unabhängig von der Struktur des Films bewertet werden dürfen: (i) das Modell beschreibt z.B. *nicht* die Bildung der CH_3 -Gruppen als Erosionsprecursor; CC-Bindungsbrüche kommen im Modell nicht vor; (ii) die Gesamtheit aller Nachbarschaftseffekte wird in lediglich vier verschiedene Typen von CC-Konfigurationen klassifiziert; z.B. spielt die Nachbarschaft einer Doppelbindung keine Rolle. Punkt (ii) wird illustriert durch die Beobachtung, dass die absolute Erosionsausbeute für

Graphit um etwa einen Faktor 100 geringer ist als für einen typischen harten a-C:H Film [VIETZKE und PHILLIPS 1989] [VIETZKE und HAASZ 1996]. Ein Grund ist die Stabilität des delokalisierten π -Bindungssystems. Die Chemisorption von H auf der (0001) Basalebene von Graphit ist sogar endotherm [CHEN und YANG 1989]. Bemerkung (i) wird für die Modellierung des Schichtwachstums aus CH_3 - und H-Strahlen wichtig werden (Kapitel 4).

1.2.2 Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffradikalen mit a-C:H

Die Reaktivität eines Radikals an einer Oberfläche wird durch zwei Größen beschrieben : der effektive Haftkoeffizient s_{eff} gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Radikal beim Auftreffen auf die Oberfläche zum Filmwachstum beiträgt. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit γ bezieht sich auf Reaktionen, bei denen das Radikal an der Oberfläche zu einem unreaktiven Produkt reagiert und wieder in die Gasphase emittiert wird. Als Summe beider Möglichkeiten gibt die Verlustwahrscheinlichkeit $\beta := s_{\text{eff}} + \gamma$ an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teilchen bei einem Wandstoß verlorenggeht. In der Literatur findet man zwei verschiedene experimentelle Methoden, mit denen die Oberflächenreaktivität von Kohlenwasserstoffradikalen in Plasmen untersucht wurde:

Als *cavity technique* ist eine Methode bekannt, bei der das Depositionsprofil in einem kleinen Hohlraum mit schmaler Öffnung untersucht wird [DOUGHTY et al. 1990]. Die Deposition erfolgt dadurch, dass Radikale durch die Öffnung eintreten und eine Folge von Wandstößen ausführen. Durch Modellierung des Depositionsprofils kann man zwar nicht s_{eff} bestimmen – dafür müsste die Nettofluenz an Radikalen durch die Öffnung bekannt sein – wohl aber die Verlustwahrscheinlichkeit β . Hopf und von Keudell wendeten diese Methode auf Kohlenwasserstoffplasmen an [HOPF et al. 1999] [HOPF et al. 2000] [VON KEUDELL et al. 1999]. Durch Vergleich mit massenspektrometrischen Messungen konnten sie die ermittelten Verlustwahrscheinlichkeiten folgendermaßen zuordnen: die höchste Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit von $\beta \sim 0,9$ haben sp^1 -hybridisierte Spezies wie C_2H . Einen Wert von $\beta \sim 0,35$ erhält man für sp^2 -hybridisierte Precursoren (z.B. C_2H_3). Der kleinste Wert von $\beta < 10^{-2}$ ergibt sich für sp^3 -hybridisierte radikalische Spezies wie z.B. für CH_3 .

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Oberflächenreaktivität β von Radikalen ist die zeitaufgelöste Messung und Modellierung der abklingenden Gasphasendichte eines Radikals unmittelbar nach dem Abschalten des Plasmas (*decay technique*), z.B. während der Pulspausen in einem gepulsten Plasma. Die zeitabhängige CH_3 -Gasphasendichte während der Pulspause in einem gepulsten Methanplasma wurde erstmals von Toyoda et al. [1989] und später von Shiratani et al. [1997] und Perrin et al [1997] untersucht. In die Raten-gleichung für die CH_3 -Dichte $n_{\text{CH}_3}(t)$ während der Pulspause gehen die beiden negativen

Beiträge der Gasphasen-Rekombination ($\propto n_{\text{CH}_3}(t)^2$) und der Verluste durch Wandreaktionen ($\propto n_{\text{CH}_3}(t)$) ein. Die Proportionalitätskonstante für letzteren Term beinhaltet neben dem Diffusionskoeffizienten die Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit β . Experimentell beobachtet wurde übereinstimmend ein nicht exponentielles Abklingverhalten. Toyoda et al. [1989] erklärten dies durch Dominanz des Gasphasenrekombinationsterms. Shiratani et al. [1997] sowie Perrin et al. [1997] argumentierten gegen eine Vernachlässigung der Wandverluste und postulierten daher eine *zeitabhängige Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit* $\beta = \beta(t)$ als Grund für den nichtexponentiellen Zeitverlauf von $n_{\text{CH}_3}(t)$: binnen 15 msec fällt die Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit von $\beta = 0,011$ auf $\beta = 0,002$. Als möglichen Grund für die Zeitabhängigkeit von $\beta(t)$ gaben sie die zeitlich abklingende Dichte anderer Spezies wie Ionen oder Wasserstoffatome an, die die Oberfläche aktivieren und so die Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit von CH_3 beeinflussen.

Sowohl die *cavity technique* als auch die *decay technique* gestatten lediglich die Bestimmung der Oberflächen-Verlustwahrscheinlichkeit β . Hinzu kommt, dass in beiden Fällen ein i.a. breitgefächertes Teilchenspektrum mit der Oberfläche wechselwirkt, sodass Elementarmechanismen nicht aufgelöst werden können. Nur in einem Experiment, welches definierte, quantifizierte Teilchenstrahlen mit Oberflächen-Diagnostiken vereint, können quantitative Aussagen über die Haftwahrscheinlichkeit gemacht werden.

1.2.3 Synergistisches Wachstum mit CH_3 und H

Es dürfte klar geworden sein, dass quantitative Aussagen über die Haftwahrscheinlichkeit bestimmter Teilchen *nicht* aus einem Plasmaexperiment gewonnen werden können. Es wird deshalb ein Experiment durchgeführt, welches definierte, quantifizierte Teilchenstrahlen mit Oberflächen-Diagnostiken vereint. Ein solches Experiment kann als Modellsystem für ein Depositionsplasma betrachtet werden. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich dabei auf *chemische* Oberflächenprozesse und untersucht deshalb die elementaren Oberflächenreaktionen der beiden einfachsten und wichtigsten radikalischen Spezies in einem Kohlenwasserstoffplasma, nämlich CH_3 und H. Atomarer Wasserstoff entsteht in hoher Dichte in jedem Kohlenwasserstoffplasma durch Dissoziation des Quellgases, zumal die Pump-effizienz für H_2 im Vergleich zu schwereren Teilchen i.A. gering ist. Methyl ist das dominante Radikal in Methanplasmen [PECHER und JACOB 1998] [KAE-NUNE et al. 1994]. Ob CH_3 auch ein wichtiger Wachstumsprecursor ist, entscheidet aber nicht die CH_3 -Dichte im Plasma allein, sondern das Produkt aus der Auftreffrate auf ein Substrat (welche proportional zur Gasphasendichte ist) und dem Haftkoeffizienten: ist daher der Haftkoeffizient sehr klein, so spielt CH_3 trotz hoher Gasphasendichte keine wichtige Rolle für das Schichtwachstum. Die hohe CH_3 -Gasphasendichte könnte dann sogar eine *Folge*

davon sein, dass Wandstöße keine wesentliche Senke in der CH_3 -Teilchenbilanz darstellen. Dieser Aspekt unterstreicht, wie wichtig die Beantwortung von Frage 4 ist. CH_3 ist das Hauptprodukt der chemischen Erosion von Graphit oder a-C:H Filmen durch atomaren Wasserstoff [VIETZKE und PHILLIPS 1989] [VIETZKE et al. 1987]. Außerdem wird die Deposition von Diamant aus stark H-verdünnten Methanplasmen durch die Wechselwirkung von CH_3 und H erklärt [DAWNKASKI et al. 1996] [HARRIS 1990] [KLAGES 1993] [ANGUS und HAYMAN 1988]. Die Wahl von CH_3 und H als Modellsystem ist also naheliegend.

Ein solches Experiment mit quantifizierten Quellen für atomaren Wasserstoff und Methylradikale wurde von Schwarz-Selinger [2000] durchgeführt : er konnte zeigen, dass der Haftkoeffizient für CH_3 von $s_{\text{eff}} = 10^{-4}$ durch Zuschalten eines Strahls an atomarem Wasserstoff (Flussdichte in der Größenordnung $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) um bis zu zwei Größenordnungen gesteigert werden kann. Die Filmdeposition bei gleichzeitigem Angebot von CH_3 und H wird daher als *synergistisches Wachstum* bezeichnet. Dieses Experiment lieferte einen direkten Nachweis der von Shiratani et al. [1997] und Perrin et al. [1997] angestellten Vermutung: atomarer Wasserstoff erzeugt „active sites“, durch die die Reaktivität von CH_3 an der Oberfläche erhöht wird. Das Teilchenstrahlexperiment zeigt, dass die Rate für Chemisorption von CH_3 stark von der Präsenz atomaren Wasserstoffs abhängt. Der effektive Haftkoeffizient s_{eff} von CH_3 ergibt sich dabei durch Messung der Wachstumsrate als Zahl eingebauter Kohlenstoffatome pro Zeit und Fläche einerseits und durch Kenntnis des angebotenen Flusses an CH_3 -Radikalen andererseits. Für die Angabe mikroskopischer Parameter wie dem Reaktionsquerschnitt für Chemisorption an einem aktivierten Oberflächenplatz wurde ein einfaches Modell aufgestellt [VON KEUDELL et al. 2000a] [VON KEUDELL et al. 2000b] [VON KEUDELL et al. 2001a]: die beiden reaktiven Spezies H und CH_3 können gebundenen Wasserstoff von der Filmoberfläche abstrahieren und somit freie Bindungen erzeugen. Die entsprechenden Abstraktionsquerschnitte werden mit $\sigma_{\text{abs,H}}$ und $\sigma_{\text{abs,C}}$ bezeichnet. Diese freien Bindungen können wieder abgesättigt werden durch Chemisorption von H, bzw. CH_3 (Querschnitte $\sigma_{\text{add,H}}$, $\sigma_{\text{add,C}}$). Dem Filmwachstum durch CH_3 -Chemisorption wirkt der thermisch aktivierte Elementarprozess der chemischen Erosion entgegen, d.h. die Relaxation einer freien Bindung unter Abspaltung einer CH_3 -Gruppe (siehe Abschnitt 1.2.1). Die Ratengleichung für die Bedeckung der Oberfläche mit freien Bindungen Θ_{db} lautet:

$$\frac{d\Theta_{\text{db}}}{dt} = j_{\text{H}}\sigma_{\text{abs,H}}\Theta_{\text{H}} + j_{\text{C}}\sigma_{\text{abs,C}}\Theta_{\text{H}} - j_{\text{H}}\sigma_{\text{add,H}}\Theta_{\text{db}} - j_{\text{C}}\sigma_{\text{add,C}}\Theta_{\text{db}} - k_{\text{eros}}\Theta_{\text{db}}. \quad (1.1)$$

Hierbei sind j_{H} und j_{C} die Flussdichten an atomarem Wasserstoff und Methylradikalen. Die Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff-terminierten Plätzen Θ_{H} ergibt sich aus der Normierung $\Theta_{\text{db}} + \Theta_{\text{H}} = 1$. Bezeichnet man mit n_0 die Dichte an Kohlenstoffatomen

an der Oberfläche, so erhält man die Wachstumsrate Γ , ausgedrückt als Zahl eingebauter/erodierter Kohlenstoffatome pro Fläche und Zeit aus:

$$\Gamma = j_C \sigma_{\text{add,C}} n_0 \Theta_{\text{db}} - k_{\text{eros}} n_0 \Theta_{\text{db}}. \quad (1.2)$$

Die Adsorption von CH_3 wurde beschrieben durch den Zyklus aus Abstraktion von H und Chemisorption, entsprechend diesem Modell im Falle $j_{\text{H}} = 0$. Der niedrige effektive Haftkoeffizient $s_{\text{eff}} = \Gamma/j_C$ von CH_3 erklärt sich damit aus einem sehr geringen Reaktionsquerschnitt für die Abstraktion von gebundenem H: $\sigma_{\text{abs,C}} \sim 10^{-3} \text{\AA}^2$. Aus der Anpassung des Modells an die gemessene Wachstumsrate beim synergistischen Wachstum mit CH_3 und H ergibt sich der Querschnitt für Chemisorption von CH_3 an eine freie Bindung an der Oberfläche zu $\sigma_{\text{add,C}} \sim 3,8 \text{\AA}^2$.

Diese mikroskopischen Parameter sind wichtige Eingangsgrößen für die Modellierung komplexerer Wachstumsprozesse, z.B. „echter“ Depositionsplasmen. Es darf aber nicht übersehen werden, dass die Angabe der Parameterwerte selbst erst aus einer Modellierung der Wechselwirkung von CH_3 und H resultiert. Von daher ist es wichtig, das Modell eingehend zu testen, bzw. den Gültigkeitsbereich des Modells aufzuklären. Die „Güte“ bzw. der Grad der Vollständigkeit des Modells entscheidet letztlich darüber, ob die Bedeutung der angegebenen Querschnitte tatsächlich absolut ist oder ob diese Größen nur als phänomenologische Parameter zur Beschreibung eines speziellen Datensatzes zu verstehen sind.

Frage 5:

Wie gut beschreibt das einfache Modell bestehend aus Abstraktion, Chemisorption und chemischer Erosion die synergistische Wechselwirkung von CH_3 und H?

Kapitel 2

Experiment

Dieser Abschnitt behandelt den experimentellen Aufbau des Teilchenstrahlexperiments. Es werden zunächst die Quellen zur Erzeugung von H-, bzw. CH₃-Strahlen beschrieben sowie deren Quantifizierung. Anschließend wird das Prinzip der verwendeten Oberflächendiagnostiken Ellipsometrie und Infrarotspektroskopie erläutert. In beiden Fällen wird auf die spezielle Anwendung einer in situ-Beobachtung von Oberflächenprozessen mit sub-Monolagen-Auflösung eingegangen.

2.1 Experimenteller Aufbau

Das Teilchenstrahlexperiment zum Studium der Wechselwirkung von CH₃-Radikalen und atomarem Wasserstoff mit a-C:H Oberflächen ist schematisch in Abb. 2.1 gezeigt. Das Substrat ist in einen Probenhalter eingespannt, der zwischen zwei Vakuumkammern transferiert werden kann. In einer Schleusen- und Beschichtungskammer kann ein a-C:H-, bzw. a-C:D-Film auf dem Substrat deponiert werden. Hierzu wird der Probenhalter als getriebene Elektrode eines kapazitiv gekoppelten rf-Plasmas verwendet. Als Quellgas für die Schichtabscheidung dient CH₄ oder CD₄. Bei einer Bias-Spannung von 300 V, einem Gasdurchsatz von 15 sccm und einem Druck von 2 Pa wird ein typischer harter a-C:H, bzw. a-C:D Film abgeschieden. Nach der Filmpräparation wird die Probe in eine UHV-Kammer transferiert, wo sie den Teilchenstrahlen ausgesetzt wird. Im Manipulator der Hauptkammer kann die Probe strahlungsgeheizt werden: symmetrisch zwischen Probe und Rückwand (ebenfalls aus Si) befindet sich hierzu ein Tantalblech, welches resistiv geheizt wird. Die Probentemperatur wird über ein Thermoelement gemessen, welches am rückseitigen Si-Plättchen festgeklebt ist.

Zwei Radikalteilchenquellen sind unter 0° bzw. 45° zur Probennormalen montiert. Quelle

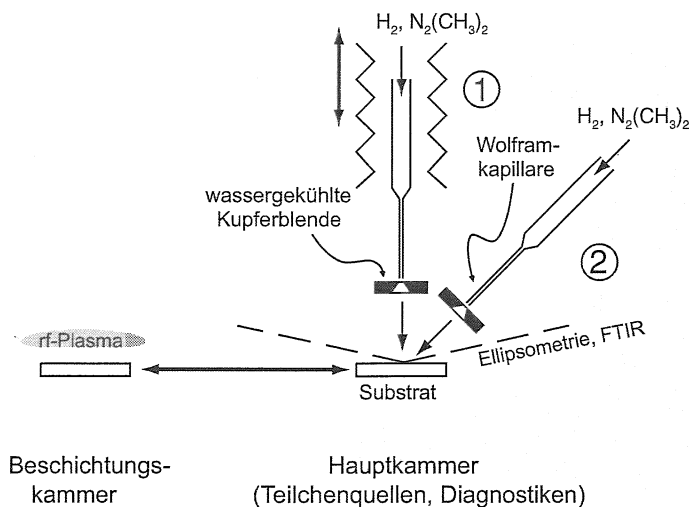


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Teilchenstrahlexperiments. In einer Beschichtungskammer wird durch ein kapazitiv gekoppeltes rf-Plasma ein harter a-C:H-, bzw. a-C:D-Film auf der Probe deponiert. Als Quellgas dient CH₄ oder CD₄. In der Hauptkammer wird die Probe den Teilchenstrahlen ausgesetzt. Schematisch angedeutet ist der Strahlengang der beiden optischen Diagnostiken Ellipsometrie und Infrarotspektroskopie. Details siehe Text.

1 ist auf einem Membranbalg montiert. Durch einen Linearmanipulator kann der Abstand zwischen Kapillare und Probenoberfläche von 30 mm bis 105 mm variiert werden. Für Quelle 2 beträgt der Abstand zwischen Kapillare und Messfleck auf der Probenoberfläche 46 mm. Zur Messung der Schichtdicke und zur Bestimmung der optischen Eigenschaften des Films bei einer Wellenlänge von 632,8 nm wird Ellipsometrie verwendet. Zur Beobachtung der Bindungsstruktur im Film wird Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FTIR) in Reflexion eingesetzt. Bei beiden optischen Methoden beträgt der Winkel zwischen Messstrahl und Probennormalen ca 75°.

2.2 Radikalteilchenquellen

2.2.1 Erzeugung gerichteter Radikalteilchenstrahlen

Die in dieser Arbeit verwendeten Quellen zur Erzeugung von Methylradikalen und atomarem Wasserstoff beruhen auf der thermischen Dissoziation eines geeigneten Precursormoleküls. Das geheizte Volumen ist dabei als lange dünne Kapillare ausgeführt (Länge 50 mm, äußerer Durchmesser 1,6 mm, innerer Durchmesser 1,0 mm). Im Molekularströmungsbereich resultiert durch den Transport der Teilchen in einem langen, dünnen Rohr eine intensive Strahlformung in Vorwärtsrichtung [CLAUSING 1930] [CLAUSING 1932].

Gottwald [1973] hat einen analytischen Ausdruck für die Winkelverteilung der emittierten Spezies angegeben. Er lässt sich qualitativ folgendermaßen zusammenfassen: die Strahlformung ist umso stärker ausgeprägt, je größer das Aspektverhältnis der Kapillare ist (vorausgesetzt, innerhalb der Kapillare liegt molekulare Strömung vor!).

Im Falle der thermischen Erzeugung von Radikalen ist entscheidend, in welchem Bereich der Kapillare die dissoziierten Radikale als molekularströmendes Gas zu betrachten sind. Sowohl die Winkelverteilung als auch der winkelintegrierte Fluss der emittierten Radikalteilchen sind dadurch vom Gasdurchsatz und dem Temperaturprofil entlang der Kapillare abhängig. Man bedenke zudem, dass schon der Dissoziationsgrad eine Funktion von Temperatur und Druck ist und zudem die Wand (so auch bei der Dissoziation von H_2 bzw. D_2 auf Wolfram [SCHWARZ-SELINGER 2000]) als aktiver Reaktionspartner wirkt. Die Beschreibung nach Gottwald lässt sich in diesem Fall verwenden, wenn man statt der realen Länge des Röhrchens eine effektive Länge L_{eff} als phänomenologischen Parameter einführt [TSCHERSICH und VON BONIN 1998]. Der qualitative Einfluss von Temperaturprofil und Gasdurchsatz auf die Winkelverteilung ist in Abb. 2.2 erläutert: ein höherer Gasdurchsatz verkürzt den Bereich L_{eff} , in dem Molekularströmung vorliegt und vermindert dadurch den Effekt der Strahlformung. Ebenso wird der Strahl dissoziierter Spezies divergenter, wenn nur über einen kürzeren Bereich nahe des Kapillarenausgangs die zur Dissoziation notwendige Temperatur aufrechterhalten wird.

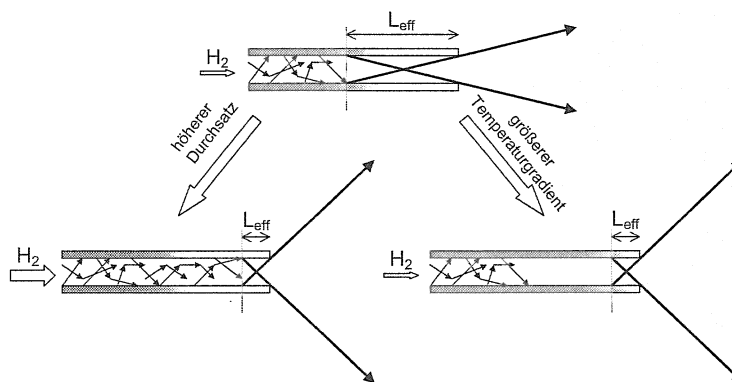


Abbildung 2.2: Einfluss von Gasdurchsatz und Temperaturprofil auf die für die Strahlformung wirksame effektive Kapillarenlänge L_{eff} .

Das Prinzip der thermischen Dissoziation in einer geheizten Wolframkapillare wurde erstmals von Van Zyl und Gealy [1986] zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff und Sauerstoff eingesetzt. Hinsichtlich der Art der Kapillarenheizung gibt es mehrere Realisierungen: bei den Quellen von Van Zyl und Gealy [1986] und der von Bischler und Bertel

[1993] wird die Kapillare elektronenstoßgeheizt, Horn et al. [1999] implementierten eine resistive Heizung, Tschersich und Fleischhauer [2000] verwenden Strahlungsheizung. Die Teilchenstrahlexperimente in vorliegender Arbeit wurden mit einer von Schwarz-Selinger [SCHWARZ-SELINGER 2000] entwickelten Quellenbauart durchgeführt. Die Wolframkapillare wird resistiv geheizt durch zwei Filamente im Abstand von ca. 1 cm an der Kapillarenspitze. Die Verwendung zweier voneinander unabhängig elektrisch gespeister Filamente erlaubt eine Variation des Temperaturprofils, bzw. die Realisierung einer über einen Bereich von ca. 2,5 cm homogenen Temperaturverteilung. Eine massive wassergekühlte Kupferblende vor der Kapillarenöffnung schützt die bestrahlte Probe vor Wärmeeintrag durch die heißen Teile der Quelle. Weitere Details zum Aufbau findet man bei Schwarz-Selinger [SCHWARZ-SELINGER 2000]

Methan eignete sich für die durchgeführten Experimente *nicht* als Precursormolekül zur Erzeugung von CH_3 -Radikalen. Zum einen ist die erreichbare CH_3 -Flussdichte relativ gering: bei einer Kapillarentemperatur von 1650 K erreicht man in 46 mm Abstand einen Wert von nur $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [SCHWARZ-SELINGER 2000]. Zum anderen beobachtet man Diffusion von Kohlenstoff in das Wolfram hinein [WINTERS 1975]. Die ab 900 K einsetzende Karbidbildung [OKOLI et al. 1991] [LUTHIN und LINSMEIER 2000] führt zur Versprödung und Deformation des Materials. Die in dieser Hinsicht günstigere Alternative als Precursormolekül ist Azomethan ($\text{N}_2(\text{CH}_3)_2$): dieses Molekül zerfällt bereits bei einer Temperatur von 1000 K in einer (quasi-) unimolekularen Reaktion gemäss $\text{N}_2(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3 + \text{N}_2$ [PENG et al. 1992]. Eine Vorschrift zur nasschemischen Darstellung von Azomethan geben Remmler et al. [REMMLER et al. 1985]. Um den hierfür notwendigen Umgang mit dem hochgiftigen und kanzerogenen Dimethylsulfat zu umgehen, wurde die Präparationsmethode nach [ZABARNICK und HEICKLEN 1985] und Domabil [1993] bevorzugt. Azomethan ist als Azomethan-Kupferchlorid-Komplex lagerfähig und kann daraus thermisch freigesetzt werden bei ca. 320 K. Zum Beschicken der Radikalteilchenquelle mit Azomethan wurde der pulverförmige Kupferchlorid-Komplex in einen kleinen, evakuierbaren Ofen gefüllt. Die Heizleistung wurde geregelt auf einen konstanten Druck von 1,5 mbar zwischen Ofen und Quelle. Die Kapillarentemperatur betrug 1150 K.

Zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff (Deuterium) wird die Quelle mit Wasserstoffgas (Deuteriumgas) gespeist. Der Gasdurchsatz wird in diesem Falle durch einen Massenflussregler (MKS M330, 1 sccm) konstant gehalten. Eine hohe Kapillarentemperatur ist nötig, typischerweise 2100 K.

2.2.2 Quantifizierung der Teilchenflüsse

Die beschriebene Quelle wurde von Schwarz-Selinger absolut quantifiziert sowohl für den Betrieb mit Deuterium (bzw. Wasserstoff) als auch für Azomethan. In einer *line-of-sight* Anordnung wurde dabei das emittierte Teilchenspektrum massenspektrometrisch erfasst. Zur eindeutigen Trennung von ionisiertem CH_3 und dissoziativ ionisiertem CH_4 — beides trägt zum Signal bei 15 amu bei — wurde die Ionisationsschwellen-Methode angewendet [SCHWARZ-SELINGER et al. 2001a]. Es ergab sich, dass die Quelle mit Azomethan als Precursorgas bei einer Kapillarentemperatur von 1150 K und einem Vordruck von 1,5 mbar eine CH_3 -Flussdichte von $(3 \pm 1) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ liefert, gemessen in 46 mm Abstand von der Kapillarenspitze. Außer CH_3 findet man im emittierten Teilchenspektrum keine weiteren radikalischen Spezies [SCHWARZ-SELINGER et al. 2001b].

Eine bedeutend weniger aufwändige Methode zur Bestimmung der Wasserstoff-Flussdichte ist die Messung der Erosionsrate eines harten a-C:H Films bei erhöhter Temperatur [SCHWARZ-SELINGER et al. 2000], z.B. durch Ellipsometrie. Der Wasserstoff-Fluss ergibt sich dann aus der bekannten Erosionsausbeute ($Y \sim 0,02$ bei 650 K) und der Kohlenstoffdichte des Films. Eine *in situ*-Flussbestimmung mit dem eingangs beschriebenen Aufbau des Teilchenstrahl-Experiment ist mit dieser *Erosionsmethode* möglich.

Eine bequeme Möglichkeit, die Flussdichte an atomarem Wasserstoff auf die Probenoberfläche zu variieren, ist eine entsprechende Variation des Abstandes zwischen Kapillarenspitze und Probe. Quelle 1 ist hierzu auf einem Membranbalg montiert und kann in Richtung der Probe verfahren werden. Nimmt man an, dass die Kapillarenöffnung als Punktquelle für die emittierten Teilchen betrachtet werden kann, so sollte die Flussdichte an der Probenoberfläche mit $\propto 1/z^2$ skalieren (z ist der Abstand zwischen Probenoberfläche und Kapillarenspitze). Mit Hilfe der Erosionsmethode (Probentemperatur 650 K) kann diese Annahme überprüft werden.

Aus Abbildung 2.3 ist ersichtlich, dass bei den angegebenen Quellenparametern der H-Fluss im Bereich von $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($z = 105 \text{ mm}$) bis $3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($z = 30 \text{ mm}$) durch Verfahren der Quelle gezielt variiert werden kann. Der gemessene Verlauf folgt einer $1/z^2$ -Abhängigkeit recht gut. Lediglich bei kleinen Abständen z wird die Messung durch das erwartete Abstandsgesetz leicht überschätzt. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen: (i) beim Verschieben der Quelle bleibt die Justierung der Strahlachse auf den Messfleck nicht erhalten, sodass der Fehler letztlich durch die Emissionswinkelverteilung der Quelle zustande kommt; (ii) bei kleinen Abständen ist die Kapillare nicht mehr als Punkt-Emitter zu betrachten sondern sowohl lateral (Öffnungsquerschnitt) als auch longitudinal (Atome starten nicht nur an der Austrittsöffnung, sondern im Inneren der Kapillare) ausgedehnt.

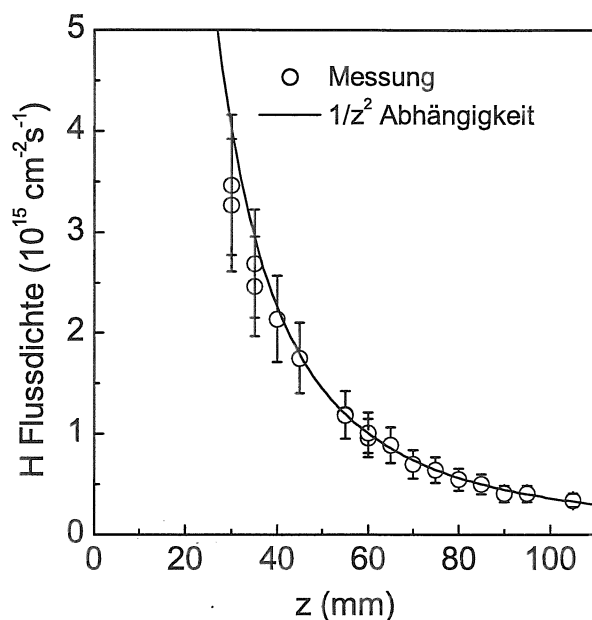


Abbildung 2.3: Variation des Wasserstoff-Flusses auf die Probenoberfläche mit Abstand z zwischen Probe und Kapillare. Die Quelle wurde betrieben mit 0,1 sccm H_2 -Durchsatz und einer Kapillarentemperatur von 2100 K. Die Bestimmung des Wasserstoff-Flusses erfolgte mit der im Text beschriebenen Erosionsmethode. Als durchgezogene Kurve ist die erwartete $1/z^2$ -Abhängigkeit mit eingezeichnet.

Für die in Kap. 4 beschriebenen Experimente wurde ein größerer Bereich an H-Flüssen als der in Abb. 2.3 gezeigte abgedeckt. Zu diesem Zweck wurden die Quellenparameter (Gasdurchsatz, Temperatur - bzw. Temperaturprofil der Kapillare) entsprechend geändert. In diesem Fall kann man nach einmaliger Quantifizierung mit der Erosionsmethode für einen gegebenen Abstand zwischen Kapillare und Probe den H-Fluss für andere Quellenpositionen extrapolieren.

In ähnlicher Weise kann durch Messung einer Wachstumsrate auch die Flussdichte an Methylradikalen bestimmt werden: der effektive Haftkoeffizient von Methylradikalen auf einer a-C:H Oberfläche bei Raumtemperatur wurde von Keudell et al. [2001] zu $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ bestimmt. Unter der Annahme, dass diese Größe flussunabhängig ist (was nach dem in Kap. 3 entwickelten Modell der Fall ist), lässt sich daher die CH_3 -Flussdichte auf die Probenoberfläche durch ellipsometrische Messung der Adsorptionsrate bestimmen. Da aber die zu messende Wachstumsrate sehr klein ist, ist das entsprechende Experiment äußerst störempfindlich und mit großem Zeitaufwand sowie hohem Verbrauch an Azomethan verbunden. Als alternative Methode bietet sich die Messung des synergistischen Wachstums mit CH_3 und H an. Die resultierenden Wachstumsraten in der Größenordnung $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sind bequem messbar. Sind alle anderen Parameter bekannt, so ergibt sich der CH_3 -Fluss aus der Modellierung der Messung (siehe Kap. 4).

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde das Experiment von von Keudell et al. [2000a, 2000b] wiederholt. Die Versuchsbedingungen waren identisch bezüglich H-Fluss, Proben-temperatur und Geometrie (H-Strahl trifft senkrecht auf die Probe, CH_3 -Strahl unter 45°).

Apparative Unterschiede gab es bezüglich der Methylquelle: die Gaszuleitung zwischen Azomethan-Töpfchen und Kapillare ist im Vergleich zu der zitierten Arbeit wesentlich kürzer, zudem wurde eine andere Methode zur Präparation des Azomethan-Kupferchlorid-Komplexes gewählt. In der Tat wurde eine deutlich höhere Wachstumsrate gemessen. Der Vergleich beider Messungen anhand des in Kap. 4 beschriebenen Modells zeigt, dass die CH_3 -Flussdichte im Abstand 46 mm von der Kapillare nunmehr $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ beträgt statt vorher $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die Flussdichte der auf die Probe treffenden Teilchen hängt gemäß dem z^{-2} -Gesetz vom Abstand z zwischen Quelle und Probe ab. Bei Verwendung von Quelle 2 (vgl. Abb. 2.1) ist zusätzlich ein Faktor $\cos(45)$ zu berücksichtigen.

2.3 Ellipsometrie

Die Reflexion von Licht an der Grenzfläche zweier optischer Medien wird durch den Einfallswinkel und die komplexen Brechungsindizes $\hat{n} = n - i\kappa$ (n : Brechungsindex; κ : Absorptionskoeffizient) der beiden Medien bestimmt (sog. *Fresnel'sche Formeln*). Der komplexe Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizient beschreibt dabei die Änderung von Amplitude und Phase und ist im Allgemeinen unterschiedlich für parallel (p) bzw. senkrecht (s) zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Als Folge ändert sich durch die Reflexion der Polarisationszustand des Lichts. Der komplexe Reflexionskoeffizient einer dielektrischen Schicht der Dicke d hängt wegen kohärenter Vielfachreflexionen an beiden Grenzflächen nicht nur vom komplexen Brechungsindex des Schichtmaterials, sondern auch sehr empfindlich von der Dicke d ab. Die Messung der Reflexionseigenschaften der Schicht gibt daher Auskunft über optische Konstanten und Dicke der Schicht. Tut man dies polarisationsaufgelöst, so spricht man von *Ellipsometrie*. Die Messgröße ist das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten r für p - und s -Polarisation, die sog. *ellipsometrische Funktion*

$$\tan \psi \exp(i\Delta) := \frac{r_p}{r_s}. \quad (2.1)$$

Konventionsgemäß bildet man dabei die komplexe Ebene durch Einführung der *ellipsometrischen Winkel* ψ und Δ auf den begrenzten Bereich $\{0 \leq \psi < 90, 0 \leq \Delta < 360\}$ ab. Bei der Auswertung einer ellipsometrischen Messung liegt in der Regel ein unterbestimmtes Problem vor: selbst wenn man Einfallswinkel und Wellenlänge des Lichtstrahls kennt (was meist der Fall ist), ist bei einer Messung an einem Stapel aus m Schichten die Zahl der Unbekannten $3m$ (jeweils komplexer Brechungsindex und Schichtdicke). Die Messung liefert aber nur zwei Größen in Form der ellipsometrischen Winkel. Die Auswertung gelingt dann nur unter Zuhilfenahme eines optischen Modells, d.h. unter einer Annahme, die den Definitionsbereich der Funktion (ψ, Δ) auf eine Mannigfaltigkeit niedrigerer Dimension

einschränkt. Ist z.B. für den Fall $m = 1$ die Annahme berechtigt, dass eine Sequenz von k Messpunkten durch Wachstum oder Erosion einer Schicht bei gleichbleibendem komplexen Brechungsindex zustandekommt, so stehen den $2k$ Messwerten (ψ, Δ) nur noch $2 + k$ (komplexer Brechungsindex + jew. Schichtdicke) Unbekannte gegenüber. Das Problem ist damit überbestimmt, die Festlegung des optischen Modells wird umso genauer, je mehr Messpunkte vorliegen.

Der technische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Ellipsometers besteht aus folgenden Komponenten: linear polarisiertes Licht eines HeNe-Lasers (632,8 nm) wird durch ein $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert. Über einen Polarisator kann die Polarisationsenebene des auf die Probe treffenden Strahls beliebig festgelegt werden. Der Strahl wird an der Probe unter einem Winkel von $\sim 75,8^\circ$ reflektiert. Der Polarisationszustand des reflektierten Lichts wird aus der Zeitabhängigkeit der Strahlintensität nach Durchgang durch einen rotierenden Analysator (Rotationsfrequenz 30 Hz) ermittelt [AZZAM und BASHARA 1977]. Soweit nicht anders angegeben, wurde das Signal jeweils über 80 volle Analysator-drehungen gemittelt. Inklusive anschließender Messung des Strahlungsuntergrunds bei Ausblendung des Laserstrahls resultiert daraus eine experimentelle Zeitauflösung von 5,9 s. Die Messgenauigkeit in ψ beträgt $\delta\psi = 0,005^\circ$ und $\delta\Delta = 0,02^\circ$ in Δ .

In vorliegender Arbeit werden mittels Ellipsometrie Wachstumsprozesse untersucht, die z.T. auf Dickenskalen im Bereich von Bruchteilen einer Monolage stattfinden. Fasst man ein Adsorbat mit Bedeckung Θ und Monolagedicke d_{ML} auf als eine homogene Schicht der Dicke $d = d_{ML}\Theta$, so ändern sich die ellipsometrischen Winkel ψ, Δ im Rahmen des hier diskutierten Modells in guter Näherung proportional zur Bedeckung. Es ist aber nicht selbstverständlich, dass die soeben dargelegten Konzepte zur makroskopischen Beschreibung der Lichtreflexion/-transmission an der unendlich scharfen Grenzfläche homogener Medien auf dieser mikroskopischen Skala überhaupt noch gültig sind. Alternative Konzepte wurden vorgeschlagen, in denen die Dipol-Flächendichte des Adsorbats separiert von der Polarisation des darunterliegenden homogenen Substrats behandelt wird [SIVUKHIN 1956] oder das Adsorbat als zweidimensionale Verteilung Hertz'scher Oszillatoren beschrieben wird [STRACHAN 1933]. Geht man davon aus, dass die Streuung an den einzelnen Streuzentren der Schicht inkohärent ist, so würde sich das ellipsometrische Signal proportional zur Wurzel der Bedeckung ändern [HALL 1966]. Bootsma und Meyer [1969] haben in ellipsometrischen Messungen an Adsorbaten mit Submonolagen-Bedeckungen gezeigt, dass die Extrapolation der makroskopischen Theorie tatsächlich den Zusammenhang zwischen Bedeckung und ellipsometrischem Signal gut wiedergibt.

2.4 Infrarotspektroskopie

Die Absorption infraroter elektromagnetischer Strahlung durch Anregung von Molekülschwingungen, bzw. -rotationen wird seit langem ausgenutzt in der chemischen Analytik [VOLKMANN 1972]. Infrarotspektroskopie wird aber nicht nur in der Gasphase oder an verdünnten Lösungen betrieben: sie wird vielfach auch eingesetzt, um die chemische Zusammensetzung, bzw. die Bindungsstruktur an Festkörperoberflächen zu untersuchen. Beispiele hierfür sind v.a. technologisch wichtige Halbleiter wie Silizium oder Galliumarsenid, wo es z.B. darum geht, den Einfluss von nasschemischen oder plasmachemischen Behandlungen auf die Oberflächenterminierung aufzuklären bzw. die Oberflächenstruktur während des Schichtwachstums [LEE und BENT 2000] [CHABAL 1993, CHABAL et al. 1989] [AYDIL et al. 1995].

Es ist zu beachten, dass in einem Festkörper die Absorptionseigenschaften einer Gruppe unter Umständen stark von der umgebenden Matrix beeinflusst werden können. Das gilt sowohl für die Stärke der Absorption als auch für die Lage der Absorptionsbanden. Im Falle von amorphem wasserstoffhaltigem Silizium etwa hängen die SiH-Schwingungsfrequenzen stark davon ab, ob die entsprechende Gruppe im Volumen des Festkörpers oder an dessen Oberfläche sitzt [SHANKS et al. 1980] [BRODSKY et al. 1977] [LUCOVSKY et al. 1979].

Im Falle von a-C:H Filmen sind die Resonanzfrequenzen relativ unbeeinflusst durch die umgebende Matrix [HEITZ et al. 1998]. Die Resonanzfrequenzen für sp^2 , bzw. sp^3 CH-Valenzschwingungsmoden sind [DISCHLER et al. 1983] [DISCHLER 1987] [SOCRATES 1980] [FOX und MARTIN 1940]: $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2874\text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische und symmetrische sp^3 CH_3 -Schwingung, $\sim 2925\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2855\text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische (symmetrische) sp^3 CH_2 -Schwingung und $\sim 2915\text{ cm}^{-1}$ für die sp^3 CH-Gruppe. Für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffgruppen liegen die Resonanzfrequenzen oberhalb von 3000 cm^{-1} . In dieser Arbeit wurden Isotopenaustauschexperimente durchgeführt, d.h. es wurde in einem a-C:H Adsorbat gebundener Wasserstoff durch Deuterium substituiert. Im Vergleich zu CH-Schwingungsmoden sind CD-Schwingungsmoden bei kleineren Wellenzahlen zu finden (siehe z.B. Biener et al. [1993]). Die entsprechenden CD_n Schwingungsfrequenzen verschafft man sich dadurch, dass man das Infrarotspektrum eines a-C:H Films mit dem eines unter identischen Bedingungen deponierten a-C:D Films vergleicht. Unter der Annahme, dass die Reihenfolge der Resonanzfrequenzen bei der Isotopensubstitution erhalten bleibt, wurden folgende Werte erhalten: $\sim 2215\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2094\text{ cm}^{-1}$ für sp^3 CD_3 -Gruppen, $\sim 2148\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2064\text{ cm}^{-1}$ für sp^3 CD_2 -Gruppen sowie $\sim 2136\text{ cm}^{-1}$ für sp^3 CD-Gruppen.

Die Stärke der Absorption ist in a-C:H Filmen *nicht* konstant: die Oszillatorstärken der

verschiedenen CH-Valenzschwingungsmoden sind verschieden groß. Für gelöste Paraffine ist dies seit langem bekannt [FOX und MARTIN 1940]. Für a-C:H Filme wurde trotzdem lange Zeit von vergleichbar großen Oszillatorstärken ausgegangen [DISCHLER et al. 1983], in Anlehnung an die Erkenntnisse von Brodsky et al. [1977] am System a-Si:H. Als Folge davon wurden aus der Infrarotabsorption $sp^3:sp^2$ -Verhältnisse systematisch überschätzt, wie aus dem Vergleich v.a. mit magnetischen Kernresonanz-Messungen klar wurde [JACOB und MÖLLER 1993] [GRILL et al. 1987] [GRILL und PATEL 1992]. Jacob und Unger [1996] fanden, dass das Verhältnis zwischen der Fläche der IR-Absorptionsbande der CH-Valenzschwingungen und dem tatsächlichen Wasserstoffgehalt bei harten Filmen (gemessen mit Ionenstrahlanalysen) etwa um einen Faktor vier niedriger ist als im Falle von polymerartigen Filmen.

Diese Diskussion zeigt, dass die quantitative Auswertung von Infrarotspektren an a-C:H Filmen recht problematisch ist, zumal schon die Zerlegung eines Spektrums in einzelne Absorptionsbanden aufgrund deren starken Überlapps Schwierigkeiten bereitet. Angesichts der möglichen Beeinflussung von Absorptionsprofilen durch die lokale Umgebung wird daher erst recht bei Adsorbaten im (Sub-)Monolagenbereich von einer quantitativen Auswertung abgesehen. Zur Illustration sei die Arbeit von Kong et al. [KONG et al. 1996] angeführt, in der eine nichtlineare Abhängigkeit der Infrarotabsorption von Methylgruppen auf kristallinem Silizium von der Bedeckung beobachtet wurde. Im Verlauf dieser Arbeit werden daher lediglich Rohdaten gezeigt und qualitativ diskutiert werden. Es werden auch keine Interferenzeffekte [PHILIP 1979] [GROSSE et al. 1986] [HARBECKE 1986] [JACOB et al. 2000] berücksichtigt, zumal sie bei optischen Dickenänderungen im Bereich von höchstens einigen Nanometern keine nennenswerte Rolle spielen.

Durch eine *in situ*-Echtzeitmessung (zeitliche Auflösung: wenige Minuten) mit Monolagenauflösung werden hohe Anforderungen an das Experiment gestellt: zwar ist die Messung jeder noch so kleinen Reflektivitätsänderung der Probe im Prinzip nur eine Frage der Statistik der Photonen-zählung, dem stehen jedoch die praktischen Randbedingungen der beschränkten Lichtquellenintensität und der geforderten Zeitauflösung gegenüber. Die Ausnutzung von Interferenzeffekten stellt hier eine Möglichkeit dar, die Empfindlichkeit der Infrarotspektroskopie auf dünne Adsorbate zu erhöhen. Für die Messung in Reflexion wurden zu diesem Zweck die untersuchten a-C:H, bzw. a-C:D Filme nicht direkt auf ein Si-Substrat aufgebracht, sondern auf eine sog. *optische Kavität* [KATIYAR und ABELSON 1995]. Diese besteht aus einer polierten Si-Probe, die auf beiden Seiten bis zu einer geeigneten SiO_2 -Dicke oxidiert wird. Zusätzlich verspiegelt man die Rückseite der Probe mit Aluminium. Die Oxiddicke wird so gewählt, dass durch Vielfachreflexion innerhalb der Oxidschicht die Feldstärke an deren Grenzflächen überhört

wird. Die Dämpfung durch eine aufgebrauchte absorbierende Schicht (dem a-C:H Film) führt somit zu einer großen Signaländerung. Der durch die Si-Probe transmittierte Anteil wird durch die Kombination aus rückseitiger Oxidschicht plus Aluminiumverspiegelung nochmals reflektiert und durch den absorbierenden a-C:H (a-C:D) Film geschickt. Die Ausnutzung interferometrischer Effekte bedingt, dass die Signalerhöhung sowohl von der Messwellenlänge, als auch von der Kohärenzlänge abhängt : die SiO₂-Dicke wurde zu 870 nm gewählt, um eine etwa gleich große Empfindlichkeitssteigerung für Wellenzahlen um 2900 cm⁻¹ (CH-Schwingungsmoden) und um 2100 cm⁻¹ zu erreichen. Die spektrale Auflösung wählt man zweckmäßigerweise nicht größer als 4 cm⁻¹, da sonst auch die Vielfachreflexionen innerhalb der 400 μm dicken Si-Probe kohärent sind und sich so (auf eben dieser Wellenzahlkala) als Interferenzmuster störend bemerkbar machen. Eine Rechnung zeigt, dass die Empfindlichkeit auf eine dünne absorbierende Schicht durch Verwendung der optischen Kavität etwa um einen Faktor 10 erhöht wird verglichen mit der Verwendung einer Si-Probe ohne Oxidschicht und Rückseitenverspiegelung. Verwandte Methoden zur Steigerung der Empfindlichkeit sind die Verwendung von metallischen Substraten (in *p*-Polarisation unter streifendem Einfall) [GREENLER 1966] [BRADSHAW und PRITCHARD 1969] oder die gedämpfte Totalreflexion (*attenuated total reflection*, ATR) [HARRICK 1967].

In dieser Arbeit werden Änderungen der Bindungsstruktur des Films dadurch erfasst, dass die Infrarotreflektivität R der Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt verglichen wird mit der Reflektivität R_0 zu Beginn des Experiments. Diverse apparative Driften führen zu einer spektralen Variation in R/R_0 und erschweren eine Trennung der CH- oder CD-Absorption vom Untergrund. Zwar konnten gegen Störsignale wie Gasdichteschwankungen im nicht evakuierbaren Teil des IR-Strahlengangs oder das Ausfrieren von Wasser im Inneren des Detektor-Dewargefäßes apparative Gegenmaßnahmen ergriffen werden, nicht aber gegen thermische Driften in der IR-Quelle und dem Detektor. Diese Driften machen es unmöglich, den Vorgang der CH₃-Adsorption direkt mitzuverfolgen, da die Abscheidung von einer Monolage auf einer Zeitskala von Stunden abläuft.

Durch folgendes Vorgehen konnte das Infrarot-Absorptionssignal des Adsorbats aber zumindest *nach* dem Experiment beobachtet werden: die Adsorptionsexperimente mit CH₃ wurden dazu nicht auf einer a-C:H Oberfläche, sondern auf einer a-C:D Oberfläche durchgeführt. Nach Beendigung des Experiments wurde ein Referenzspektrum R_0 aufgenommen. Infrarotspektroskopisch beobachtet wurde sodann die Wechselwirkung dieses a-C:H:D Schichtsystems mit einem Strahl von atomarem Deuterium. Chemische Erosion und Isotopenaustauschreaktionen (Zyklus aus Abstraktion und Chemisorption) führen zu einem Verlust von CH-Gruppen. Einige Schlüsse können bereits aus der Dynamik

dieses Prozesses gezogen werden. Im Endzustand dieses Experiments sind sämtliche CH-Gruppen von der Oberfläche verschwunden. Da diese Gruppen im Referenzspektrum R_0 ein entsprechendes Absorptionssignal erzeugt haben, macht sich diese nun fehlende Absorption im Spektrum R/R_0 als positive Struktur bemerkbar. Dieses ist somit der (negative) Infrarot-Fingerabdruck des CH-Adsorbats, wie es am Ende des CH_3 -Adsorptionsexperiments vorlag. Entscheidender Vorteil dieser Methode ist, dass der Isotopenaustausch innerhalb von ca. 15-20 Minuten abgeschlossen ist. Langsamere apparative Driften spielen daher keine nennenswerte Rolle.

Kapitel 3

Adsorption von CH₃

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung von Methylradikalen mit der Filmoberfläche in Abhängigkeit von der Proben temperatur untersucht. Den experimentellen Befunden und deren Zusammenfassung folgt die Formulierung eines einfachen Modells, welches die Beobachtungen durch elementare Oberflächenreaktionen erklärt.

3.1 Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden Experimente beschrieben, bei denen jeweils nur der Methylstrahl mit der Oberfläche wechselwirkt. Um eine möglichst große CH₃-Flussdichte zu erzielen, wurde Quelle 1 verwendet und dicht an die Probe gefahren (Abb. 2.1). Die CH₃-Flussdichte beträgt damit $j_C \sim 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die Bestimmung dieses Wertes ist in Abschnitt 2.2.2 erläutert.

Anmerkung: Diese Angabe weicht vom bereits publizierten Wert ($j_C \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [VON KEUDELL 2002] [MEIER und VON KEUDELL 2002]) ab: Grund dafür ist der, dass in den genannten Arbeiten der von Schwarz-Selinger [2000] und von Keudell [2001a] gemessene effektive Haftkoeffizient von $\sim 10^{-4}$ zur Bestimmung der CH₃-Flussdichte herangezogen wurde. Die Bestimmung des Haftkoeffizienten erfolgte jedoch nicht unter senkrechtem Teilcheneinfall, sondern unter einem Einfallswinkel von 45° ¹, d.h. es wurde Unabhängigkeit der Oberflächenreaktionen vom Einfallswinkel angenommen. Von dieser a priori-Annahme soll nun Abstand genommen werden.

¹in der Arbeit von von Keudell [2001a] wurde der Einfallswinkel der CH₃-Radikale fälschlicherweise als senkrecht angegeben [SCHWARZ-SELINGER]

Wie gezeigt werden wird, ist die Wachstumsrate bei den Adsorptionsexperimenten extrem niedrig (vgl. Abb. 3.6). Um das Ellipsometriesignal eindeutig auf Adsorptionsprozesse zurückführen zu können, muss sichergestellt werden, dass die Probe zu Beginn einer jeden Messung eine konstante Temperatur erreicht hat und etwaige Ausheileffekte bereits abgeklungen sind (bei hohen Temperaturen dauert dies zwei bis drei Tage). Die Stabilität des Ellipsometriesignals wurde deshalb vor und nach einem Adsorptionsexperiment durch eine mehrstündige Kontrollmessung überprüft. Infrarotspektren wurden jeweils durch ein Isotopenaustausch-Experiment gewonnen, wie in Abschn. 2.4 beschrieben.

3.1.1 Wachstum einer polymerartigen Schicht

Abbildung 3.1 zeigt den Verlauf des Ellipsometriesignals (ausgefüllte Kreise) bei Wechselwirkung des Methylstrahls mit der Oberfläche eines harten a-C:D Films bei einer Proben temperatur von ca. 320 K. Im Verlauf des Experiments durchläuft das Signal nacheinander die Punkte 1, 2 und 3. Für die Oberfläche des a-C:D Films vor dem Einschalten des Methylstrahls misst man die als Punkt 1 gekennzeichneten ellipsometrischen Winkel. Bei Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Methylstrahl nehmen zunächst die Winkel ψ , Δ zu. Mit Erreichen des Punktes 2 ändert die Trajektorie allmählich ihre Richtung: Δ nimmt dann ab, während der Winkel ψ weiter wächst. Die Messung wurde beendet bei Punkt 3.

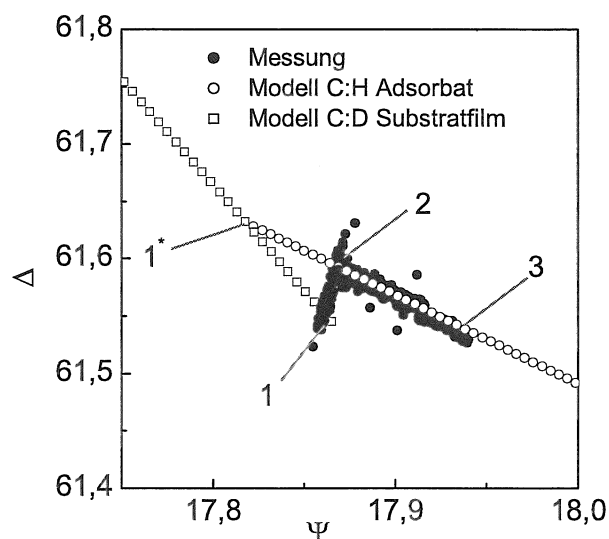


Abbildung 3.1: Ellipsometriemessung (ausgefüllte Kreise) während der Wechselwirkung von Methylradikalen mit einer harten a-C:D Oberfläche bei einer Temperatur von 320 K. Die offenen Symbole repräsentieren das optische Modell für den harten Substratfilm (Quadrate) mit $\hat{n} = 2,1 - i0,13$ bzw. für ein weiches Adsorbat (Kreise) mit $\hat{n} = 1,62 - i0$ auf einer harten Unterlage der Dicke 31,71 nm (Punkt 1*).

Die Messung wird interpretiert unter Zuhilfenahme eines optischen Modells, welches (außer dem Si und dem SiO₂ der optischen Kavität, vgl. Abschn. 2.4) zwei qualitativ

unterschiedliche a-C:H Schichten betrachtet. Die offenen Quadrate entsprechen einem Film mit dem komplexen Brechungsindex $\hat{n} = 2,1 - i0,13$ und repräsentieren somit den harten a-C:D Substratfilm. Die Dicke dieses Films beträgt 31,62 nm am Punkt 1* und 31,71 nm am Punkt 1. Das optische Modell für einen polymerartigen Film mit komplexem Brechungsindex $\hat{n} = 1,62 - i0$ auf einem 31,62 nm dicken harten Film ist gegeben durch die offenen Kreise. Sowohl für den harten als auch für den weichen Film entspricht der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Punkten des Modells jeweils $\delta = 0,01$ nm. Die Richtung zunehmender Filmdicke ist dabei gegeben durch abnehmende Werte von Δ . Die Entwicklung des Messsignals ψ , Δ von Punkt 1 hin zu Punkt 2 in der ersten Phase des Experiments beschreibt man im Rahmen eines einfachen Zweilagensmodells dadurch, dass die Strecke 1*-1 übergeht in die Strecke 1*-2. Das bedeutet, dass sich durch Einwirkung von CH₃ auf die Oberfläche die optischen Konstanten des a-C:D Films über eine Schichtdicke von ~ 1 Å hinweg ändern vom Wert $\hat{n} = 2,1 - i0,13$ auf den Wert $\hat{n} = 1,62 - i0$. Es wird postuliert, dass der zugrundeliegende Mechanismus die Chemisorption von CH₃ an sp²-koordinierten Gruppen der Oberfläche ist, motiviert durch einen analogen Mechanismus im Falle von atomarem Wasserstoff: atomarer Wasserstoff vermag sp²-koordinierte Kohlenstoffgruppen aufzuhydrieren, wodurch aus der sp²-Hybridisierung eine sp³-Hybridisierung wird. Man weiß, dass der Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge 632,8 nm mit der Konzentration sp²-koordinierten Kohlenstoffs korreliert ist [ROBERTSON und O'REILLY 1987]. Die Chemisorption von CH₃ an Doppelbindungen und der dadurch bewirkte Abbau der sp²-Konzentration wird daher als eine Abnahme der Extinktion des Films von $\kappa = 0,13$ auf $\kappa = 0$ zwischen Punkt 1 und Punkt 2 sichtbar. Nimmt man weiter an, dass die Chemisorption von CH₃ zu einer wasserstoffreichen Oberflächenschicht mit geringerer Dichte führt, so lässt sich auch die gleichzeitige Erniedrigung des Realteils des komplexen Brechungsindex vom Wert $n = 2,1$ auf $n = 1,62$ verstehen. Das optische Modell deutet an, dass dieser Prozess in einer Oberflächenschicht der Dicke ~ 1 Å abläuft. Die zweite Phase des Experiments, nämlich die Bewegung von Punkt 2 zu Punkt 3 wird dahingehend interpretiert, dass der auftreffende Methylstrahl zum weiteren Wachstum einer polymerartigen a-C:H Schicht auf der umgewandelten Oberflächenschicht führt.

Das durch dieses Adsorptionsexperiment entstehende a-C:D:H-Schichtsystem wird nun einem Strahl von atomarem Deuterium ausgesetzt. Mit Hilfe der *in situ*-Echtzeit-Infrarotspektroskopie kann dabei der Verlust oder die Anreicherung von CH- bzw. CD-Bindungen beobachtet werden. Hierzu werden die gemessenen Infrarotreflektivitäten R bezogen auf eine Referenzmessung R_0 vor dem Einschalten des Deuteriumstrahls.

Die zeitliche Entwicklung der relativen Reflektivität R/R_0 bei den Wellenzahlen der CD-

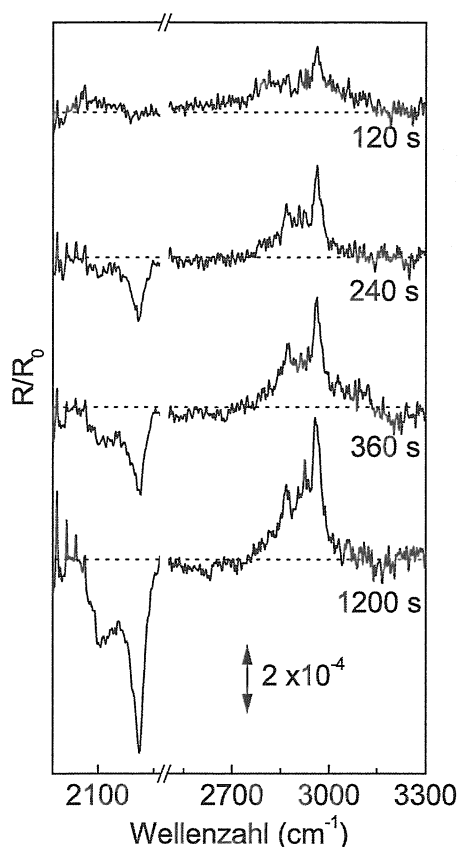


Abbildung 3.2: Wechselwirkung von atomarem Deuterium mit einem harten a-C:D Film bei Raumtemperatur. Der Film wurde zuvor bei einer Probentemperatur von 320 K mehrere Stunden einem Methylstrahl ausgesetzt. Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung der Infrarotreflektivität R bezogen auf die Reflektivität R_0 vor dem HD-Austausch. Der Doppelpfeil in der Abbildung entspricht einer Änderung der relativen Reflektivität von $2 \cdot 10^{-4}$.

bzw. CH-Valenzschwingungen ist in Abb. 3.2 dargestellt. Etwa 120 s nach Einschalten des atomaren Deuteriumflusses beobachtet man eine Erhöhung der Reflektivität im Bereich der Wellenzahlen um 2900 cm^{-1} . Dies entspricht einem Verlust an CH-Gruppen. Zu diesem Zeitpunkt ist noch keine signifikante Veränderung der Reflektivität im Bereich der CD-Absorptionsbanden ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) feststellbar, d.h. es sind keine neuen CD-Gruppen entstanden. Der Verlust an CH-Gruppen erklärt sich daher nicht durch einen Isotopenaustausch durch Abstraktions-/Additionszyklen. Es kann daher geschlossen werden, dass einfallende Deuteriumatome zu einer Erosion von CH-Gruppen führen. Im weiteren Verlauf der Messung nimmt die Reflektivität um 2900 cm^{-1} weiter zu. Zudem beobachtet man aber auch Absorption (= abnehmende Reflektivität) durch CD-Gruppen. Der Verlust von CH-Gruppen und die simultane Anreicherung von CD-Gruppen entspricht dem Isotopenaustauschprozess.

Nach etwa 20 min ist das Signal in Sättigung. Geht man davon aus, dass der Sättigungseffekt darin begründet ist, dass *sämtliche* CH-Gruppen entweder durch Erosion oder HD-Austausch verlorengegangen sind, so ist die spektrale Reflektivität bei 2900 cm^{-1} zu interpretieren als der (negative) Infrarot-Fingerabdruck des a-C:H Adsorbates welches *vor* dem

HD-Austauschexperiment vorhanden war als Ergebnis des CH₃-Adsorptionsexperiments. Das Spektrum für $t = 1200$ s zeigt scharfe CH-Absorptionsbanden, was auf ein schwach vernetztes Adsorbat hindeutet. Die dominanten Strukturen des Spektrums sind die beiden zu sp³ CH₃-Gruppen gehörigen Banden bei 2960 cm⁻¹ (asymmetrische Valenzschwingung) und 2870 cm⁻¹ (symmetrische Valenzschwingung).

3.1.2 Erosion durch CH₃

Abb. 3.3 zeigt die Ellipsometriemessung während der Wechselwirkung von Methylradikalen mit einer harten a-C:D Oberfläche bei einer Proben temperatur von 570 K. Man beobachtet zwei Phasen: zunächst nehmen die beiden ellipsometrischen Winkeln ψ und Δ zu, das Signal wandert von Punkt 1 nach Punkt 2. In zunehmendem Maße überlagert sich eine zweite Bewegungsrichtung, sodass in einer zweiten Phase zwar Δ weiter zunimmt, der Winkel Ψ aber abnimmt.

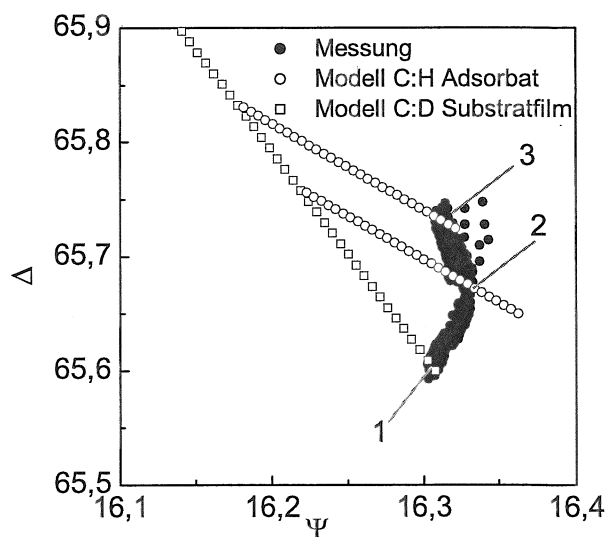


Abbildung 3.3: Ellipsometriemessung (ausgefüllte Kreise) während der Wechselwirkung von Methylradikalen mit einer harten a-C:D Oberfläche bei einer Temperatur von 570 K. Die offenen Symbole repräsentieren das optische Modell für den harten Substratfilm (Quadrate) mit $\hat{n} = 2,1 - i0,13$ bzw. für ein weiches Adsorbat (Kreise) mit $\hat{n} = 1,55 - i0$ auf einer harten Unterlage.

Die Interpretation dieser Messung stützt sich wieder auf ein Zweischichtmodell. Die offenen Quadrate stehen für einen Film mit einem komplexen Brechungsindex $\hat{n} = 2,1 - i0,13$ typisch für einen harten a-C:H Film. Die offenen Kreise beschreiben einen polymerartigen Film ($\hat{n} = 1,55 - i0$) variabler Dicke auf einem harten Film der Dicke $d = 27,07$ nm (Kurve durch Punkt 3) bzw. der Dicke $d = 27,15$ nm (Kurve durch Punkt 2). In beiden Fällen differieren zwei aufeinanderfolgende Symbole um eine Dicke 0,01 nm, wobei die Dicke zu größeren Werten von Ψ hin zunimmt.

Im Rahmen dieses Zweischichtmodells kann diese Messung folgendermaßen verstanden

werden: die optische Antwort des Films vor den Einschalten des CH₃-Flusses ist die eines harten a-C:D Films der Dicke $d = 27,32$ nm. Mit Einschalten des CH₃-Flusses verläuft die erste Phase des Experiments – von Punkt 1 nach Punkt 2 – ähnlich zur Messung bei 320 K und wurde dort bereits diskutiert: Methylradikale chemisorbieren an Doppelbindungen und führen zu einer Umwandlung von sp²-koordinierten zu sp³-koordinierten Gruppen. Innerhalb einer Oberflächenschicht (hier: innerhalb der obersten $\sim 1,7$ Å) wird der harte a-C:D Film in einen polymerartigen a-C:H:D Film transformiert. Der Verlauf der Messung zwischen Punkt 2 und Punkt 3 wird dadurch modelliert, dass man die Dicke des harten Substratfilms kontinuierlich reduziert, d.h. die durch den Punkt 2 gehende Modellkurve für das polymerartige Adsorbat entlang der Modellkurve des harten Substratfilms parallel verschiebt. Die zugrundeliegende Vorstellung ist die, dass polymerartige (d.h. sp³-koordinierte) Gruppen von der Oberfläche erodiert werden. Dadurch kommen sp²-koordinierte Gruppen des darunterliegenden harten Films an die Oberfläche und können erneut „aufhydriert“ werden durch Chemisorption von CH₃. Im dynamischen Gleichgewicht führt dieser Zyklus zu einer Erosion des Films, wobei an der Oberfläche eine polymerartige, ca. 2 Å dicke a-C:H:D Schicht vorhanden ist und als Nettoeffekt der darunterliegende harte Substratfilm abgetragen wird.

Das soeben gezeichnete Bild beinhaltet mehr als nur ein optisches Modell: zum einen wurden die Daten erklärt durch ein Zweischichtsystem bestehend aus dünner werdendem harten Substratfilm und weicher Oberflächenschicht. Zum anderen wurden Aussagen über den zugrundeliegenden Mechanismus gemacht, über die die Messung gar keine Information liefern kann. Die Frage ist daher, *wie* die CH₃-Radikale den Film erodieren. Besteht die polymerartige Oberflächenschicht im dynamischen Gleichgewicht der Erosion überhaupt aus beiden Isotopenanteilen? Ist die einfachere Vorstellung nicht die, dass CH₃-Radikale in direkten Reaktionen CD_x-Spezies von der Oberfläche abstrahieren?

Die Infrarot-Spektroskopie während eines Isotopenaustausch-Experiments soll Aufklärung darüber bringen, ob dieses postulierte a-C:H:D Adsorbat tatsächlich existiert. Dazu wird nach dem eben beschriebenen Adsorptionsexperiment die Infrarot-Reflektivität R_0 bei 320 K gemessen. Danach wird ein Strahl von atomarem Deuterium auf die Probe gerichtet und der zeitliche Verlauf der Reflektivität R bezogen auf die Referenzmessung R_0 verfolgt. Diese Messung ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Man sieht eine Zunahme der Reflektivität bei Wellenzahlen um 2900 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen von sp³ CH₃-Gruppen zuzuordnen sind, d.h. entsprechende Gruppen verschwinden von der Oberfläche. Dies ist der direkte Beweis dafür, dass die vorangegangene Wechselwirkung von CH₃ mit der harten a-C:D Oberfläche bei 570 K trotz Nettoerosion zu einem Einbau von CH₃-Radikalen in den Film geführt hat.

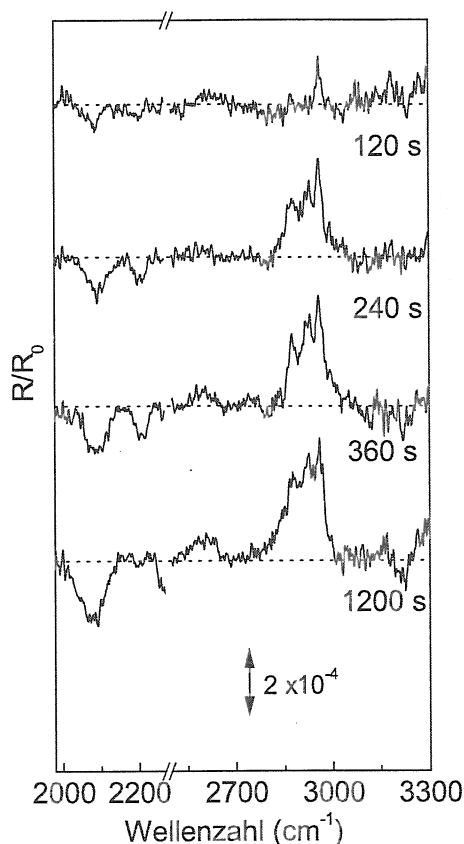


Abbildung 3.4: Wechselwirkung von atomarem Deuterium mit einem harten a-C:D Film bei Raumtemperatur. Der Film wurde zuvor mehrere Stunden einem Methylstrahl ausgesetzt bei einer Probertemperatur von 570 K. Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung der Infrarotreflektivität R bezogen auf die Reflektivität R_0 vor dem HD-Austausch.

Nach 1200 s ist der HD-Austausch abgeschlossen, das Signal bei 2900 cm^{-1} in Sättigung. Die spektrale Reflektivität bei den Wellenzahlen für Absorption durch CH-Gruppen stellt nun das charakteristische Infrarot-Spektrum des polymerartigen Adsorbats dar, welches am Ende des CH₃-Adsorptionsexperiments vorlag. Genauer gesagt ist es natürlich nur die Gesamtheit der CH-Bindungen in dieser polymerartigen a-C:H:D-Schicht. Abb. 3.4 zeigt, dass dieses charakteristische Infrarot-Spektrum wie schon im Fall des bei 320 K entstandenen Adsorbats scharfe Absorptionsbanden aufweist, was auf eine nur schwach ausgebildete Vernetzung hinweist. Im Vergleich zur analogen Messung in Abb. 3.2 ist der spektrale Anteil der sp^3 CH₃-Gruppen (2960 cm^{-1} und 2870 cm^{-1}) jedoch deutlich geringer.

3.1.3 Wachstum einer graphitartigen Schicht

Abbildung 3.5 zeigt eine Ellipsometriemessung, die während der Wechselwirkung des Methylstrahls mit einer harten a-C:D-Oberfläche bei einer Probertemperatur von ca.

750 K durchgeführt wurde. Der Startpunkt des Experiments ist wieder markiert als Punkt 1. Nach Einschalten des CH₃-Strahls wandert das ellipsometrische Signal von Punkt 1 nach Punkt 2. Danach nimmt die Rate der Abnahme in Δ deutlich zu und die Rate der Zunahme in ψ deutlich ab. Am Punkt 3 wird der Methylstrahl ausgeschaltet, worauf Δ weiter abnimmt, aber ψ wieder abnimmt. Das Experiment wird anschließend wiederholt: am Punkt 4 wird der CH₃-Fluss nochmals eingeschaltet. Die Messpunkte wandern zunächst zum Punkt 5 und bewegen sich dann zum Punkt 6 hin. Nach Ausschalten des Radikalteilchenflusses am Punkt 6 deutet sich wieder eine Abnahme des Winkels Ψ an.

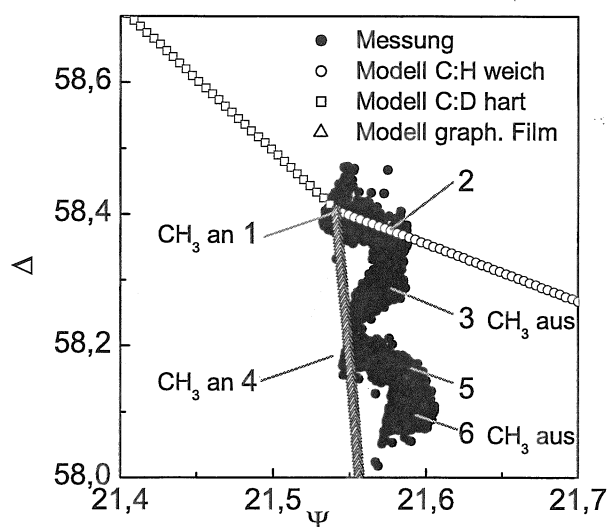


Abbildung 3.5: Ellipsometriemessung (ausgefüllte Kreise) während der Wechselwirkung von Methylradikalen mit einer harten a-C:D Oberfläche bei einer Temperatur von 750 K. Die offenen Symbole repräsentieren das optische Modell für den harten Substratfilm (Quadrate) mit $\hat{n} = 2,1 - i0,13$. Auf diesem Substratfilm befindet sich ein polymerartiges Adsorbat (Kreise) mit $\hat{n} = 1,55 - i0$, oder aber ein graphitartiges Adsorbat (Dreiecke) mit $\hat{n} = 2,33 - i1,225$.

In einem optischen Modell für dieses Messresultat kommt man im Gegensatz zu den vorher gezeigten Messungen bei 320 K und 570 K nicht mehr mit einem Zweischichtsystem aus. In Abb. 3.5 ist deshalb zusätzlich zur optischen Antwort eines harten a-C:H-Films (offene Quadrate, $\hat{n} = 2,1 - i0,13$) als darüberliegende Schicht nicht nur eine typisch weiche Struktur (offene Kreise, $\hat{n} = 1,55 - i0$) eingetragen, sondern alternativ dazu eine Schicht, die mit $\hat{n} = 2,33 - i1,225$ deutlich größere Werte für die optischen Konstanten besitzt als der Substratfilm (offene Dreiecke). Diese letztgenannte Schicht repräsentiert eine graphitartige Struktur. Die optischen Konstanten von Graphit bei der Wellenlänge 620 nm sind anisotrop mit $\hat{n} = 2,01 - i0,72$ für die außerordentliche Achse und $\hat{n} = 2,86 - i1,73$ für die ordentliche Achse [BORGHESI und GUIZETTI 1979]. Die mit offenen Dreiecken eingetragene Linie entspricht somit einem gemittelten Wert für eine graphitartige Schicht. Anhand dieser Modellkurven wird der experimentell beobachtete Verlauf wie folgt gedeutet: nach Einschalten des CH₃-Flusses beginnt zunächst ein polymerartiges Adsorbat zu wachsen. Bei dieser hohen Temperatur ist die polymerartige Struktur jedoch nicht stabil

und graphitisiert. Sind Wachstum einer polymerartigen Schicht durch Chemisorption von CH₃ einerseits und thermisch aktivierte Graphitisierung andererseits im dynamischen Gleichgewicht, so lässt sich verstehen, warum das experimentell beobachtete Signal zwischen Punkt 2 und Punkt 3 in Richtung der Modellkurve für Graphit verläuft. Die Vorstellung, dass in diesem dynamischen Gleichgewicht die Oberfläche des wachsenden Films polymerartig ist, ist konsistent mit der Beobachtung, dass die experimentelle Kurve parallel verschoben zum optischen Modell für Graphit ist. Mit dem Ausschalten des Methylflusses endet der Wachstumsprozess, die thermisch getriebene Graphitisierung geht aber weiter. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn das ganze durch Chemisorption aufgewachsene Material in die graphitische Phase übergegangen ist. Punkt 3 kann daher modelliert werden durch ein Zweischichtsystem bestehend aus dem Substratfilm der Dicke entsprechend dem Punkt 1 plus einem graphitartigen Film.

Da die in der ψ , Δ -Trajektorie enthaltene Zeitinformation in Abb. 3.5 nicht sichtbar ist, ist für dieses Experiment die zeitliche Entwicklung des Winkels ψ in Abb. 3.6 aufgetragen. Nach Einschalten des CH₃-Strahls steigt der Wert von ψ . Die Rate dieses Anstiegs sinkt jedoch kontinuierlich und nimmt ab ca. $1,5 \cdot 10^4$ s einen mehr oder weniger konstanten Wert an. Der Rückgang von ψ nach Ausschalten des CH₃-Flusses bei $t = 2,4 \cdot 10^4$ s folgt einem exponentialähnlichen Verlauf mit relativ großer Zeitkonstante. Diese Zeitabhängigkeit von ψ wiederholt sich bei nochmaligem CH₃-Angebot (Punkt 4 bis 6). Zusammenfassend deuten also die ellipsometrisch gewonnenen Daten auf eine Überlagerung von polymerartigem Schichtwachstum und spontaner, thermisch aktivierter Graphitisierung hin.

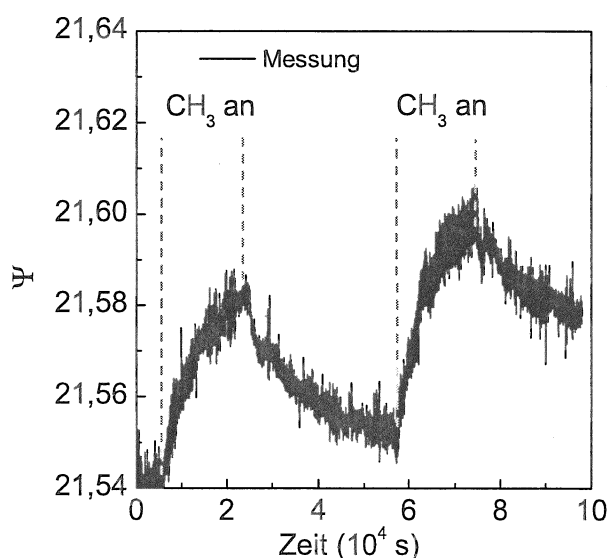


Abbildung 3.6: Zeitliche Entwicklung des ellipsometrischen Winkels ψ während der Wechselwirkung von Methylradikalen mit einer harten a-C:D Oberfläche bei einer Temperatur von 750 K. In dieser Auftragung wird die Dynamik in den Daten aus Abb. 3.5 sichtbar.

Im Anschluss an ein ähnliches, nicht bei 750 K sondern bei 700 K ausgeführtes Experiment

wird die Probe bei 320 K einem Strahl von atomarem Deuterium ausgesetzt, nachdem ein Infrarotspektrum R_0 aufgenommen wurde. Der zeitliche Verlauf der relativen Infrarotreflektivität R/R_0 ist in Abb. 3.7 zu sehen. Nach 120 s ist eine leichte Abnahme der Reflektivität um 2900 cm^{-1} zu beobachten, sowie eine noch deutlicher ausgeprägte Abnahme um 2100 cm^{-1} . Eine solche Verminderung der Reflektivität sowohl bei Wellenzahlen der CD-Valenzschwingungen als auch bei Wellenzahlen der CH-Valenzschwingungen kann erklärt werden durch die Chemisorption des einfallenden atomaren Deuteriums an sp^2 -hybridisierten Gruppen. Dadurch ändert sich der Hybridisierungszustand der beiden die Doppelbindung konstituierenden Kohlenstoffatome zu sp^3 . Im harten, ausgeheilten Substratfilm kann an diese Kohlenstoffatome Deuterium gebunden sein, in der adsorbierten Oberflächenschicht hingegen Wasserstoff. Verbunden mit der Umwandlung $sp^2 \rightarrow sp^3$ ist eine Verschiebung der Absorptionsfrequenz der beteiligten CH/CD-Bindungen: aus den sp^2 CH/CD-Schwingungsmoden werden sp^3 CH/CD-Schwingungsmoden. Zusätzlich entstehen zwei sp^3 CD-Bindungen neu durch die zweimalige Addition einfallender Deuteriumatome an die Doppelbindung. Da die Oszillatorenstärken der sp^2 -Schwingungsmoden schwach sind im Vergleich zu denen der sp^3 -Schwingungsmoden [FOX und MARTIN 1940] [SOCRATES 1980] [RISTEIN et al. 1998], ist der sichtbare Effekt der Aufhydrierung von Doppelbindungen nur die zunehmende Absorption (abnehmende Reflektivität) im Bereich der CH/CD-Absorptionsbanden.

Im weiteren Verlauf des Experiments (240 s bis 1200 s) tritt dann auch der Isotopenaustausch deutlich in Erscheinung: die relative Reflektivität R/R_0 wird > 1 und steigt, bei Wellenzahlen um 2100 cm^{-1} nimmt die relative Reflektivität hingegen weiter ab.

Nach $t = 1200\text{ s}$ ist das Signal im Bereich der CH-Moden in Sättigung und stellt das charakteristische Infrarotspektrum des a-C:H Adsorbats dar, welches vor Beginn des HD-Austauschexperiments vorhanden war (dieses Adsorbat war durch die Wechselwirkung von Methylradikalen mit einer a-C:D Oberfläche bei einer Temperatur von 700 K entstanden). Die entsprechenden Absorptionsstrukturen sind scharf, was auf eine wohlgeordnete lokale Umgebung der CH_x-Gruppen hindeutet. Deutlich zu sehen ist eine Infrarotsignatur bei Wellenzahlen größer als 3000 cm^{-1} , was die Existenz von aromatischen oder olefinischen sp^2 -Gruppen im a-C:H Adsorbat beweist. Bedenkt man die Unempfindlichkeit der Infrarotspektroskopie für diese Moden, so wird deutlich, dass der sp^2 -Anteil sogar sehr groß gewesen ist.

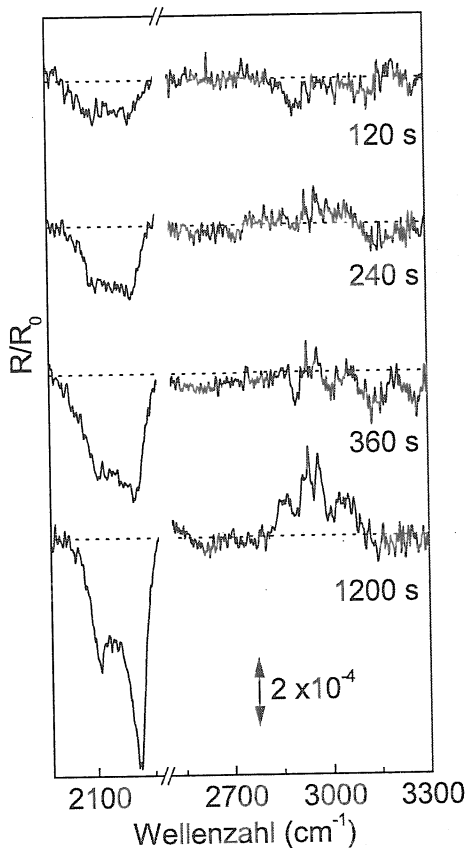


Abbildung 3.7: Wechselwirkung von atomarem Deuterium mit einem harten a-C:D Film bei Raumtemperatur. Der Film wurde zuvor bei einer Proben-temperatur von 700 K mehrere Stunden einem Methylstrahl ausgesetzt. Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung der Infrarot-Reflektivität R bezogen auf die Reflektivität R_0 vor dem HD-Austausch.

3.1.4 Beitrag durch atomaren Wasserstoff?

Von den bisher präsentierten experimentellen Befunden ist der überraschendste wohl der, dass in einem gewissen Temperaturbereich CH_3 als *Erosionsprecursor* wirkt, obwohl man Kohlenstoff-tragende thermische Spezies naheliegenderweise als Wachstumsprecursor einstufen würde. Angesichts dieser unerwarteten experimentellen Beobachtung sollte man sich vergewissern, dass es tatsächlich Methylradikale sind, die den Erosionsprozess in Gang setzen: die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit a-C:H Filmen führt ebenfalls zu einer chemischen Erosion, die bedingt durch das Zusammenspiel verschiedener thermisch aktivierter Prozesse auf ein (flussabhängiges) Temperaturfenster begrenzt ist (siehe Abschnitt 1.2.1). Es stellt sich daher die Frage, ob die Methylquelle nicht atomaren Wasserstoff als Nebenprodukt produziert.

Die bei dem verwendeten nominellen CH_3 -Fluss beobachtbare Erosionsrate bei 570 K ist mit $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sehr klein. Legt man für die Erosion mit atomarem Wasserstoff eine Erosionsausbeute (= erodierte Kohlenstoffatome pro H-Atom) von 2% zugrunde (bei 570 K) [SCHWARZ-SELINGER et al. 2000], so müsste die Methylquelle eine H-Flussdichte

in der Größenordnung von $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ produzieren (das entspricht einem relativen Anteil im Teilchenstrahl von $\sim 10^{-3}$), um den beobachtbaren Erosionseffekt allein auf das Wirken von Wasserstoff zurückführen zu können. In den massenspektrometrischen Untersuchungen zur Charakterisierung, bzw. Quantifizierung der Teilchenquelle [SCHWARZ-SELINGER et al. 2001a] wurde kein atomarer Wasserstoff nachgewiesen. Die Nachweisgrenze bei diesem Experiment lag jedoch *über* der Flussdichte, deren Existenz hier geprüft werden soll. Es muss daher anderweitig ausgeschlossen werden, dass nicht durch thermische Dissoziation der Nebenprodukte H₂ und CH₄ atomarer Wasserstoff in entsprechender Menge entsteht. In der Tat wurde während der CH₃-Adsorptionsexperimente darauf geachtet, dass die 1150 K heiße Kapillare der Methylquelle die heißeste Stelle in der Apparatur war. Hält man z.B. die Kapillare der Wasserstoffquelle auf der Betriebstemperatur von über 2000 K, so produziert diese – obwohl nicht von außen (d.h. von der Hochdruckseite her) mit H₂ beschickt – atomaren Wasserstoff. Bei Raumtemperatur äußert sich das durch eine deutlich erhöhte Wachstumsrate (synergistisches Wachstum, siehe Kapitel 4) und bei Probertemperaturen um 570 K durch eine drastisch erhöhte Erosionsrate.

Für die Temperatur 1150 K (das ist die Kapillarentemperatur während des Betriebs der Methylquelle) liefert eine Berechnung des chemischen Gleichgewichts, dass der Dissoziationsgrad von H₂ oder CH₄ nur in der Größenordnung von 10^{-6} liegt. Der daraus resultierende Fluss an H ist um mindestens zwei Größenordnungen zu klein, um die beobachtete Erosionsrate erklären zu können. Das experimentelle Verfahren, das hier gewählt wurde, um einen Restfluss an atomarem Wasserstoff infolge Dissoziation nachzuweisen, besteht darin, die saubere Wolframkapillare bei 1150 K ausschließlich mit H₂ zu betreiben. In einem entsprechenden Experiment mit 0,2 sccm Durchsatz an H₂ konnte bei erhöhter Probertemperatur *keine* Erosion eines a-C:H Films nachgewiesen werden. Dabei ist zu bedenken, dass der Nachweis von atomarem Wasserstoff über die Erosion eines a-C:H Films sehr viel empfindlicher ist als per Massenspektrometrie, da man mit Massenspektrometrie eine Flussdichte, bzw. einen Partialdruck nachweist, wohingegen die Dicke der erodierten a-C:H Schicht von der Fluenz abhängt, sodass die Empfindlichkeit über die Messdauer im Prinzip beliebig erhöht werden kann. Auf Grundlage dieses Kontroll-experiments kann also geschlossen werden, dass der beobachtete Effekt der Erosion von a-C:D mit CH₃ nicht durch einen Restanteil von atomarem Wasserstoff im CH₃-Strahl zustandekommt.

3.1.5 CH₃-Adsorption: Zusammenfassung der experimentellen Befunde

Anhand der experimentellen Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung von CH₃ mit der Oberfläche einer harten a-C:H (bzw. a-C:D) Schicht wurden Aussagen bezüglich der Wachstumsrate und bezüglich der Struktur des wachsenden oder erodierenden Films gemacht. Bezüglich der Wachstumsraten wurde bisher nur das Vorzeichen der Wachstumsrate angesprochen entsprechend einer Bewegungsrichtung der Daten in der ψ , Δ -Ebene. Der zeitliche Verlauf der Daten gestattet im Vergleich mit dem jeweiligen optischen Modell die Bestimmung einer Wachstumsrate in der Form „gewachsene oder abgetragene Schichtdicke pro Zeit“. Bei a-C:H Filmen existiert eine enge Korrelation zwischen optischen und anderen physikalischen Eigenschaften [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999]. So ist es möglich, aus der Kenntnis der optischen Konstanten die Dichte des Films, bzw. dessen Stöchiometrie abzuschätzen. Damit kann die Wachstumsrate umgerechnet werden in die Zahl eingebauter/abgetragener Kohlenstoffatome pro Zeit und Fläche. Im Folgenden wird hierzu für einen harten a-C:H Film die Kohlenstoffdichte mit $9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ angesetzt, ebenso für die graphitartige Schicht, die bei hohen Temperaturen wächst. Für die Kohlenstoffdichte eines typisch polymerartigen Films wird der Wert $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ zugrundegelegt. In dieser Form sind die Ergebnisse aus allen durchgeführten CH₃-Adsorptionsexperimenten in Abb. 3.8 zusammengefasst. Die Fehlerbalken beinhalten dabei eine Abschätzung der Ungenauigkeit in der Auswertung einer ellipsometrischen Messung als auch den Grad der Reproduzierbarkeit der Messung. Die beiden Messpunkte im Bereich des graphitischen Wachstums bei hohen Temperaturen tragen keine Fehlerbalken, da eine Fehlerabschätzung dort schwer möglich ist. Anhand der gezeigten Messung (Abb. 3.6) lässt sich nicht überzeugend erkennen, ob die Wachstumsrate zum Zeitpunkt des Ausschaltens des CH₃-Flusses schon den dynamischen Gleichgewichtswert erreicht hatte. Zur Abschätzung der Wachstumsrate wurde trotzdem die Zeitableitung von $\psi(t)$ über den Zeitraum von ca. 10^4 s unmittelbar vor dem Ausschalten des CH₃-Strahls gemittelt. Insofern sind die beiden entsprechenden Punkte in Abb. 3.8 lediglich als Beleg dafür zu betrachten, dass der Film wächst.

Da der CH₃-Fluss bekannt ist ($\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), lässt sich statt einer Wachstumsrate ein effektiver Haftkoeffizient angeben. Definiert man diesen verallgemeinernd als Zahl der in den Film eingebauten oder von der Oberfläche erodierten Kohlenstoffatome pro einfallendem CH₃-Radikal, so gelangt man zu der folgenden Aussage:

Der effektive Haftkoeffizient von Methylradikalen auf einer harten a-C:D Oberfläche ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich von der Größenordnung 10^{-5} . Er ist positiv bei niedrigen Temperaturen und äußert sich im Wachstum einer polymerartigen

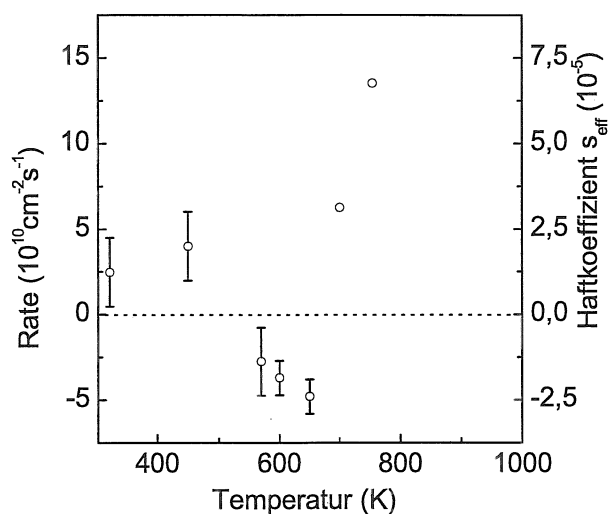


Abbildung 3.8: Mit Ellipsometrie gemessene temperaturabhängige Wachstumsrate während der Wechselwirkung eines Methylstrahls (Flussdichte $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) mit der Oberfläche eines harten a-C:D Films. Eine Erläuterung zur Auswertung der Ellipsometriemessungen sowie zu den (fehlenden) Fehlerbalken ist im Text gegeben.

Schicht. Für Temperaturen zwischen 570 K und 650 K ist der effektive Haftkoeffizient negativ und führt zur Erosion des Films. Für höhere Temperaturen beobachtet man nochmals einen Vorzeichenwechsel. Die dann aufwachsende Schicht ist graphitartig. Diese Aussagen beziehen sich auf senkrechten Teilcheneinfall. Bei einem Einfallswinkel von 45° ist der effektive Haftkoeffizient von CH₃ bei Raumtemperatur mit 10^{-4} deutlich größer [SCHWARZ-SELINGER 2000][VON KEUDELL et al. 2001a]².

3.2 Modell zur Wechselwirkung von CH₃ mit einer a-C:H Oberfläche

Die Wechselwirkung von CH₃ mit der Oberfläche des a-C:H Films zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die ähnlich ist mit der für die chemische Erosion mit atomarem Wasserstoff: in einem begrenzten Temperaturbereich beobachtet man eine Erosion des Films. Aufgrund dieser Ähnlichkeit wird postuliert, dass die elementaren Oberflächenreaktionen des Methylradikals analog sind zu denen des atomaren Wasserstoffs (siehe Abschnitt 1.2.1), nämlich: (a) Abstraktion von gebundenem H durch CH₃; (b) Chemisorption von CH₃ an einer freien Bindung; (c) Chemisorption von CH₃ an einer sp²-koordinierten Gruppe. Ausgehend von diesen Elementarmechanismen wird das in Abb. 3.9 gezeigte Reaktionsschema vorgeschlagen: der wachsende/erodierende Film wird als Zweischichtsystem betrachtet bestehend aus dem harten Substratfilm und dem polymerartigen C:H-Adsorbat, welches sich durch Chemisorption von CH₃ ausbildet. Dieses weiche Adsorbat wird be-

²in der Arbeit von von Keudell [2001a] wurde der Einfallswinkel der CH₃-Radikale fälschlicherweise als senkrecht angegeben [SCHWARZ-SELINGER]

geschrieben als eine Menge von Polymerketten C_xH_y der Länge x , die jeweils an das oberste C-Atom des darunterliegenden harten Films gebunden sind. Nimmt man an, dass CH₃-Radikale mit dem Film nur an der physikalischen Oberfläche wechselwirken (siehe Diskussion der Ellipsometriemessungen), so ist eine zweidimensionale Charakterisierung des Films in Form von Oberflächenbedeckungen Θ_i zweckmäßig. Θ_i ist dabei bezogen auf die Flächendichte aller Oberflächenplätze und ist deshalb eine dimensionslose Zahl zwischen 0 und 1. Dabei spezifiziert der Index i die Konfiguration eines Oberflächenplatzes. Als mögliche Konfigurationen werden im Folgenden entweder eine sp^2 -koordinierte Gruppe betrachtet (wie sie z.B. zu Beginn des Experiments auf der Oberfläche des harten Substratfilms vorhanden sind) oder eine Polymerkette C_xH_y , wobei die Kettenlänge x jeden Wert $1 < x < \infty$ annehmen kann. Zusätzlich beinhaltet der Index i auch die Möglichkeit einer freien Bindung an oder in unmittelbarer Nachbarschaft der Polymerkette. Im Folgenden steht j_C für die CH₃-Flussdichte und σ_j hat die Bedeutung eines Wirkungsquerschnitts für eine bestimmte Reaktion j . Thermisch aktivierte Reaktionen j werden durch eine Ratenkonstante k_j beschrieben. Reaktionsraten sind zu verstehen als Zahl der Reaktionen pro Zeit und Oberflächenplatz. Die folgenden Indizes entsprechen den in Abb. 3.9 eingezeichneten Reaktionsschritten.

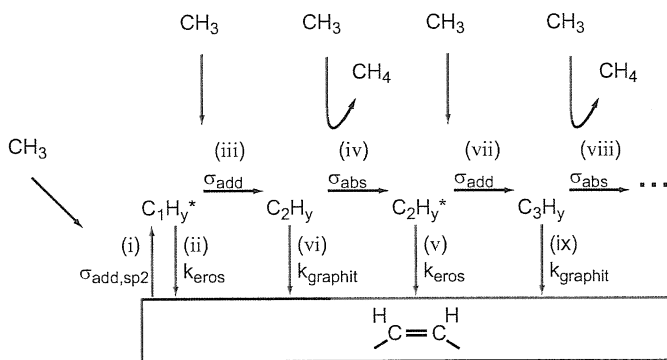


Abbildung 3.9: Modell zur Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung von CH₃ mit a-C:H-Oberflächen. Erläuterung im Text.

(i): Ein CH₃-Radikal chemisorbiert an einer sp^2 -Gruppe an der Oberfläche, angedeutet durch das große Rechteck unten in Abb. 3.9. Es entsteht eine Konfiguration, in der eine CH₃-Endgruppe an das eine Oberflächen-Kohlenstoffatom (C_{OF}) gebunden ist und das andere Oberflächenatom eine freie Bindung (bezeichnet mit einem Stern *) trägt (Konfiguration $(CH_3)C_{OF}-C_{OF}^*$). Alternativ ist auch denkbar, dass ein Wasserstoffatom des Methylradikals abgespalten wird und somit die freie Bindung an der neu entstandenen Endgruppe verbleibt (Konfiguration $^*(CH_2)C_{OF}-C_{OF}H$). Diese beiden Fälle sollen nicht unterschieden werden, sondern werden zusammengefasst als $C_1H_y^*$ bezeichnet. Die Rate für diese Chemisorptionsreaktion beträgt $j_{CH_3} \sigma_{add,sp^2} \Theta_{sp^2}$.

(ii): Die Konfiguration C₁H_y* kann thermisch aktiviert zerfallen durch Abspaltung der CH₃-Gruppe, als Umkehrreaktion zu (i). Dieser Reaktionsschritt entspricht genau jenem, welcher für die chemische Erosion durch atomaren Wasserstoff verantwortlich gemacht wird [KÜPPERS 1995]. Im Limes sehr hoher Temperaturen steht diese Reaktion im Gleichgewicht mit der Chemisorption (i). Damit sollte kein Nettowachstum beobachtbar sein. Die Rate für diesen thermisch aktivierten Prozess wird im Folgenden geschrieben als $k_{\text{eros}}\Theta_{\text{C}_1\text{H}_y^*}$, wobei die Ratenkonstante

$$k_{\text{eros}} = 10^{13} e^{-\frac{E_{\text{eros}}}{kT}} [\text{s}^{-1}] \quad (3.1)$$

einem Arrhenius-Gesetz folgt mit einer Aktivierungsenergie E_{eros} . T ist die Proben-temperatur und k die Boltzmann-Konstante. Der Vorfaktor ist entsprechend den Annahmen von Küppers gewählt [KÜPPERS 1995].

(iii): Ein CH₃-Radikal chemisorbiert an der freien Bindung der Konfiguration C₁H_y* und führt diese über in eine Konfiguration C₂H_y. Wieder soll das Reaktionsschema abstrahieren in dem Sinne, dass nicht weiter spezifiziert wird, ob nun eine Konfiguration (CH₃)C_{OF}-C_{OF}(CH₃) vorliegt oder stattdessen eine Konfiguration (CH₃CH₂)C_{OF}-C_{OF}H. C₂H_y stehe deshalb allgemeiner für den Fall zweier Kohlenstoffatome in einer sp³-artigen Endgruppe. Die Rate für diese Reaktion ist $j_C\sigma_{\text{add}}\Theta_{\text{C}_1\text{H}_y^*}$.

(iv): Ein CH₃-Radikal abstrahiert ein an einer C₂H_y-Konfiguration gebundenes Wasserstoffatom. Die entstehende Konfiguration C₂H_y* ist eine Endgruppe mit zwei C-Atomen und einer freien Bindung. Die Rate für diese Reaktion ist gegeben durch $j_{\text{CH}_3}\sigma_{\text{abs}}\Theta_{\text{C}_2\text{H}_y}$.

Bei Raumtemperatur wiederholt sich dieser Zyklus aus Abstraktion von gebundenem H und Chemisorption von CH₃ an die entstehende freie Bindung (Schritte (vii), (viii),...) und resultiert so im Wachstum polymerartiger Ketten. Jeder Chemisorptionsschritt erhöht dabei die Kettenlänge x um 1.

Es sei angemerkt, dass ebensowenig wie im Fall der chemischen Erosion durch H die direkte Abstraktion ganzer Endgruppen - das würde einen Erosionsmechanismus darstellen! - nicht in Betracht gezogen wird. Eine solche Eley-Rideal Reaktion wird als ineffektiv erachtet wegen sterischer Hinderung, d.h. die CC-Bindung zwischen Endgruppe und Volumennetzwerk ist abgeschirmt durch die CH-Bindungen.

(v): Bei erhöhten Temperaturen kann eine freie Bindung durch Abspaltung der End-

gruppe relaxieren. Nach dem Modell zur chemischen Erosion von Küppers [KÜPPERS 1995] bleibt dabei eine sp²-Konfiguration an der Oberfläche zurück. In Verbindung mit der Erzeugung von freien Bindungen durch die Abstraktion von gebundenem H erklärt das die Tatsache, dass CH₃ bei erhöhten Temperaturen einen Erosionsmechanismus in Gang setzt. Reaktion (v) wird in das Modell aufgenommen als Transformation einer C_xH_y*-Gruppe in eine sp²-Gruppe mit der Rate $k_{\text{eros}}\Theta_{\text{C}_x\text{H}_y^*}$.

Es ist zu erwarten, dass die Aktivierungsenergie für diesen Prozess von der Beschaffenheit des emittierten Kohlenwasserstoffmoleküls oder -radikals abhängt. Die Zuordnung einer einzigen Ratenkonstante k_{eros} (inklusive des Falls $x = 1$, siehe Schritt (ii)) zur Beschreibung der Erosion aller C_xH_y*-Gruppen impliziert, dass der aus der Modellierung resultierende Wert als ein effektiver Wert zu verstehen sein wird.

(vi): sp³-hybridisierte Gruppen C_xH_y können thermisch aktiviert zerfallen in sp²-hybridisierte Gruppen. Diese Reaktion bringt die Beobachtung zum Ausdruck, dass bei hohen Temperaturen das Wachstum eines Adsorbats einhergeht mit dessen Graphitisierung.

Eine derartige spontane Umwandlung wird auch beim Ausheilen von a-C:H Filmen beobachtet: diese Experimente zeigen, dass polymerartige Filme bei Temperaturen über 550 K destabilisieren, hauptsächlich über Abspaltung von gebundenem Wasserstoff und C_xH_y-Molekülen [MARUYAMA et al. 1999] [FINK et al. 1984] [WANG et al. 1997]. Im Falle von harten a-C:H Filmen äußert sich der Ausheilprozess durch Abspaltung von Wasserstoff und durch Graphitisierung des Kohlenstoffnetzwerks [KÜPPERS 1995] [FINK et al. 1984] [GRILL 1999] [WANG et al. 1997]. Letzteres kann man bei der CH₃-Adsorption bei hohen Temperaturen beobachten, wie anhand der Ellipsometriemessung in Abb. 3.5 gezeigt wurde.

Die Aktivierungsenergie E_{graphit} für den spontanen Zerfall der tetrahedrischen Koordinierung in harten Kohlenwasserstofffilmen wurde abgeschätzt zu 2,43 eV [KÜPPERS 1995]. Die Rate für Reaktion (vi) schreibt sich als $k_{\text{graphit}}\Theta_{\text{sp}^3}$ mit einer Ratenkonstanten

$$k_{\text{graphit}} = 10^{13} e^{-\frac{E_{\text{graphit}}}{kT}} [\text{s}^{-1}] \quad (3.2)$$

Ausgehend von diesem Reaktionsschema lässt sich nun ein Satz von Ratengleichungen für die Bedeckungen Θ_{sp^2} , $\Theta_{\text{C}_1\text{H}_y^*}$, $\Theta_{\text{C}_x\text{H}_y^*}$ ($x \geq 2$) und $\Theta_{\text{C}_x\text{H}_y}$ ($x \geq 2$) formulieren:

$$\frac{d\Theta_{\text{sp}^2}}{dt} = -j_C\sigma_{\text{add,sp}^2}\Theta_{\text{sp}^2} + \sum_{x=1}^{\infty} k_{\text{eros}}\Theta_{\text{C}_x\text{H}_y^*} + \sum_{x=2}^{\infty} k_{\text{graphit}}\Theta_{\text{C}_x\text{H}_y} \quad (3.3)$$

$$\frac{d\Theta_{C_1H_y^*}}{dt} = +j_C\sigma_{add,sp^2}\Theta_{sp^2} - j_C\sigma_{add}\Theta_{C_1H_y^*} - k_{eros}\Theta_{C_1H_y^*} \quad (3.4)$$

$$\frac{d\Theta_{C_xH_y}}{dt} = j_C\sigma_{add}\Theta_{C_{x-1}H_y^*} - j_C\sigma_{abs}\Theta_{C_xH_y} - k_{graphit}\Theta_{C_xH_y} \quad (3.5)$$

$(x \geq 2)$

$$\frac{d\Theta_{C_xH_y^*}}{dt} = j_C\sigma_{abs}\Theta_{C_xH_y} - j_C\sigma_{add}\Theta_{C_xH_y^*} - k_{eros}\Theta_{C_xH_y^*} \quad (3.6)$$

$(x \geq 2)$

Die Summe über alle Bedeckungen ist normiert auf 1:

$$1 = \Theta_{sp^2} + \sum_{x=1}^{\infty} \Theta_{C_xH_y^*} + \sum_{x=2}^{\infty} \Theta_{C_xH_y} \quad (3.7)$$

Die Wachstumsrate, ausgedrückt als Zahl eingebauter/emittierter Kohlenstoffatome pro Fläche und Zeit erhält man aus der Rate für Chemisorption und chemische Erosion, multipliziert mit der Flächendichte an C-Atomen n_0 :

$$\Gamma = j_C\sigma_{add,sp^2}n_0\Theta_{sp^2} + j_C\sigma_{add}n_0 \sum_{x=1}^{\infty} \Theta_{C_xH_y^*} - k_{eros}n_0 \sum_{x=1}^{\infty} f_{C_xH_y} \Theta_{C_xH_y^*} \quad (3.8)$$

Die Terme für thermisch aktivierte Abspaltung von C_xH_y -Molekülen sind gewichtet mit numerischen Faktoren $f_{C_xH_y}$. Diese Faktoren haben die Bedeutung einer mittleren Kettenlänge x der im entsprechenden Reaktionsschritt emittierten Kohlenwasserstoffspezies. Im dynamischen Gleichgewicht sind die linken Seiten der Gleichungen (3.3) bis (3.6) gleich Null zu setzen. Das resultierende algebraische Gleichungssystem kann nun zusammen mit Gl. (3.7) gelöst werden. Dabei gibt es nur drei linear unabhängige Variablen: die Oberfläche wird schon vollständig beschrieben durch Angabe von Θ_{sp^2} , $\Theta_{C_1H_y^*}$ and $\Theta_{C_2H_y}$, denn für länger-kettige Oberflächengruppen erhält man die Bedeckungen aus

$$\Theta_{C_xH_y^*} = \Theta_{C_1H_y^*} \left[\frac{j_C^2\sigma_{add}\sigma_{abs}}{(j_C\sigma_{abs}+k_{graphit})(j_C\sigma_{add}+k_{eros})} \right]^{x-1} \quad (x \geq 2), \quad (3.9)$$

$$\Theta_{C_xH_y} = \Theta_{C_2H_y} \left[\frac{j_C^2\sigma_{add}\sigma_{abs}}{(j_C\sigma_{abs}+k_{graphit})(j_C\sigma_{add}+k_{eros})} \right]^{x-2} \quad (x \geq 3). \quad (3.10)$$

Da der temperaturabhängige Faktor in der eckigen Klammer (für endliche Temperaturen) < 1 ist, konvergiert die Summe über alle Bedeckungen als geometrische Reihe.

Es sei darauf hingewiesen, dass man die Dicke des wachsenden polymerartigen Adsorbats in dieser Beschreibung *nicht* einfach durch Summation über alle Kettenlängen x multipliziert mit der jeweiligen Bedeckung erhalten kann. Das liegt daran, dass im Rahmen des Modells die thermisch aktivierte Abspaltung eines Kohlenwasserstoffteilchens mit $f_{C_xH_y}$

C-Atomen von einer C_xH_y-Oberflächengruppe stets zu einer sp²-Gruppe führt, die ja in dieser Beschreibung die Grenzfläche zum harten Substratfilm definiert. Das bedeutet, dass die ursprüngliche C_xH_y-Gruppe vollständig verlorengeht, obwohl in Wirklichkeit vielleicht nur ein Teil dieser Gruppe emittiert wird. In diesem Sinne zielt dieses Modell nicht darauf ab, die Verteilung der Kettenlängen x und damit das Schichtprofil zu beschreiben. Es ist vielmehr die *Reaktivität* der Oberfläche und die daraus resultierende Wachstumsrate, die auf Grundlage des Modells verstanden werden soll. Die Oberflächenreaktivität hängt nicht von der Kettenlängenverteilung ab: neben Θ_{sp^2} ist es lediglich die Summe $\sum_{x=1}^{\infty} \Theta_{\text{C}_x\text{H}_y^*}$, die in die Wachstumsrate eingeht, vorausgesetzt die numerischen Faktoren $f_{\text{C}_x\text{H}_y}$ sind unabhängig von x (was weiter unten diskutiert wird). Zusammenfassend beschreibt das Modell die Reaktivität der Oberfläche durch Berechnung der Größen Θ_{sp^2} , $\sum_{x=1}^{\infty} \Theta_{\text{C}_x\text{H}_y^*}$ und $\sum_{x=2}^{\infty} \Theta_{\text{C}_x\text{H}_y}$. Die Wachstumsrate ist zu berechnen aus Gl. (3.8).

Bei geeigneter Wahl der Parameterwerte $\sigma_{\text{add,sp}^2}$, σ_{add} , σ_{abs} , E_{graphit} , E_{eros} und $f_{\text{C}_x\text{H}_y}$ ergibt die Rechnung die in Abb. 3.10 als durchgezogene Linie eingezeichnete temperaturabhängige Wachstumsrate. Im unteren Teil der Abbildung ist die Bedeckungszusammensetzung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment deutet darauf hin, dass durch das Postulat der Analogie zum Fall der chemischen Erosion mit H die wesentlichen Mechanismen erfasst werden können. Im Einzelnen erklären sich damit die experimentellen Beobachtungen wie folgt:

Bereich I:

Im dynamischen Gleichgewicht führt der Zyklus aus H-Abstraktion und CH₃-Chemisorption an den freien Bindungen zum Wachstum polymerartiger Ketten. Ratenbestimmender Schritt ist die Abstraktion von H: die Bedeckung der Oberfläche mit freien Bindungen beträgt nur $\sim 2 \cdot 10^{-5}$, der Rest der Oberfläche ist mit polymerartigen Ketten bedeckt. Dem dynamischen Gleichgewicht geht eine Umwandlung der anfangs vorhandenen sp²-Gruppen an der Oberfläche voraus. Diese Modellaussagen sind im Einklang mit den experimentellen Befunden aus Abschnitt 3.1.1: die Ellipsometrie zeigte Wachstum eines polymerartigen Films nach anfänglicher Aufhydrierung von sp²-Gruppen. Der polymerartige, unvernetzte Charakter des Adsorbats ist mit Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen worden.

Bereich II:

Der thermisch aktivierte Elementarprozess der chemischen Erosion setzt ein: durch Relaxation aktivierter Polymerketten C_xH_y* werden Kohlenwasserstoffspezies der mittleren

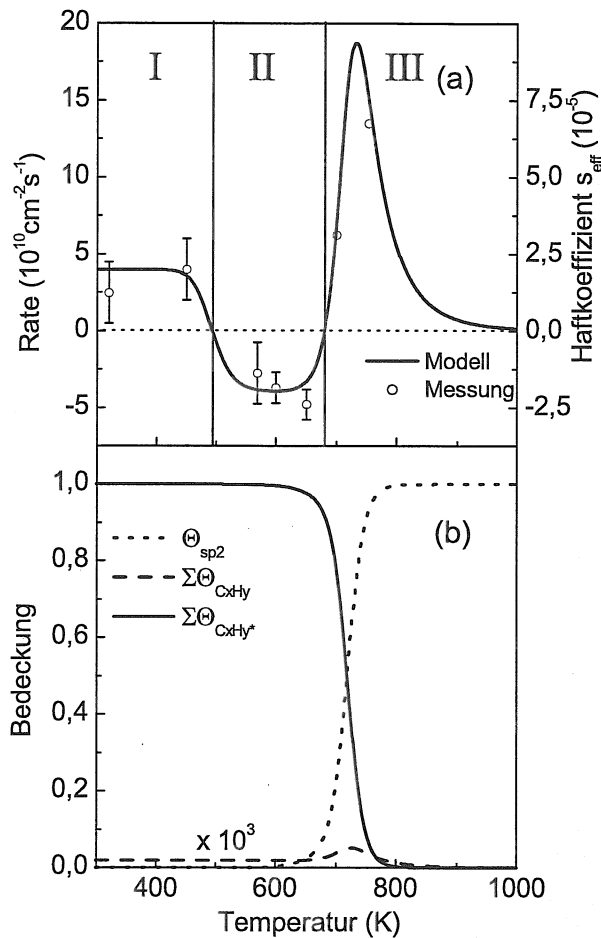


Abbildung 3.10: (a) Ergebnis der Modellrechnung zur temperaturabhängigen Wechselwirkung von CH₃ mit a-C:H Oberflächen im Vergleich mit den experimentellen Daten. Die mit I, II und III markierten Bereiche sind im Text ausführlich diskutiert; (b) berechneter Bedeckungszustand der Oberfläche.

Länge $f_{\text{C}_x\text{H}_y}$ von der Oberfläche emittiert. Nach wie vor ist die Oberfläche fast ausschließlich mit polymerartigen Ketten bedeckt. Die Verteilung der Kettenlängen x verschiebt sich mit wachsender Rate k_{eros} immer stärker zu kleineren x gemäß Gl. (3.9) und Gl. (3.10). Die emittierten Spezies müssen daher im Mittel nur $f_{\text{C}_x\text{H}_y} = 3$ Kohlenstoffatome tragen (s.u.), damit die Erosion das Kettenwachstum überwiegt. Die anfängliche Einstellung des dynamischen Gleichgewichts verläuft wie in Bereich I. Auch hier seien die experimentellen Befunde aus Abschnitt 3.1.2 in Erinnerung gerufen: die Ellipsometrie zeigte Nettoerosion nach anfänglicher Umwandlung von sp^2 - in sp^3 -Gruppen. Eine polymerartige Oberflächenschicht im Gleichgewicht der Erosion wurde beobachtet. Die Bedeckung der Oberfläche mit im Mittel kürzeren Ketten zeigte sich in einem Infrarot-Fingerabdruck, der typisch für eine stärker vernetzte Struktur ist.

Bereich III:

Der Prozess der spontanen Graphitisierung setzt ein (k_{graphit}): nicht aktivierte Kohlen-

wasserstoffketten können unter Abspaltung von Wasserstoff zu sp²-Gruppen zerfallen. Dies führt zum Aufbau einer Gleichgewichtsbedeckung Θ_{sp^2} . Aus der Nettoerosion wird wieder Nettowachstum, da damit ein neuer Wachstumszyklus ermöglicht wird: im Rahmen des Modells steht die Graphitisierung in Konkurrenz zur Erosion und führt zu neuen sp²-Chemisorptionsplätzen. Mit der Rate der Chemisorption an den Doppelbindungen steigt die Bedeckung C₁H_y* und damit die Aktivierung der Oberfläche insgesamt, wie Abb. 3.10 zeigt. Das Modell beschreibt in diesem Bereich III den Wachstumsprozess als qualitativ unterschiedlich zu dem in Bereich I: das Wachstum ist nicht polymerartig, sondern graphitisch! Im dynamischen Gleichgewicht existiert aber eine polymerartige Oberflächenschicht. Das entspricht genau den experimentellen Befunden der Ellipsometrie und Infrarotspektroskopie aus Abschnitt 3.1.3. Die dort aufgestellte Behauptung, das entstehende Adsorbat sei sp²-dominiert, steht nicht im Widerspruch zur Abbildung 3.10, derzufolge sich der Charakter der Oberfläche erst oberhalb 700 K ändert: zum einen ist nochmals auf die Nulldimensionalität des Modells verwiesen, zum anderen entstanden die Infrarot-Messungen nicht im dynamischen Gleichgewicht, sondern erst nach Ausschalten des Methylstrahls, d.h. nachdem auch die polymerartige Oberflächenschicht graphitisiert ist.

Die berechnete Wachstumsrate in Abb. 3.10 fällt im Limes hoher Temperaturen wieder auf den Wert 0 ab. Dies ist eine Konsequenz aus den Reaktionen (i) und (ii), in Analogie zur chemischen Erosion mit Wasserstoff: die Chemisorption an eine sp²-Gruppe steht im Gleichgewicht mit ihrer thermisch aktivierten Umkehrreaktion ($f_{\text{C}_1\text{H}_y} = 1$). Diese Analogie zur chemischen Erosion mit H wird aber durch die vorhandenen Daten weder bewiesen noch widerlegt.

Es folgt eine Diskussion der für die Rechnung verwendeten Parameterwerte sowie deren Konfidenzbereich:

$$\sigma_{\text{abs}} \sim 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2:$$

Die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff ist der ratenbestimmende Schritt bei niedrigen Temperaturen. Die Wachstumsrate hängt für die ersten beiden Messpunkte daher nur von diesem Parameter ab. Der „Fehlerbalken“ von σ_{abs} ist identisch mit dem der Messung, nämlich ca. 50%.

$$\sigma_{\text{add}} = \sigma_{\text{add,sp}^2} = 8,1 \text{ \AA}^2:$$

Der Wert für die Chemisorption an einer freien Bindung nimmt das Resultat der Modellierung des synergistischen Wachstums mit CH₃ und H vorweg, d.h. diese Zuordnung wird erst im Verlauf der nächsten Kapitel klar. Es wird angenommen, dass die

Chemisorption an eine Doppelbindung denselben Querschnitt besitzt (siehe Abschn. 1.2.1).

$$E_{\text{graphit}} = 2,4 \text{ eV:}$$

Die Aktivierungsenergie für spontane Graphitisierung des Films ist der Literatur entnommen [BIENER et al. 1993c] [BIENER et al. 1993b] [BIENER et al. 1993a].

$$E_{\text{eros}} = 1,25 \text{ eV:}$$

Die Aktivierungsenergie für den Elementarprozess der chemischen Erosion mit H wird in der Literatur mit 1,6 eV angegeben. Im Modell zur temperaturabhängigen Adsorption von CH₃ bestimmt der Parameter E_{eros} die Lage des Übergangs von Bereich I in Bereich II sowie die Höhe des Maximums in Bereich III. Von den Daten unterstützt wird der Bereich $1,22 \text{ eV} < E_{\text{eros}} < 1,45 \text{ eV}$. Die untere Grenze gewährleistet, dass das Maximum der gerechneten Wachstumsrate den gemessenen Wert bei 750 K überschreitet. Die Randbedingung $E_{\text{eros}} < 1,45 \text{ eV}$ entspricht der Forderung, dass der Nulldurchgang der Wachstumsrate zwischen Bereich I und II nicht oberhalb 570 K liegen darf. Die Aktivierungsenergie E_{eros} liegt damit signifikant unterhalb derjenigen, die man für chemische Erosion mit Wasserstoff kennt. Dies ist auch plausibel: im Allgemeinen nimmt die Bildungsenthalpie von Alkanen mit der Kettenlänge ab. Dass dies auch für die Aktivierungsenergien bei der Abspaltung übertragbar ist, zeigt die Arbeit von Zecho et al. [2001]: massenspektrometrisch wurde das Produktspektrum der chemischen Erosion mit H in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Es stellte sich in der Tat heraus, dass das Maximum der Emission für schwerere Spezies wie C₃H_y bei einer ca. 150 K geringeren Temperatur auftrat als für C₁H_y Teilchen. Es ist außerdem zu vermuten, dass im Vergleich dazu das Produktspektrum im vorliegenden Experiment der Erosion mit CH₃ deutlich zu schwereren Teilchen verschoben sein sollte: anders als im Falle von Wasserstoff führt nämlich jeder Chemisorptionsschritt zu Kettenwachstum und die Emission von C₁H_y Spezies kann gar nicht zur Erosion führen, sondern allenfalls den Einbau von CH₃ kompensieren.

$$f_{\text{C}_{x>1}\text{H}_y} = 3, \quad f_{\text{C}_1\text{H}_y} = 1:$$

Die Zuordnung $f_{\text{C}_1\text{H}_y} = 1$ wurde bereits kommentiert. Der Parameter regelt die Nettowachstumsrate im Grenzwert hoher Temperaturen, wenn sich das dynamische Gleichgewicht in Abb. 3.9 immer mehr nach links verlagert. Für $f_{\text{C}_1\text{H}_y} < 1$ existiert auch bei hohen Temperaturen ein Wachstumszyklus (was die Daten prinzipiell nicht ausschließen). Für $f_{\text{C}_1\text{H}_y} > 1,00015$ wäre Bereich III entgegen der Beobachtung ein Nettoerosions-Bereich. Der Parameter $f_{\text{C}_{x>1}\text{H}_y}$ skaliert die Erosionsrate in Bereich III ohne die Lage der Nulldurchgänge wesentlich zu beeinflussen.

Kapitel 4

Synergistisches Wachstum

Der synergistische Effekt beim Schichtwachstum mit Methylradikalen und atomarem Wasserstoff wurde bereits in Abschnitt 1.2.3 beschrieben. Zwei Problemstellungen im Zusammenhang mit diesem Phänomen werden in diesem Kapitel detailliert untersucht: wie hängt die Wachstumsrate im dynamischen Gleichgewicht von der Flussdichte an atomarem Wasserstoff ab? Wie stellt sich das dynamische Gleichgewicht des synergistischen Wachstums ein? Das Ergebnis wird sein, dass das bereits existierende Modell zum synergistischen Wachstum erweitert werden muss: die Rolle des atomaren Wasserstoffs ist vielfältiger und wichtiger als bisher angenommen.

4.1 Flussabhängigkeit des synergistischen Wachstums

Der effektive Haftkoeffizient von CH_3 -Radikalen auf einer $\alpha\text{-C:H}$ Oberfläche wird drastisch erhöht durch gleichzeitiges Einwirken von Wasserstoffatomen [VON KEUDELL et al. 2000a] [VON KEUDELL et al. 2000b] [VON KEUDELL et al. 2001a] [VON KEUDELL 2002]. Dieser synergistische Effekt wurde bereits in Abschnitt 1.2.3 näher erläutert. Für das dynamische Gleichgewicht von Chemisorption, H-Abstraktion und chemischer Erosion ist mit Gl. (1.2) die Nettowachstumsrate als Funktion der beiden Teilchenflüsse gegeben. Dieser funktionelle Zusammenhang soll nun detailliert überprüft werden.

Hierzu wurde die Wachstumsrate im dynamischen Gleichgewicht als Funktion des Wasserstoff-Flusses gemessen, bei einer Proben temperatur von 320 K. Atomarer Wasserstoff wurde mit Quelle 1 erzeugt (vgl. Abb. 2.1), die Variation bzw. Messung der Flussdichte erfolgte wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Quelle 2 lieferte einen CH_3 Fluss von ca. $5,5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Der Methylfluss wurde nicht variiert. Zur Auswertung der Ellipsometriemessung wurde jeweils ein optisches Modell an die Daten angepasst. Aus dieser Mo-

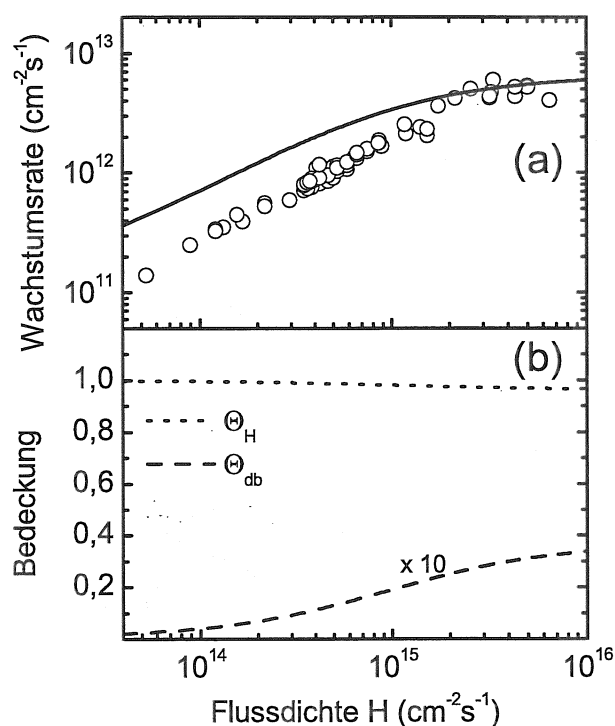


Abbildung 4.1: Synergistisches Wachstum bei Wechselwirkung von CH_3 und H mit einer $a\text{-C:H}$ Oberfläche in Abhängigkeit von der H -Flussdichte. Die CH_3 -Flussdichte beträgt $5,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. (a) Wachstumsrate im dynamischen Gleichgewicht und Vergleich mit einer einfachen Modellrechnung; (b) Zustand der Oberfläche im dynamischen Gleichgewicht laut Modellrechnung (Erläuterung siehe Text).

dellierung erhält man eine Wachstumsrate als Schichtdickenänderung pro Zeiteinheit. Mit der bekannten Kohlenstoffdichte polymerartiger $a\text{-C:H}$ Filme von $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich die Wachstumsrate als Zahl eingebauter Kohlenstoffatome pro cm^2 und s . Die in Fig. 4.1 eingetragenen Wachstumsraten sind dabei gemittelte Werte, wobei die Mittelung jeweils erst nach Einstellen des dynamischen Gleichgewichtes beginnt, d.h. anfängliche Variationen der Rate nach Veränderung des Wasserstoff-Flusses werden verworfen. Die gemessenen Daten in Fig. 4.1 sind nicht mit Fehlerbalken versehen. Eine ausführliche Diskussion der Fehlerquellen und deren Einbeziehung in die Datenanalyse folgt in Kapitel 5. Da der Wasserstoff-Fluss über einen großen Bereich variiert wurde und damit auch die gemessenen Wachstumsraten einen großen Bereich abdecken, ist die Darstellung in Abb. 4.1 doppelt logarithmisch.

Man sieht deutlich den synergistischen Effekt: die Wachstumsrate steigt mit der Flussdichte an Wasserstoffatomen, obwohl der Fluss des Wachstumsprecursors CH_3 konstant bleibt. Zu kleinen Flüssen hin ist der Verlauf annähernd linear, zu größeren Flüssen hin flacht die Kurve ab. Qualitativ ist dieses Verhalten schon durch das einfache Modell verständlich, wenn man die beiden Grenzfälle betrachtet: (i) bei kleinen H -Flüssen ist das Wachstum durch das Angebot an Wasserstoffatomen begrenzt: da freie Bindungen sehr viel effektiver durch H als durch CH_3 erzeugt werden, erhöht sich die Bedeckung der Oberfläche mit freien Bindungen mit steigendem H -Fluss. Durch das Überangebot an CH_3 chemisorbiert haupt-

sächlich CH_3 . (ii) bei großen H-Flüssen ist das Wachstum limitiert durch das Angebot an CH_3 : die Chemisorptionsrate steigt linear mit dem CH_3 -Fluss, wirkt sich aber kaum auf die Bedeckung der Oberfläche mit freien Bindungen aus: der Zustand der Oberfläche wird fixiert durch das Überangebot an H.

Die Modellrechnung auf Grundlage des in Abschnitt 1.2.3 besprochenen Modells ist in Abb. 4.1(a) als durchgezogene Linie mit eingezeichnet unter Verwendung folgender Parameterwerte: $\sigma_{\text{add,C}} = 2,4 \text{ \AA}^2$, $\sigma_{\text{abs,C}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$, $k_{\text{eros}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die Querschnitte für atomaren Wasserstoff betragen $\sigma_{\text{add,H}} = 1,3 \text{ \AA}^2$, $\sigma_{\text{abs,H}} = 0,05 \text{ \AA}^2$ (vgl. Abschn. 1.2.1). Der untere Teil (b) der Abbildung zeigt die Bedeckung der Oberfläche mit freien, bzw. H-terminierten Bindungen.

Die Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Daten ist nicht zufriedenstellend: bei kleinen Wasserstoff-Flüssen überschätzt das Modell die Wachstumsrate. Freilich ist die Modellkurve nicht optimal an die Daten angepasst im Sinne eines *least square fits*. Eine Variation der Wirkungsquerschnitte für die Elementarreaktionen des Methylradikals bewirkt jedoch im Wesentlichen lediglich eine Skalierung in vertikaler Richtung, bzw. im logarithmischen Maßstab eine Translation. Das ändert nichts an der Form der Modellkurve, die damit den Einfluss der Wasserstoff-Flussdichte auf die Wachstumsrate nicht gut beschreibt. Diese Tatsache stellt einen Mangel des einfachen Modells zum synergistischen Wachstum mit CH_3 und H dar.

Ein weiterer Mangel betrifft die Stöchiometrie des Films: aus der optischen Modellierung der Ellipsometriemessung geht hervor, dass der in diesem Experiment aufwachsende Film die optischen Eigenschaften typischer polymerartiger a-C:H Filme hat, wie man sie auch in Niedertemperatur-Plasmen herstellen kann (komplexer Brechungsindex $\hat{n} \sim 1,5 - i0$). Für weiche Filme findet man ein Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff von H:C ~ 1 [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999]. Die bisherige Modellvorstellung zum synergistischen Wachstum sagt jedoch eine Stöchiometrie von H:C = 2 voraus: der Einbau eines Kohlenstoffatoms in Form von CH_3 fügt drei H in das Netzwerk ein und setzt die Abstraktion eines H voraus. Das Modell überschätzt also nicht nur die Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Wasserstoff-Fluss, sondern auch den Wasserstoffgehalt des entstehenden Films.

4.2 Modell: H-Eliminierung und Vernetzung

Aufgrund der eben erläuterten Diskrepanzen zwischen Beobachtung und Modellvorstellung erscheint es sinnvoll, das Modell zu modifizieren, bzw. zu erweitern. Die wesentliche Idee besteht darin, den Einbau von CH_3 in das amorphe Netzwerk durch einen *zweistufigen*

Prozess zu beschreiben: (i) CH_3 chemisorbiert an einer freien Bindung. Es entsteht ein Trihydrid-terminierter Platz; (ii) in einem zweiten Schritt wird diese Trihydridgruppe vernetzt unter Abspaltung von Wasserstoff.

Eine Vorstellung über diesen zweiten Schritt vermittelt Abb. 4.2: entstehen durch H-Abstraktion freie Bindungen an benachbarten CH_3 -Endgruppen, so können diese miteinander rekombinieren. Das Produkt hiervon ist eine vernetzte $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ -Endgruppe. Diese Rekombination scheint v.a. deshalb leicht möglich, weil die CH_3 -Endgruppe frei drehbar um die CC σ -Bindung ist (Rotationsbarrieren bei freien Alkanen liegen in der Größenordnung von $10\text{ kJ mol}^{-1} \sim 0,1\text{ eV}$ pro Molekül [VOLLHARDT 1995]). Prinzipiell ist denkbar, dass sich der Prozess dahingehend wiederholt, dass freie Bindungen an benachbarten $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ -Endgruppen rekombinieren. Daraus würde eine Monohydrid-Terminierung resultieren. Anregungsenergien für Deformationsschwingungen in freien Alkanen sind vergleichbar mit der Größe der Rotationsbarriere (z.B. $\sim 0,18\text{ eV}$ für CH -Deformationsschwingungen und $\sim 0,09\text{ eV}$ für *rocking*- und *wagging*-Moden, jeweils an sekundären Kohlenstoffatomen [STUART et al. 1998]). Man beachte aber, dass ein Wachstumszyklus bestehend aus H-Abstraktion, CH_3 -Chemisorption und *zweimaliger* Vernetzung hin zur Monohydrid-Terminierung zu einem *reinen* sp^3 -Kohlenstofffilm, d.h. zu Diamant führen würde, entgegen der Beobachtung im Experiment.

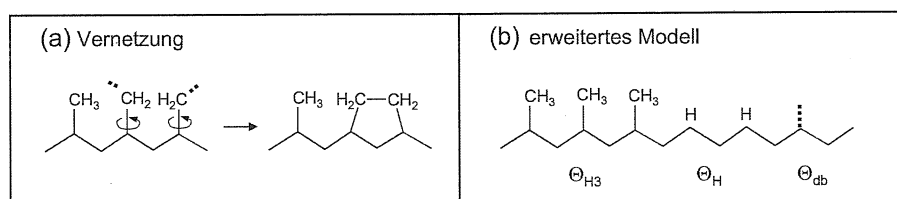


Abbildung 4.2: (a) Vernetzung von Trihydrid-Endgruppen durch Rekombination freier Bindungen. (b) Schema zum erweiterten Modell für das synergistische Wachstum

Unabhängig davon, ob und mit welcher Rate zusätzlich zum ersten auch noch ein zweiter Rekombinationsschritt tatsächlich erfolgt, soll im Rahmen des Modells lediglich zum Ausdruck kommen, dass es den Mechanismus der Rekombination gibt. Durch Rekombination freier Bindungen werden vorhandene Freiheitsgrade der Endgruppen reduziert und eine Vernetzung des Films erreicht. Zugleich wird überschüssiger Wasserstoff aus dem Film entfernt.

Die Erweiterung des Modells besteht darin, dass man den Zustand der Oberfläche durch drei statt bisher zwei Komponenten beschreibt (siehe Abb. 4.3). Jedes Kohlenstoffatom an

der Oberfläche definiere einen „Oberflächenplatz“. Ein Oberflächenplatz wird genau einer von drei Klassen zugeordnet: die Gesamtheit aller Kohlenstoffatome, die eine freie Bindung tragen, führt zu einer Bedeckung Θ_{db} . Handelt es sich beim betrachteten Oberflächenplatz um eine unvernetzte CH_3 -Endgruppe, so wird er der Bedeckung Θ_{H3} zugerechnet (H3 für „Trihydrid“). Vernetzte Oberflächenplätze werden als Bedeckung Θ_H zusammengefasst, wobei wie gesagt nicht weiter zwischen Dihydrid- und Monohydrid-Terminierung unterschieden werden soll. Die Bedeckungen seien jeweils bezogen auf die Flächendichte aller möglicher Oberflächenplätze.

Als nächstes werden Elementarreaktionen formuliert, die die verschiedenen Bedeckungen untereinander verknüpfen. Die Numerierung der folgenden Auflistung bezieht sich auf Abb. 4.3.

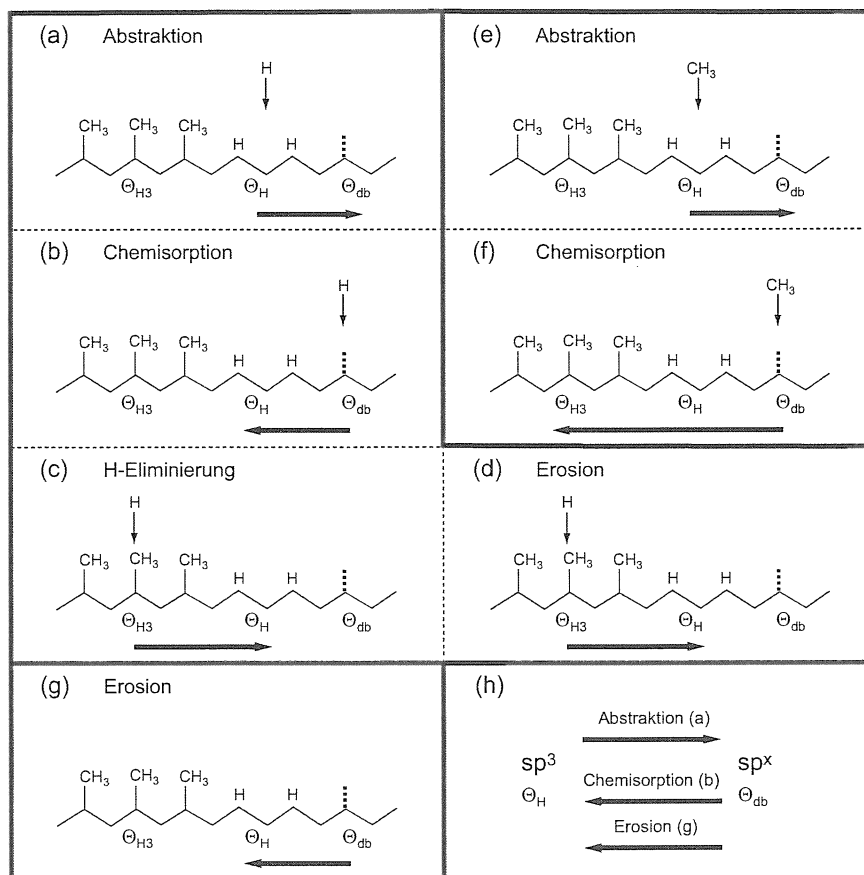


Abbildung 4.3: (a) bis (g): Elementarreaktionen des erweiterten Modells zum synergistischen Wachstum mit CH_3 und H ; (h): Reduktion des Reaktionsschemas zur chemischen Erosion (vgl. Abb. 1.1); Erläuterungen im Text.

(a), (b), (e), (f): Chemisorption an einer freien Bindung und Abstraktion von gebundenem Wasserstoff werden aus dem einfachen Modell übernommen. Im Falle von einfallenden Wasserstoffatomen sind dies wesentliche Bausteine zum Verständnis der chemischen Erosion. Der kleine, aber nichtverschwindende Haftkoeffizient von Methylradikalen wird ebenfalls erklärt durch einen Wachstumszyklus aus H-Abstraktion und CH₃-Chemisorption. Die Raten für diese Reaktionen sind jeweils proportional zur Zahl der jeweiligen Reaktanden (d.h. einfallende Teilchen und Oberflächenplätze), verknüpft mit einem Reaktionsquerschnitt. Sie werden geschrieben als $j_H \sigma_{\text{add,H}} \Theta_{\text{db}}$, bzw. $j_H \sigma_{\text{abs,H}} \Theta_H$ und $j_C \sigma_{\text{add,C}} \Theta_{\text{db}}$, bzw. $j_C \sigma_{\text{abs,C}} \Theta_H$ (das Suffix „add“ steht für „Addition“). Dabei bezeichnet j_C (j_H) die Flussdichte an einfallendem CH₃ (H) und σ den Wirkungsquerschnitt für die jeweilige Reaktion. Man beachte, dass die postulierte Bedeckung Θ_{H_3} durch die Chemisorption von CH₃ aufgebaut wird.

(c): der Mechanismus der Vernetzung (H-Eliminierung), d.h. die Sequenz aus Erzeugung freier Bindungen an CH₃-Endgruppen und deren Rekombination, wird nur durch einen einzigen Term $j_H \sigma_{\text{elim}} \Theta_{\text{H}_3}$ zusammengefasst. Dieser Vereinfachung liegen zwei Annahmen zugrunde: (1) die Erzeugung freier Bindungen ist ratenbestimmend, denn der Rekombinationsschritt ist exotherm und wegen der vorhandenen Freiheitsgrade der CH₃-Endgruppen mit keiner großen Aktivierungsenergie verbunden; (2) die Erzeugung freier Bindungen erfolgt ausschließlich durch H, denn die grundlegende Vorstellung vom synergistischen Wachstum ist ja die, dass H-Abstraktion durch H sehr viel effektiver als durch CH₃ erfolgt.

(d): chemische Erosion wird als ein zweiter Mechanismus postuliert, der einen Trihydridterminierten in einen vernetzten Oberflächenplatz überführt. Der Precursor für chemische Erosion ist eine freie Bindung in der unmittelbaren Umgebung einer endständigen C_xH_y (v.a. CH₃)-Gruppe. H-Abstraktion durch einfallenden Wasserstoff kann daher nicht nur zur Vernetzung einer chemisorbierten CH₃-Gruppe, sondern auch zu deren Re-Emission führen. Dieser Mechanismus wird berücksichtigt durch Einführung eines Terms $j_H \sigma_{\text{erosH}_3} \Theta_{\text{H}_3}$.

(g): chemische Erosion des vernetzten (Volumen-)Materials führt einen Oberflächenplatz mit einer freien Bindung über in einen vernetzten Platz. Die Rate hierfür (pro Oberflächenplatz) ist gegeben durch $k_{\text{eros}} \Theta_{\text{db}}$. Durch diesen Term wird das Reaktionsschema von Küppers (siehe Abb. 1.1) hier vereinfacht implementiert in dem Sinne, dass bei Raumtemperatur von allen thermisch aktivierten Reaktionen nur der Elementarmecha-

nismus der Abspaltung einer CH_3 -Gruppe berücksichtigt wird. Das Modell kann dann durch ein vereinfachtes Schema ersetzt werden: da die Rate für die Aufhydrierung der Doppelbindung sehr viel größer ist als die Rate für die Abspaltung von CH_3 , können die Konfigurationen sp^2 und sp^x (links in Abb. 1.1) ignoriert werden, d.h. die Abspaltung von CH_3 überführt die Konfiguration sp^x (rechts in Abb. 1.1) direkt in die Konfiguration sp^3 . Das Reaktionsschema aus Abb. 1.1 ist damit reduziert auf nur zwei Konfigurationen sp^3 und sp^x (hier erfasst durch Θ_{H} und Θ_{db}), die durch nur drei Reaktionen miteinander verknüpft sind, nämlich durch (a), (b) und (g).

Wie bereits in Abschnitt 1.2.1 bemerkt, macht das Modell zur chemischen Erosion keine explizite Aussage zur Bildung der in der Konfiguration sp^3 vorhandenen endständigen (CH_3 -) Gruppen durch CC-Bindungsbrüche. Dieser Mechanismus ist daher *nur implizit beschrieben* durch den Wert der Querschnitte für Chemisorption und Abstraktion, bzw. die Ratenkonstante für die Abspaltung von CH_3 . Im Falle des synergistischen Wachstums stellt jedoch die Chemisorption von CH_3 einen *davon zu unterscheidenden*, sehr effektiven Mechanismus zur Erzeugung von CH_3 -Endgruppen (Θ_{H_3}) dar. Deren Erosion wird daher mit einer anderen Rate erfolgen und wird deswegen separat beschrieben durch Reaktion (d).

Ausgehend von diesen Elementarreaktionen formuliert man einen Satz von Ratengleichungen für die Bedeckungen Θ_{H_3} , Θ_{H} , Θ_{db} :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\Theta_{\text{H}_3}}{dt} &= j_{\text{C}}\sigma_{\text{add,C}}\Theta_{\text{db}} - j_{\text{H}}\sigma_{\text{erosH}_3}\Theta_{\text{H}_3} - j_{\text{H}}\sigma_{\text{elim}}\Theta_{\text{H}_3} \\
 \frac{d\Theta_{\text{H}}}{dt} &= j_{\text{H}}\sigma_{\text{add,H}}\Theta_{\text{db}} + j_{\text{H}}\sigma_{\text{erosH}_3}\Theta_{\text{H}_3} + j_{\text{H}}\sigma_{\text{elim}}\Theta_{\text{H}_3} \\
 &\quad - j_{\text{H}}\sigma_{\text{abs,H}}\Theta_{\text{H}} - j_{\text{C}}\sigma_{\text{abs,C}}\Theta_{\text{H}} + k_{\text{eros}}\Theta_{\text{db}} \\
 \frac{d\Theta_{\text{db}}}{dt} &= j_{\text{H}}\sigma_{\text{abs,H}}\Theta_{\text{H}} + j_{\text{C}}\sigma_{\text{abs,C}}\Theta_{\text{H}} - j_{\text{H}}\sigma_{\text{add,H}}\Theta_{\text{db}} \\
 &\quad - j_{\text{C}}\sigma_{\text{add,C}}\Theta_{\text{db}} - j_{\text{H}}\sigma_{\text{add,H}}\Theta_{\text{db}}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Da der so formulierte Reaktionskreislauf geschlossen ist (jede der in Abb. 4.3 dargestellten Reaktionen wirkt als Quelle für die eine und als Senke für eine andere Bedeckung), bleibt die Normierung der drei Bedeckungen erhalten:

$$\Theta_{\text{H}_3} + \Theta_{\text{H}} + \Theta_{\text{db}} = 1 \quad . \tag{4.2}$$

Die Wachstumsrate als Zahl eingebauter/erodierter Kohlenstoffatome pro Fläche und Zeit ist gegeben als Summe aus CH_3 -Chemisorption und Erosion:

$$\Gamma = n_0 \cdot (j_{\text{C}}\sigma_{\text{add,C}}\Theta_{\text{db}} - j_{\text{H}}\sigma_{\text{erosH}_3}\Theta_{\text{H}_3} - k_{\text{eros}}\Theta_{\text{db}}) \quad . \tag{4.3}$$

Die Flächendichte an Kohlenstoffatomen auf der Filmoberfläche ist hier mit n_0 bezeichnet. Die Ratengleichungen (4.1) lassen sich übersichtlicher in Vektornotation schreiben, wenn man die drei Bedeckungen zusammenfasst zu $\vec{\Theta}^T := (\Theta_{\text{H3}}, \Theta_{\text{H}}, \Theta_{\text{db}})^T$:

$$\dot{\vec{\Theta}} = \mathbf{A} \vec{\Theta}, \quad (4.4)$$

wobei die Matrix \mathbf{A} folgende Form hat:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -a_1 & 0 & a_3 \\ a_1 & -a_2 & a_4 \\ 0 & a_2 & -a_3 - a_4 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} a_1 &:= j_{\text{H}}\sigma_{\text{elim}} + j_{\text{H}}\sigma_{\text{erosH3}} & a_2 &:= j_{\text{C}}\sigma_{\text{abs,C}} + j_{\text{H}}\sigma_{\text{abs,H}} \\ a_3 &:= j_{\text{C}}\sigma_{\text{add,C}} & a_4 &:= j_{\text{H}}\sigma_{\text{add,H}} + k_{\text{eros}} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Gleichung (4.4) ist eine lineare Differentialgleichung 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten. Die allgemeine Lösung ist eine Superposition von Eigenvektoren $\vec{\Theta}_{\lambda_i}$ zu \mathbf{A} multipliziert mit einer durch die Eigenwerte λ_i bestimmten Zeitabhängigkeit gemäß:

$$\vec{\Theta}(t) = \sum_i c_i \vec{\Theta}_{\lambda_i} \exp(\lambda_i t) \quad (4.6)$$

Die Eigenwerte von \mathbf{A} berechnet man zu:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0 \\ \lambda_{2/3} &= \frac{1}{2} \left(-a_1 - a_2 - a_3 - a_4 \right. \\ &\quad \left. \pm \sqrt{(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)^2 - 4(a_1 a_2 + a_1 a_3 + a_1 a_4 + a_2 a_3)} \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Die zum Eigenwert 0 gehörige Lösung ist stationär. Der experimentellen Beobachtung zufolge entspricht diese auch dem asymptotischen Verhalten für $t \rightarrow \infty$, d.h. für die „echten“ Parameterwerte müssen der zweite und dritte Eigenwert jeweils reell und negativ sein. Jede spezielle Lösung konvergiert damit gegen den stationären Fall $\vec{\Theta}_{\infty} = \vec{\Theta}_{\lambda_1}$. Die im Sinne von Gl. (4.2) normierte asymptotische, stationäre Lösung lautet:

$$\vec{\Theta}_{\infty} = \frac{1}{a_1 a_2 + a_1 a_3 + a_1 a_4 + a_2 a_3} \cdot \begin{pmatrix} a_2 a_3 \\ a_1 a_3 + a_1 a_4 \\ a_1 a_2 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Die aus $\vec{\Theta}_{\infty}$ resultierende Wachstumsrate Γ (Gl. (4.3)) ist in Abbildung 4.4(a) als durchgezogene Kurve mit eingezeichnet. Offensichtlich reproduziert das erweiterte Modell die

Abhängigkeit der Wachstumsrate von j_H deutlich besser: die Erhöhung der Wachstumsrate durch H ist für kleine H-Flüsse kleiner und passt gut zu den Daten. In der Sprache des Modells ist der Grund dafür der, dass für den Einbau eines Kohlenstoffatoms aus dem Methylstrahl in den Film *mehrere* H-Atome benötigt werden: zunächst muss durch H-Abstraktion eine freie Bindung an der Oberfläche des Films geschaffen werden. Zusätzlich muss an der chemisorbierten Methylgruppe nochmals H abstrahiert werden, um Vernetzung, bzw. Eliminierung von überschüssigem Wasserstoff zu erreichen. In diesem Sinne lassen sich die Daten besser verstehen, wenn man den synergistischen Einbau von Kohlenstoff in den Film als zweistufigen Prozess beschreibt. Der Zwischenzustand in diesem Schema ist eine Methylgruppe an der Oberfläche des Films. Das Modell besagt also, dass im dynamischen Gleichgewicht des Wachstums je nach Flussverhältnissen die Oberfläche des Films teilweise Trihydrid-terminiert ist. Diese Bedeckung Θ_{H_3} ist gegeben durch Gl. (4.8) und als durchgezogene Linie in Abb. 4.4(b) mit eingezeichnet. Der Verlauf der Bedeckung an vernetzten Plätzen, bzw. freien Bindungen ist als gestrichelte bzw. gepunktete Linie dargestellt. Eine wichtige Information geht durch die doppelt logarithmische Darstellung verloren: für $j_H \rightarrow 0$ geht $\Theta_{H_3} \rightarrow 1$ und $\Theta_H, \Theta_{db} \rightarrow 0$.

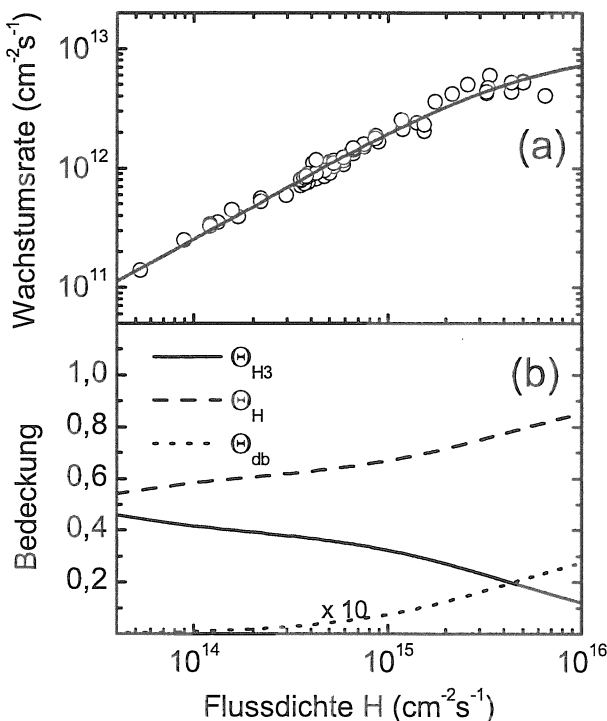


Abbildung 4.4: Synergistisches Wachstum bei Wechselwirkung von CH_3 und H mit einer a-C:H Oberfläche in Abhängigkeit von der H-Flussdichte. Die CH_3 -Flussdichte beträgt $5,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. (a) Wachstumsrate im dynamischen Gleichgewicht und Vergleich mit einer Modellrechnung, welche den Einbau von Kohlenstoff in den Film als zweistufigen Prozess beschreibt; (b) Zustand der Oberfläche im dynamischen Gleichgewicht laut Modellrechnung (Erläuterung siehe Text).

Es ist zu beachten, dass die bessere Übereinstimmung zwischen Daten und Modell erkaufte wird durch einen höheren Grad an Komplexität: das in Abschnitt 1.2.3 besprochene Modell zum synergistischen Wachstum wurde erweitert um die Komponente Θ_{H_3} . Damit

verbunden ist nicht nur der Übergang von einem zwei- zu einem dreidimensionalen Differentialgleichungssystem, sondern auch die Einführung zusätzlicher Parameter (σ_{elim} und σ_{erosH_3}). Die bessere Reproduktion der Daten durch das Modell ist insofern nicht überraschend.

Im Lichte der bisher gezeigten Daten ist die Erweiterung des Modells noch nicht gerechtfertigt in dem Sinne, dass die Annahme der Zweistufigkeit des Einbaus von CH_3 in den Film, bzw. die teilweise Trihydrid-Terminierung der Oberfläche im dynamischen Gleichgewicht zwar plausibel, aber nicht zwingend ist. Die Richtigkeit dieser Hypothese soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

4.3 Dynamik des synergistischen Wachstums

Für die Existenz der postulierten Trihydrid-Terminierung der Oberfläche können Messungen der Gleichgewichts-Wachstumsrate allein keinen Nachweis erbringen. Insbesondere liefern die bisher gezeigten Daten keine Begründung für die Einführung der Elementarprozesse bzw. Terme, die in die Bilanzgleichung von Θ_{H_3} eingehen.

Ein direkterer Test des erweiterten Modells besteht darin, zu gegebenen Anfangsbedingungen *dynamische* Lösungen $\Gamma(t)$ zu betrachten und mit zeitaufgelösten Messungen zu vergleichen. So bedeutet etwa eine Änderung der Flüsse j_{C} , j_{H} gleichzeitig eine Änderung des Gleichgewichtszustands $\vec{\Theta}_{\infty}$ der Oberfläche bzw. der Gleichgewichts-Wachstumsrate. Die zeitliche Entwicklung des Systems hin zu diesem neuen dynamischen Gleichgewicht soll nun studiert werden, da dabei die Wirkung einzelner postulierter Elementarprozesse zutage treten sollte. Es ist zu erwarten, dass die Dynamik des Systems umso ausgeprägter ist, je abrupter die Änderung der Teilchenflüsse ist. Es werden daher im folgenden Experimente beschrieben, bei denen jeweils einer der beiden Teilchenflüsse ein- oder ausgeschaltet wird. Sofern nicht anders angegeben, beträgt der Fluss an Methylradikalen, bzw. Wasserstoffatomen jeweils $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bzw. $1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Als Methylquelle wird Quelle 1 verwendet, welche dicht an die Probe gefahren wird. Atomarer Wasserstoff wird in Quelle 2 erzeugt. Die Einfallswinkel des CH_3 - und des H-Strahls sind damit im Vergleich zu den Messungen in Abschnitt 4.1 vertauscht.

Anmerkung: die folgenden Messungen wurden bereits veröffentlicht unter Angabe eines geringeren CH_3 -Flusses von $j_{\text{C}} = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [MEIER und VON KEUDELL 2001] [VON KEUDELL 2002]. Es wird hierzu auf den Kommentar am Beginn von Kapitel 3 verwiesen. Die Angabe des CH_3 -Flusses zu $j_{\text{C}} = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ hat u.a. zur Folge, dass die erhebliche quantitative Diskrepanz zwischen den zeitaufgelösten Messungen und der

Modellrechnung in der Arbeit von von Keudell [2002] beseitigt ist.

Apparativ bedingt lässt sich der Fluss an atomarem Wasserstoff nicht vollständig ausschalten: das Produktspektrum der Methylquelle umfasst u.a. auch molekularen Wasserstoff, welcher an der heißen Kapillare, bzw. den Filamenten der Wasserstoffquelle dissoziiert werden kann (siehe Abschnitt 3.1.4). Wird in der Beschreibung der folgenden Experimente von „ausgeschaltetem“ H-Fluss gesprochen, so wird implizit von einem Restfluss von $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ausgegangen. Dieser Wert kann letztlich nur durch die Modellierung der Wachstumsrate selbst abgeschätzt werden. Für die Ellipsometriemessung wurde jeweils über 80 Umdrehungen des Analysators gemittelt, sodass die Zeitauflösung der Messung bei 5,9 s liegt. Die Aufnahmedauer für die nachfolgend gezeigten Infrarotspektren beträgt jeweils 120 s. Die spektrale Auflösung liegt bei 4 cm^{-1} . Die Proben temperatur ist 320 K. Im Folgenden werden die zeitaufgelösten Ellipsometriemessungen jeweils mit der Modellrechnung verglichen. Als Parameterwerte wurden dabei folgende, auf die Größe eines Oberflächenplatzes bezogene Wahrscheinlichkeiten verwendet: $p_{\text{add,C}} = 1,3$, $p_{\text{abs,C}} = 0,00002$, $p_{\text{erosH3}} = 0,0015$, $p_{\text{elim}} = 0,0054$, $k_{\text{eros}} = 0,0039 \text{ s}^{-1}$, $p_{\text{add,H}} = 0,17$, $p_{\text{abs,H}} = 0,01$.

Die Wahl dieser Parameterwerte greift der Datenauswertung in Kapitel 5 vor. Als Resultat werden dort mehrere Parametersätze angegeben werden, die jeweils für unterschiedliche Teilchen-Einfallswinkel und Flussverhältnisse gelten. Die nachfolgend gezeigten Messungen wurden *nicht* zur Bestimmung der Parameterwerte herangezogen. Da die experimentellen Bedingungen (gleiche Teilcheneinfallswinkel, ähnliches Flussverhältnis $j_{\text{H}} : j_{\text{C}}$) am ehesten dem ersten in Abb. 5.4 ausgewerteten Datensatz entsprechen, werden die dort angegebenen Parameter-Erwartungswerte zur Modellierung der folgenden Messungen verwendet.

4.3.1 Ausschalten des H-Flusses

Abbildung 4.5 zeigt die mit Ellipsometrie gemessene Wachstumsrate während eines Experiments, bei dem zum Zeitpunkt $t = 0$ der Wasserstoff-Fluss ausgeschaltet wurde. Der Methylfluss bleibt eingeschaltet. Solange beide Flüsse auf die Probe treffen, beobachtet man synergistisches Wachstum mit einer Wachstumsrate von $\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Mit Ausschalten des H-Flusses bricht die Wachstumsrate fast instantan zusammen. Da mit H-Abstraktion durch atomaren Wasserstoff ein effektiver Mechanismus zur Erzeugung freier Bindungen wegfällt, ist im dynamischen Gleichgewicht nach dem Schaltvorgang die Oberfläche deutlich verarmt an Chemisorptionsplätzen ($\Theta_{\text{db}} = 0,01\%$), verglichen mit dem dynamischen Gleichgewicht vor dem Schaltvorgang ($\Theta_{\text{db}} = 0,2\%$). Die Dynamik beim

Übergang in das neue Gleichgewicht besteht zunächst darin, dass mit Ausschalten des Wasserstoff-Flusses der negative Beitrag $-n_0 j_H \sigma_{\text{erosH}_3}$ zur Nettowachstumsrate verschwindet, d.h. die Wachstumsrate macht zunächst einen Sprung nach oben, der aber von der Messung nicht aufgelöst wird. Startend von diesem etwas höheren Niveau sinkt die Wachstumsrate durch Chemisorption von CH_3 an die noch vorhandenen freien Bindungen, die dadurch natürlich verbraucht werden, schnell ab auf nahezu null.

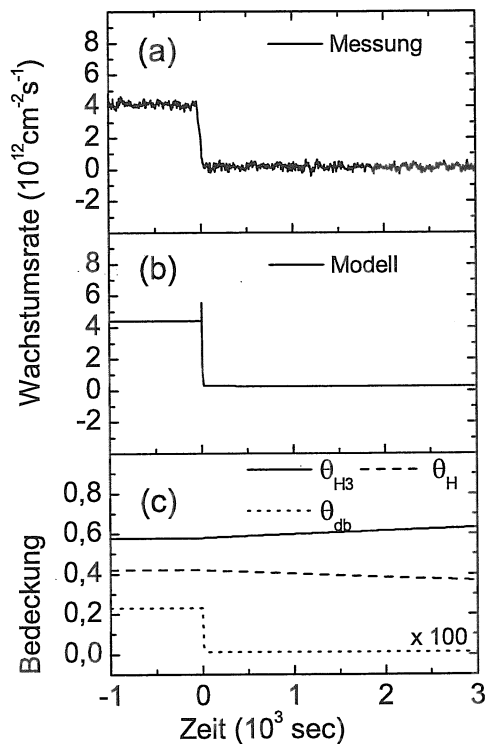


Abbildung 4.5: (a) Zeitaufgelöste Wachstumsrate während eines Experiments, bei dem zum Zeitpunkt $t = 0$ der Wasserstoff-Fluss ausgeschaltet wurde. Der Methylfluss ist während der ganzen Messung eingeschaltet; (b) Modellierung der Wachstumsrate und (c) der Zusammensetzung der Oberfläche.

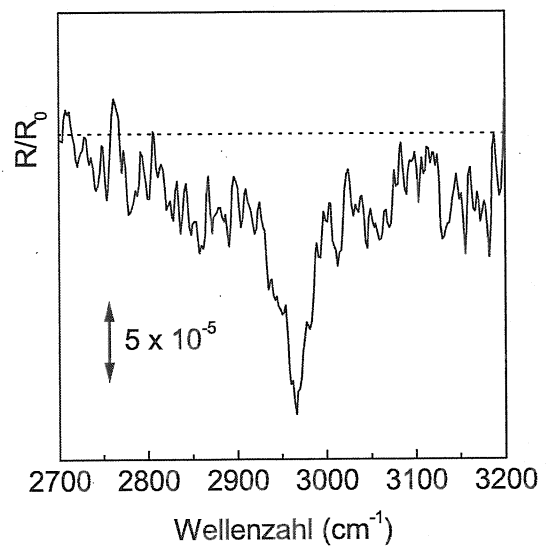


Abbildung 4.6: Relative Infrarot-Reflektivität R/R_0 960 s nach Ausschalten des H-Flusses. Das Referenzspektrum R_0 wurde unmittelbar vor dem Schaltvorgang aufgenommen.

Man kann diesen selbstbegrenzenden Chemisorptionsprozess auch mit Hilfe der Infrarotspektroskopie verfolgen. In Abb. 4.6 ist die relative Reflektivität R/R_0 der Probe im Bereich der CH-Absorptionsbanden gezeigt, wie man sie zum Zeitpunkt $t = 960$ s beobachtet (Messdauer 2 min). Die Referenzmessung R_0 wurde unmittelbar vor dem Ausschalten des H-Flusses durchgeführt. Das Charakteristikum des Spektrums R/R_0 ist die Absorptionsbande bei 2960 cm^{-1} , was der asymmetrischen Streckschwingung einer CH_3 -Gruppe ent-

spricht. Zwar dominiert diese Bande das Spektrum, hebt sich aber nur um etwa $1 \cdot 10^{-4}$ vom Untergrund ab, d.h. zwischen $t = 0$ s und $t = 960$ s ist nur eine geringe Menge an sp^3 CH_3 -Gruppen an der Oberfläche entstanden.

Die mittels Ellipsometrie und Infrarotspektroskopie gemachten Beobachtungen hinsichtlich der zeitaufgelösten Wachstumsrate bzw. der Bindungsstruktur an der Oberfläche sind konsistent mit der Modellvorstellung: nach Ausschalten des H-Flusses weist die Oberfläche einen Überschuss an freien Bindungen auf, der durch Chemisorption von CH_3 verbraucht wird. Die Methylradikale „überleben“ die Chemisorption als gebundene CH_3 -Gruppen.

4.3.2 Einschalten des H-Flusses

Nach einer Phase der CH_3 -Adsorption wird nun der Fluss an atomarem Wasserstoff wieder hinzugeschaltet ($t = 0$). Die entsprechende zeitaufgelöste Messung der Wachstumsrate mittels Ellipsometrie ist in Abb. 4.7 gezeigt. Die Messung zeigt, dass der Übergang der Wachstumsrate zum neuen Gleichgewichtswert ($\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) hin deutlich weniger abrupt ist, als es das Abklingen der Wachstumsrate beim Ausschalten des H-Flusses war. In Abb. 4.8 ist die Sequenz von Infrarotspektren R/R_0 gezeigt, die unmittelbar nach dem Schaltvorgang aufgenommen wurde. Die Spektren sind bezogen auf das letzte Spektrum R_0 , welches vor dem Schaltvorgang entstanden ist. Die Absorption im Bereich der sp^3 CH_x -Streckschwingungen nimmt kontinuierlich zu infolge des einsetzenden Wachstumsprozesses. Ein Vergleich mit der Messung zum Schaltvorgang „H aus“ in Abb. 4.6 führt auf zwei Auffälligkeiten: zum einen ist die Absorption nun keineswegs mehr dominiert von den CH_3 -Banden bei 2960 cm^{-1} bzw. 2874 cm^{-1} . Vielmehr ist die Absorption bei den Wellenzahlen der CH_2 -Streckschwingungen (2925 cm^{-1} und 2855 cm^{-1}) vergleichbar stark. Das bedeutet, dass die mit dem Einsetzen des synergistischen Wachstums entstehende Schicht stärker vernetzt ist verglichen mit dem Zustand des Films zum Zeitpunkt der Referenzmessung. Desweiteren fällt auf, dass die Absorptionsbanden deutlich schneller wachsen als das in Abb. 4.6 der Fall war: nach 720 s beträgt die relative Reflektivitätsabnahme schon $3 - 5 \cdot 10^{-4}$. Man beachte zudem, dass die Empfindlichkeit der Infrarotspektroskopie für CH_2 -Gruppen sogar deutlich geringer ist als für CH_3 -Gruppen [FOX und MARTIN 1940], bzw. dass die integrierte Absorption eines stärker vernetzten Films sogar geringer ausfällt [JACOB und UNGER 1996]. Das Einsetzen des raschen synergistischen Wachstums und die damit einhergehende Vernetzung (H-Eliminierung) sind also auch in der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie sichtbar.

Das Modell beschreibt die Dynamik dieses Schaltvorgangs folgendermaßen (siehe hierzu Abb. 4.7): unmittelbar vor dem Einschalten des H-Flusses ist die Oberfläche infolge der CH_3 -Adsorption fast vollständig Trihydrid-terminiert ($\Theta_{\text{H}_3} < 1$ liegt darin begründet,

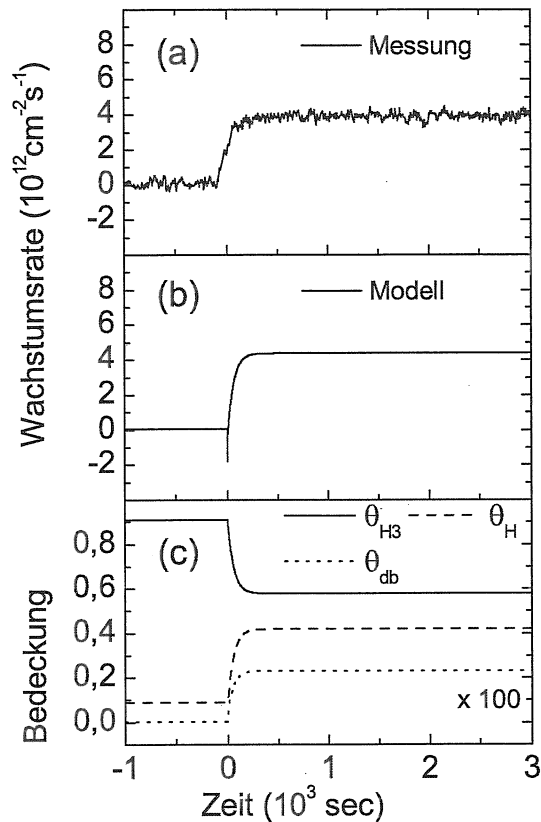


Abbildung 4.7: (a) Zeitaufgelöste Wachstumsrate während eines Experiments, bei dem zum Zeitpunkt $t = 0$ der Wasserstoff-Fluss eingeschaltet wurde. Der Methyflus ist während der ganzen Messung eingeschaltet; (b) Modellierung der Wachstumsrate und (c) der Zusammensetzung der Oberfläche.

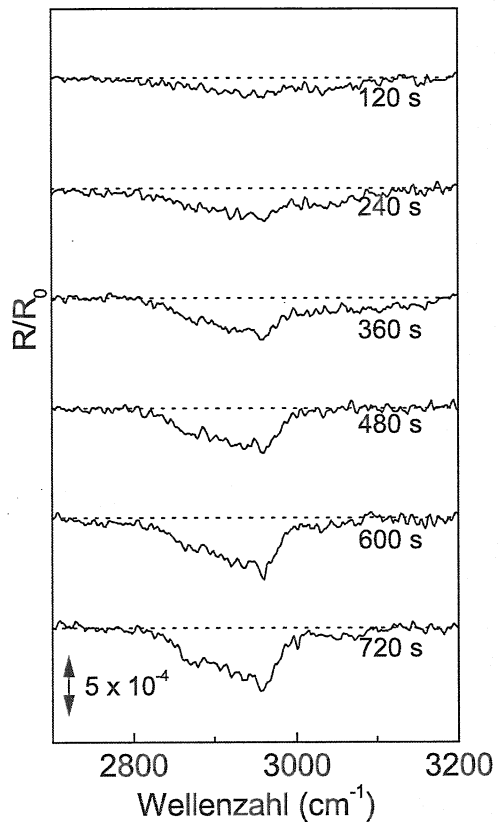


Abbildung 4.8: Zeitliche Entwicklung der relativen Infrarot-Reflektivität R/R_0 nach Einschalten des H-Flusses. Das Referenzspektrum R_0 wurde unmittelbar vor dem Schaltvorgang aufgenommen.

dass für $t < 0$ ein Restfluss $j_H \sim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ angenommen wurde). Mit dem Hinzuschalten des H-Flusses setzen die beiden Prozesse ein, die als negative Beiträge zur Ratengleichung von Θ_{H3} postuliert wurden: die CH_3 -Gruppen werden durch den atomaren Wasserstoff entweder zu CH_2 -Gruppen vernetzt oder aber erodiert. Da die Rate beider Prozesse proportional zu Θ_{H3} ist, fällt $\Theta_{H3}(t)$ fast exponentiell (genauer: als Superposition von Exponentialfunktionen, siehe Gl. (4.6)) auf ein niedrigeres Niveau ab. In ähnlicher Weise steigen die Bedeckungen $\Theta_H(t)$ und $\Theta_{db}(t)$ auf einen höheren Wert. Die Form dieser Zeitabhängigkeit überträgt sich mit $\Theta_{H3}(t)$ und $\Theta_{db}(t)$ auf die Wachstumsrate selbst (Gl. (4.3)): der zeitlich ansteigenden Rate für die Chemisorption von CH_3 ist die abnehmende Rate der Erosion sowohl des Volumenmaterials als auch der direkten Erosion

der gebundenen CH_3 -Gruppen an der Oberfläche überlagert.

Die Sequenz der Infrarotspektren ist als Superposition zweier Prozesse zu verstehen: das mit dem Einsetzen des synergistischen Wachstums entstehende $\alpha\text{-C:H}$ Volumenmaterial erzeugt ein charakteristisches Infrarot-Absorptionsspektrum. Dem überlagert ist die anfängliche Abreicherung der Oberfläche an CH_3 -Gruppen (Θ_{H_3}) durch Bildung stärker vernetzter Gruppen, bzw. durch deren Erosion durch H. Die Überlagerung des Volumen- und des Oberflächeneffekts führt zu dem Infrarotsignal einer vernetzten Struktur. Während die Infrarotabsorption der Probe sowohl durch Vernetzung als auch durch die Erosion gebundener CH_3 -Gruppen durch atomaren Wasserstoff beeinflusst wird, geht in die Wachstumsrate nur der Erosionsmechanismus direkt ein. In der modellierten Rate in Abb. 4.7 äußert sich das dadurch, dass die Wachstumsrate bei $t = 0$ zunächst *negativ* wird, bevor sie auf den neuen Gleichgewichtswert hin anwächst.

Dieser Effekt der anfänglichen Erosion wird von der Messung in Abb. 4.7 zeitlich nicht aufgelöst. Unter bestimmten Bedingungen ist der Effekt jedoch ausgeprägt genug, um sichtbar zu werden. Diese Bedingungen werden in Abschnitt 6.2 genauer spezifiziert und mit einem experimentellen Beispiel belegt werden.

4.3.3 Einschalten des CH_3 -Flusses

Abbildung 4.9 zeigt ein Experiment, bei dem die Oberfläche des $\alpha\text{-C:H}$ Films zunächst für einige Zeit einem Fluss an atomarem Wasserstoff ausgesetzt wird und dann zum Zeitpunkt $t = 0$ der CH_3 -Fluss hinzugeschaltet wird. Man beobachtet, dass die Wachstumsrate bei $t = 0$ ausgehend von einem Wert nahe 0 fast instantan auf $\Gamma \sim 7,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ansteigt. Danach klingt die Wachstumsrate relativ langsam auf einen Gleichgewichtswert von $\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ab.

Diese Dynamik wird durch das Modell folgendermaßen beschrieben (siehe Abb. 4.9): für $t < 0$ ist die Oberfläche vollständig vernetzt. Man findet keine gebundenen CH_3 -Gruppen an der Oberfläche ($\Theta_{\text{H}_3} = 0$). Die auftreffenden Wasserstoffatome führen zu einem Abstraktions-/Chemisorptionsgleichgewicht, in welchem ca. 5,5% der Oberflächenplätze eine freie Bindung tragen. Mit dem Einschalten des CH_3 -Flusses setzt die Chemisorption von CH_3 ein mit einer Rate, die direkt proportional zu Θ_{db} ist. Dieser Prozess sättigt einen großen Teil der freien Bindungen auf kurzer Zeitskala ab: binnen drei Sekunden fällt Θ_{db} von 5,5% auf 0,37%. Entsprechend schnell fällt die Wachstumsrate von $\Gamma(t = 0) = n_0 j_{\text{C}} \sigma_{\text{add,C}} \cdot 5,5\% = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (man beachte, dass in Abb. 4.9 nur der Wertebereich bis $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ dargestellt ist!) auf $\Gamma(t = 3\text{s}) = n_0 j_{\text{C}} \sigma_{\text{add,C}} \cdot 0,37\% = 9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Diese schnelle Absättigung freier

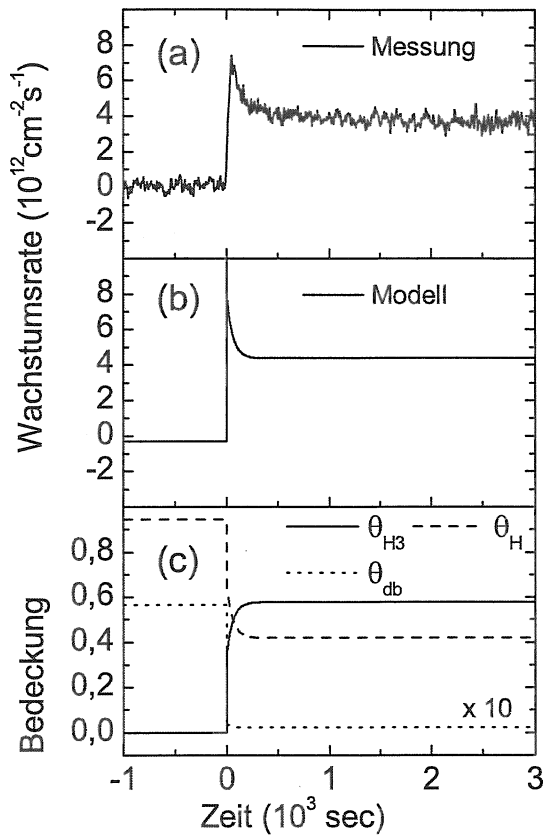


Abbildung 4.9: (a) Zeitaufgelöste Wachstumsrate während eines Experiments, bei dem zum Zeitpunkt 0 der Methylfluss eingeschaltet wurde. Der Wasserstoff-Fluss ist während der ganzen Messung eingeschaltet; (b) Modellierung der Wachstumsrate und (c) der Zusammensetzung der Oberfläche.

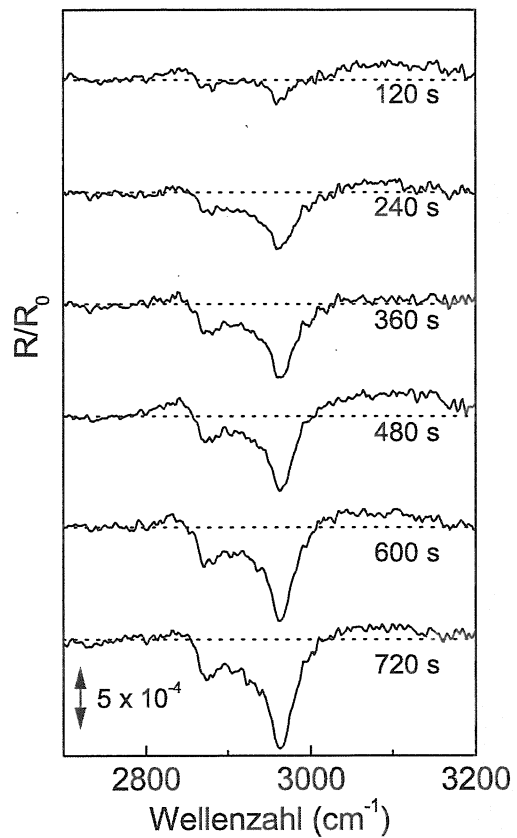


Abbildung 4.10: Zeitliche Entwicklung der relativen Infrarot-Reflektivität R/R_0 nach Einschalten des CH_3 -Flusses. Das Referenzspektrum R_0 wurde unmittelbar vor dem Schaltvorgang aufgenommen.

Bindungen und das damit verbundene Absinken der Wachstumsrate wird bereits durch das einfache Modell (Abschn. 1.2.3) beschrieben. Experimentell ist eine auf dieser Zeitskala ablaufende Wachstumsdynamik jedoch nicht beobachtbar: das liegt zum einen an der nicht ausreichenden Zeitauflösung der Messung, zum anderen an der experimentell begrenzten Realisierbarkeit einer stufenartigen Einschaltfunktion des CH_3 -Flusses.

Der weitere Aufbau des Oberflächenanteils Θ_{H_3} auf über 50% erfolgt auf einer langsameren Zeitskala: proportional zu Θ_{H_3} steigen auch die Raten für den Trihydrid-Abbau (Vernetzung und direkte Erosion). Auf der gleichen Zeitskala nimmt auch die Zahl der Chemisorptionsplätze und schließlich die Wachstumsrate selbst weiter ab. Es ist die auf dieser langsameren Zeitskala ablaufende Dynamik, die in den Daten zutage tritt. Das

bedeutet, dass die beobachtbare Dynamik beim Einschalten des Methylflusses auf einer Zeitskala abläuft, die durch das erweiterte Modell erklärt werden kann, nicht aber durch das einfache Modell aus Abschnitt 1.2.3.

Die Änderung der Bindungsstruktur des Films bei diesem Schaltvorgang wird mit zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie beobachtet. In Abb. 4.10 ist eine Serie von Infrarotspektren dargestellt, die die zeitliche Entwicklung der Infrarot-Reflektivität R/R_0 der Probe zeigt, bezogen jeweils auf eine Referenzmessung R_0 unmittelbar vor dem Einschalten des Methylflusses. Die Messungen zeigen die fortschreitende Ausprägung der Absorptionsbanden der verschiedenen CH-Streckschwingungen, entsprechend dem einsetzenden Filmwachstum. Man vergleiche diese Serie mit der, die man beim Einschalten des H-Flusses erhält (Abb. 4.8). Die Spektren sind nun nicht mehr charakteristisch für eine stark vernetzte Filmstruktur. Vielmehr sind die Absorptionsbanden der sp^3 CH_3 -Valenzschwingungen dominant. Wieder kommen die Spektren durch das Zusammenwirken zweier Prozesse zustande, nämlich durch Wachstum des Filmvolumens und die Umwandlung der Oberfläche in die neue Gleichgewichtskonfiguration. Der Oberflächenprozess besteht jetzt allerdings aus dem Aufbau der Trihydrid-Terminierung, nicht aus der Vernetzung derselben. Die zeitliche Entwicklung der Infrarot-Reflektivität der Probe ist daher im Einklang mit der vom Modell beschriebenen Dynamik hinsichtlich der CH-Bindungsstruktur des Films.

4.3.4 Ausschalten des CH_3 -Flusses

Der CH_3 -Fluss wird nun zum Zeitpunkt $t = 0$ abgeschaltet, bei weiterlaufendem H-Fluss. Während dieses Experiments beobachtet man die in Abb. 4.11 gezeigte Wachstumsrate: die Rate sinkt sehr schnell ab, dem Erreichen des Gleichgewichtswerts nahe Null geht jedoch eine kurze Phase negativen Wachstums voraus. Das bedeutet, dass vor dem Stillstand des Wachstums sogar ein anscheinend selbstlimitierender Erosionsprozess abläuft.

Diese Beobachtung lässt sich leicht anhand der Modellrechnung erklären (Abb. 4.11): das dynamische Gleichgewicht vor dem Schaltereignis ist dadurch gekennzeichnet, dass über 50% der Oberfläche Trihydrid-terminiert sind. Treffen für $t > 0$ ausschließlich Wasserstoffatome auf die Oberfläche, so ist $\Theta_{H_3}(t \rightarrow \infty) = 0$. Im Modell sind zwei Prozesse postuliert, die den Abbau von Θ_{H_3} bewirken können: Vernetzung (bzw. Eliminierung von überschüssigem H) und direkte Erosion von CH_3 -Gruppen durch atomaren Wasserstoff. Letzterer Mechanismus liefert einen direkten negativen Beitrag zur Wachstumsrate, wie man an der Daten sieht. Da der Beitrag proportional zu Θ_{H_3} ist, ist dieser Prozess selbstlimitierend. Wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, tritt die durch Vernetzung und Erosion bewirkte Reduktion von Θ_{H_3} auch auf, wenn man nach einer ausreichend langen Phase der CH_3 -

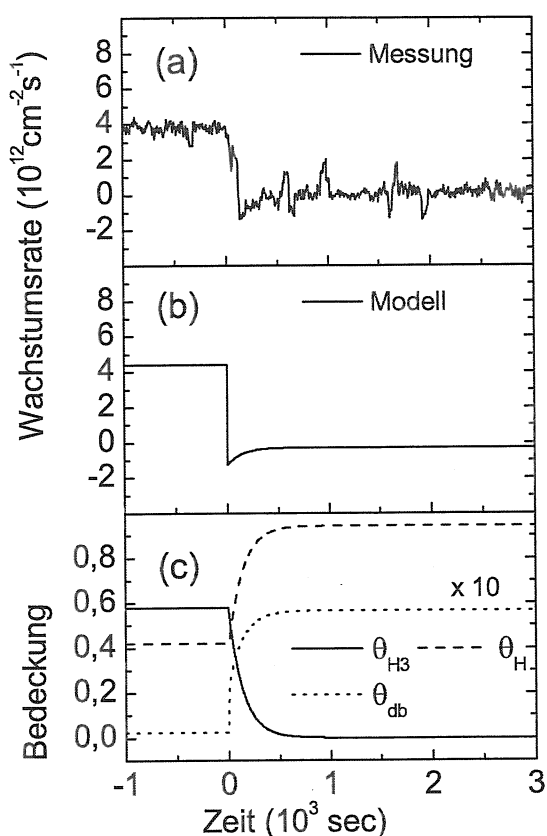


Abbildung 4.11: (a) Zeitaufgelöste Wachstumsrate während eines Experiments, bei dem zum Zeitpunkt 0 der Methylfluss ausgeschaltet wurde. Der Wasserstoff-Fluss ist während der ganzen Messung eingeschaltet; (b) Modellierung der Wachstumsrate und (c) der Zusammensetzung der Oberfläche.

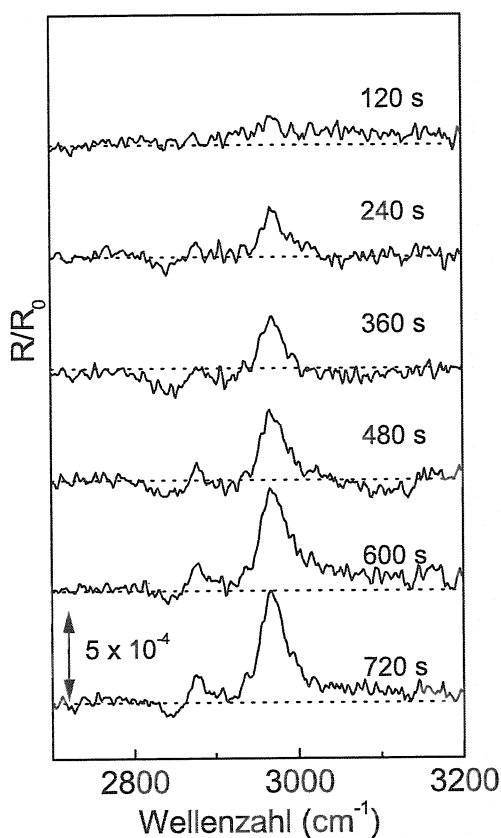


Abbildung 4.12: Zeitliche Entwicklung der relativen Infrarot-Reflektivität R/R_0 nach Ausschalten des CH_3 -Flusses. Das Referenzspektrum R_0 wurde unmittelbar vor dem Schaltvorgang aufgenommen.

Adsorption den Wasserstoff-Fluss einschaltet. Es wurde angemerkt, dass dieser Effekt nur unter bestimmten Voraussetzungen experimentell als negatives Nettowachstum beobachtbar ist. Grund ist der, dass beim Einschalten des H-Flusses ja gleichzeitig synergistisches Wachstum, d.h. die Chemisorption von CH_3 einsetzt. Das ist anders beim hier besprochenen Fall des Ausschaltens des Methylflusses: für $t > 0$ gibt es keinen positiven Beitrag zur Wachstumsrate, der im Wettbewerb mit den Erosionsreaktionen steht. Aus diesem Grunde ist der Effekt des Terms $-j_{\text{H}}\sigma_{\text{erosH}_3}\Theta_{\text{H}_3}$ hier leicht nachweisbar.

Das Fehlen des positiven Beitrags $j_{\text{C}}\sigma_{\text{add,C}}\Theta_{\text{db}}$ zur Nettowachstumsrate erleichtert auch die Interpretation der Infrarotspektren, die als zeitliche Serie für $t \geq 0$ in Abb. 4.12 gezeigt sind. Die Spektren sind wieder bezogen auf eine Referenzmessung, die unmittelbar vor dem

Schaltvorgang durchgeführt wurde. Schon 2–4 Minuten nach Abschalten des CH_3 -Flusses erkennt man eine deutliche Erhöhung der relativen Reflektivität R/R_0 bei 2960 cm^{-1} und 2870 cm^{-1} . Dies entspricht einem Verlust an CH_3 -Gruppen. Das ist konsistent mit der in der Ellipsometriemessung beobachtbaren Erosion dieser Gruppen durch H. Die Serie der Infrarotspektren zeigt aber auch eine Abnahme der Reflektivität bei den Wellenzahlen 2920 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} . Das bedeutet, dass die Zahl der CH_2 -Gruppen im Film, bzw. an dessen Oberfläche wächst.

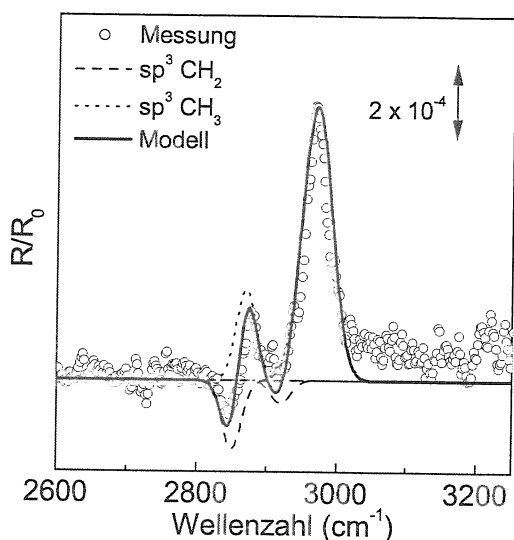


Abbildung 4.13: Relative Infrarot-Reflektivität R/R_0 , gemessen 720 s nach Abschalten des Methylflusses. Eingezeichnet als gepunktete Linie sind zwei Gaußkurven bei 2960 cm^{-1} und 2870 cm^{-1} , sowie als gestrichelte Linie zwei Gaußkurven bei 2920 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} (mit negativem Vorzeichen). Die Superposition dieser Beiträge ergibt die durchgezogene Linie.

Deutlicher erkennbar ist dieser Effekt anhand einer Zerlegung des zur Zeit $t = 720\text{ s}$ aufgenommenen Spektrums in gaußförmige Banden. Eine solche Zerlegung ist in Abb. 4.13 vorgenommen. Gestrichelt eingezeichnet ist ein Paar von Gaußkurven mit den Maxima bei 2960 cm^{-1} und 2870 cm^{-1} , sowie zwei weitere Gaußkurven zentriert bei 2920 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} . Das erste Paar steht für den Verlust an CH_3 -Gruppen, das zweite Paar für eine Erhöhung der Zahl an CH_2 -Gruppen. Die Superposition beider Effekte (durchgezogene Linie) passt gut zu den experimentellen Daten.

Diese Beobachtung ist ein direkter Beweis für die Existenz eines Prozesses, bei dem CH_3 -Gruppen zu CH_2 -Gruppen vernetzt werden, induziert durch atomaren Wasserstoff. Die Berücksichtigung einer solchen Reaktion in einem Modell zum synergistischen Wachstum mit CH_3 und H ist daher notwendig. Das in diesem Kapitel diskutierte Modell entspricht dieser Forderung durch Einführung eines Terms $j_{\text{H}}\sigma_{\text{elim}}\Theta_{\text{H}_3}$.

Kapitel 5

Bayes'sche Datenanalyse

Das im letzten Kapitel entwickelte Modell enthält eine Reihe von Parametern, die die Bedeutung von Reaktionsquerschnitten bzw. Ratenkonstanten haben. Die Schätzung dieser Parameterwerte ist Gegenstand dieses Kapitels. Das Bayes'sche Theorem liefert eine Vorschrift, die Daten mit dem Modell und etwaigem Vorwissen – dazu gehört auch das Wissen über die Fehlerquellen des Experiments – konsistent zu verknüpfen. Das Ergebnis sind Verteilungsfunktionen für die Parameter des Modells.

5.1 Grundlagen

5.1.1 Das Bayes'sche Theorem

Man betrachte zwei Hypothesen A , B und deren Gegenhypothesen \bar{A} , \bar{B} . Es sei $P(A)$ die Wahrscheinlichkeit – besser: ein Maß für die Plausibilität, den Wahrheitsgrad – der Hypothese A . Da jede Art von Zusatzinformation I betreffend A die Plausibilität beeinflusst, die man A zuordnet, schreibt man besser $P(A|I)$. In diesem Sinne sind die folgenden Rechenregeln zu verstehen, welche in der Interpretation von *bedingten Wahrscheinlichkeiten* wohlbekannt sind [SIVIA 1996]:

$$\text{Summenregel} : P(A|I) + P(\bar{A}|I) = 1 \quad (5.1)$$

$$\text{Produktregel} : P(A, B|I) = P(A|B, I) \cdot P(B|I) = P(B|A, I) \cdot P(A|I). \quad (5.2)$$

Sind A und B voneinander unabhängig, so gilt $P(A|B, I) = P(A|I)$ und die Produktregel liefert die Faktorisierung $P(A, B|I) = P(A|I) \cdot P(B|I)$. Die Produktregel führt unmittelbar auf das

$$\text{Bayes'sche Theorem} : P(A|B, I) = \frac{P(B|A, I) \cdot P(A|I)}{P(B|I)}. \quad (5.3)$$

Es bestehe ferner die Hypothese A aus mehreren Komponenten, z.B. $A = (A_1, A_2)$. Oft interessiert man sich nicht dafür, wie plausibel das gleichzeitige Zutreffen der Teilhypothesen A_1 und A_2 ist. Will man z.B. ein Plausibilitätsmaß für das Zutreffen von A_1 *unabhängig* vom Wahrheitsgehalt von A_2 , so hat man *alle Möglichkeiten* für die zweite Komponente A_2 in Betracht zu ziehen gemäß der

$$\text{Marginalisierungsregel} : P(A_1|I) = \int P(A_1, A_2|I) dA_2. \quad (5.4)$$

5.1.2 Anwendung: Datenanalyse

Diese Regeln bilden die Grundlage der folgenden Datenauswertung, indem man setzt:

$$A := (\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\}) \quad (5.5)$$

$$= (p_{\text{add,C}}, p_{\text{abs,C}}, p_{\text{erosH3}}, p_{\text{elim}}, k_{\text{eros}}, p_{\text{add,H}}, p_{\text{abs,H}}, \{j_{\text{C}i}\}, \{j_{\text{H}i}\}) \quad (5.6)$$

$$B := \{d_i\} \quad (5.7)$$

B steht demnach für einen Satz gemessener Daten (Wachstumsraten), die Hypothese A bezieht sich auf den Wert der Parameter des Modells sowie der Teilchenflüsse als die Eingangsgrößen. Die p 's sind dabei die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Reaktionsquerschnitte, bezogen auf die Fläche eines Oberflächenplatzes. Das Vorgehen, die Teilchenflüsse äquivalent zu den Modellparametern zu behandeln, wird im nächsten Abschnitt erläutert. Der Index i numeriert die Einzelmessungen: bei der i -ten Messungen hatten die Teilchenflüsse den Wert $j_{\text{C}i}$, $j_{\text{H}i}$, gemessen wurde eine Wachstumsrate d_i . Liest man nun das Bayes'sche Theorem als eine Funktion von A , so ist der Term $P(B|I)$ lediglich eine Normierungskonstante. Man erhält:

$$P(\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\} | \{d_i\}, I) \propto P(\{d_i\} | \mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\}, I) \cdot P(\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\} | I). \quad (5.8)$$

Diese Gleichung setzt sich wie folgt zusammen:

Priorverteilung:

Der zweite Faktor auf der rechten Seite entspricht dem Vorwissen: er bringt zum Ausdruck, für wie wahrscheinlich man einen bestimmten Wert für die Modellparameter und Teilchenflüsse hält, *ohne* diese Kenntnis aus den Daten zu beziehen.

Likelihood:

Der erste Faktor auf der rechten Seite beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Messung welchen Satz an Werten $\{d_i\}$ liefert bei gegebenen Werten für $(\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\})$. In der Formulierung der Likelihood verbirgt sich die „Vorwärtsrechnung“, d.h. hier werden die Daten

mit der Modellrechnung verglichen. Die Differenz zwischen gerechnetem und gemessenem Wert ist gegeben durch den *Messfehler*:

$$d_i = \Gamma_i + \epsilon_i. \quad (5.9)$$

Hier und im Folgenden steht Γ_i als Abkürzung für $\Gamma(\mathbf{p}, \mathbf{j}_i)$, d.h. die Wachstumsrate wird berechnet aus den Parameterwerten und den bei der i -ten Messung vorherrschenden Teilchenflüssen an CH_3 und H. Die Formulierung der *Likelihood* ist identisch mit der Formulierung der Verteilung des Messfehlers.

Posteriorverteilung:

Das Ergebnis der Analyse ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die zu schätzenden Parameterwerte und Teilchenflüsse. In der angegebenen Form ist die Posteriorverteilung eine kombinierte Verteilung *aller* Schätzparameter und Teilchenflüsse. Daraus erhält man einen Satz an *marginalen Verteilungen* für jede einzelne interessierende Größe (siehe Gl. (5.4)).

Der Bayes'sche Formalismus liefert mit der Posteriorverteilung bezüglich der Schätzgrößen die komplette Information, die durch Messung und Vorwissen gegeben ist. Die Formulierung der Priorverteilungen und der Likelihoodfunktion obliegt dem Datenanalytisten und muss in einer dem speziellen Problem angemessenen Art und Weise erfolgen. Ein Kriterium für die Formulierung einer Verteilung, die eine bestimmte Eigenschaft aufweist (einen bestimmten Erwartungswert, eine bestimmte Varianz), ansonsten aber möglichst uninformativ und damit objektiv ist, liefert das *Prinzip der maximalen Entropie*. Es sei hier auf den Anhang A.1 verwiesen.

5.1.3 Einbeziehung der Fehler

Die zwei wichtigsten Fehlerquellen der Experimente zum synergistischen Wachstum sind: (i) der Fehler der Messung, d.h. die Differenz zwischen gemessener und tatsächlicher Rate; (ii) die Ungenauigkeit der Teilchenflüsse. Diese beiden Fehlerquellen haben im Zusammenhang mit der Bayes'schen Datenanalyse höchst unterschiedlichen Charakter: der Messfehler ist bereits Teil der Analyse und führt ja gerade zur Formulierung der Likelihoodfunktion. Die Teilchenflüsse sind hingegen *Eingangsgrößen* und deren Fehler a priori noch nicht berücksichtigt.

Eine mit dem Bayes'schen Formalismus konsistente Möglichkeit der „Fehlerrechnung“ besteht darin, die Teilchenflüsse als formale Schätzparameter zu behandeln, wie das bereits

in den Gleichungen (5.6) und (5.8) zum Ausdruck gebracht wurde. Man kennt zwar bei jeder Messung den *Sollwert* $\mathbf{j}^0 = (j_C^0, j_H^0)$ der Teilchenflüsse, die Wachstumsrate ist aber eine Funktion des *Istwertes* $\mathbf{j} = (j_C, j_H)$ der Flüsse. Genau diesen Sachverhalt kann man durch eine Priorverteilung in den Formalismus mit einbringen: die Verteilung

$$P(j_C | j_C^0, I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_C} \cdot \exp\left(-\frac{(j_C - j_C^0)^2}{2\sigma_C^2}\right) \quad (5.10)$$

$$\text{(analog für } j_H) \quad (5.11)$$

bringt zum Ausdruck, dass der Teilchenfluss an CH_3 (H) einen bestimmten Erwartungswert j_C^0 (j_H^0) hat und mit einem Fehler σ_C (σ_H) behaftet ist. Unter diesen Randbedingungen ist diese Gauß'sche Verteilung diejenige mit der maximalen Entropie (vgl. Anhang A.1).

Die Fehler in den Eingangsgrößen \mathbf{j} sind zwar wichtiger Bestandteil der Analyse, aber nicht interessant im Sinne einer Posteriorverteilung: es interessiert nur der Einfluss dieser Fehlerquelle auf die Schätzung der Modellparameter \mathbf{p} . Als Ergebnis der Analyse wird daher die Posteriorverteilungen bezüglich der Teilchenflüsse marginalisiert:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{p} | \{d_i\}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) &= \int P(\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\} | \{d_i\}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) d\{\mathbf{j}_i\} \\ &\propto \int P(\{d_i\} | \mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) \cdot P(\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\} | \{\mathbf{j}_i^0\}, I) d\{\mathbf{j}_i\} \\ &= \underbrace{\int P(\{d_i\} | \mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i\}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) \cdot P(\{\mathbf{j}_i\} | \{\mathbf{j}_i^0\}, I) d\{\mathbf{j}_i\}}_{P(\{d_i\} | \mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I)} \cdot P(\mathbf{p} | I). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Das Integral erstreckt sich über die *Istwerte* der CH_3 und H-Flussdichten aller Einzelmessungen. Die analytische Ausführung dieses Integrals ist im Anhang zu finden. Damit ist $P(\{d_i\} | \mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I)$ zu verstehen als eine Likelihoodfunktion, die die Fehlerabschätzung bezüglich der Teilchenflüsse integriert.

5.1.4 Likelihood

Analog zur Verteilung des Fehlers in den Teilchenflüssen beschreibt man die Verteilung des eigentlichen Messfehlers durch eine Gauß-Funktion mit Erwartungswert 0 und Standardabweichung σ : mit dem verschwindenden Erwartungswert und der Standardabweichung σ als Vorgaben, führt das Prinzip der maximalen Entropie auf die Gauß'sche Form:

$$P(d_i | \mathbf{p}, \mathbf{j}_i, I) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(d_i - \Gamma_i)^2}{2\sigma_i^2}\right). \quad (5.13)$$

Wie im letzten Abschnitt besprochen, sollen nun die Fehler in den Teilchenflüssen mit einbezogen werden. Bei der Auswertung eines ganzen Datensatzes der Mächtigkeit N ist die Unterscheidung bezüglich der (Un-) Abhängigkeit der Eingangsgrößen \mathbf{j}_i wichtig:

Fall A:

Sind die Teilchenflüsse \mathbf{j}_i voneinander unabhängig so führt die analytische Marginalisierung auf folgende Form für $P(\{d_i\}|\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I)$:

$$P(\{d_i\}|\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) = \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\text{eff}i}^2}} \exp\left(-\frac{(d_i - \Gamma_i^0)^2}{2\sigma_{\text{eff}i}^2}\right) \quad (5.14)$$

$$\text{mit} \quad \sigma_{\text{eff}i}^2 = \sigma_i^2 + \left(\frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_C}\right)_i^2 \cdot \sigma_C^2 + \left(\frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_H}\right)_i^2 \cdot \sigma_H^2. \quad (5.15)$$

Dabei ist die Wachstumsrate Γ_i^0 für den *Sollwert* der Teilchenflüsse auszuwerten (d.h. für die Teilchenflüsse, die der Experimentator „glaubt eingestellt zu haben“). Gleiches gilt für die partiellen Ableitungen der Wachstumsrate nach den Teilchenflüssen.

Fall B:

Sind die Teilchenflüsse hingegen korreliert in dem Sinne, dass $\mathbf{j}_i \equiv \mathbf{j}$ unabhängig vom Index i ist, so gilt :

$$P(\{d_i\}|\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) = \left\{ \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i}} \right\} \cdot \frac{1}{2\pi\sigma_C\sigma_H} \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{\det\mathbf{Q}}} \cdot \exp\left(-\frac{R}{2}\right). \quad (5.16)$$

Als Näherung werden die Größen $\det\mathbf{Q}$ und R für den Spezialfall angegeben, dass auch die Größen Γ_i^0 , $\left(\frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_C}\right)_i$, $\left(\frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_H}\right)_i$ und σ_i unabhängig vom Index i sind:

$$\det\mathbf{Q} = \frac{1}{\sigma_C^2\sigma_H^2\sigma^2} \left(N \left(\frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_C}\right)^2 \sigma_C^2 + N \left(\frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_H}\right)^2 \sigma_H^2 + \sigma^2 \right), \quad (5.17)$$

$$R = \frac{\|\{d_i - \Gamma^0\}\|^2}{\sigma^2} - \frac{\frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_C} \sigma_C^2 + \frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_H} \sigma_H^2}{N \frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_C} \sigma_C^2 + N \frac{\partial\Gamma^0}{\partial j_H} \sigma_H^2 + \sigma^2} \cdot \left(\frac{\sum_i (d_i - \Gamma^0)}{\sigma} \right)^2. \quad (5.18)$$

Diese Resultate sind im Anhang A.2 explizit hergeleitet und ausführlich diskutiert.

5.1.5 Marginale Verteilungen

Nach analytischer Ausführung der Marginalisierung über die Teilchenflüsse kann das Bayes'sche Theorem geschrieben werden als:

$$P(\mathbf{p}|\{d_i\}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) \propto P(\{d_i\}|\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) \cdot P(\mathbf{p}|I). \quad (5.19)$$

Marginale Verteilungen zu einzelnen Modellparametern erhält man nun numerisch durch Anwendung von Monte Carlo-Methoden: man erzeugt mit dem sog. *Metropolis-Algorithmus* eine Zufallsfolge (genauer: eine *Markov-Kette*) \mathbf{p}_j im Parameterraum dergestalt, dass deren Häufigkeitsverteilung gerade durch $P(\mathbf{p}|\{d_i\}, \{j_i^0\}, I)$ gegeben ist. In diesem Zusammenhang wird $P(\mathbf{p}|\{d_i\}, \{j_i^0\}, I)$ im Folgenden auch als *sampling Dichte* $P(\mathbf{p})$ bezeichnet werden. Die Verteilung der k -ten Komponente p_k ist dann identisch mit

$$P(p_k|\{d_i\}, \{j_i^0\}, I) = \int P(\mathbf{p}|\{d_i\}, \{j_i^0\}, I) dp_{l \neq k} \quad (5.20)$$

und kann als Histogramm dargestellt werden. Näheres zu Grundlagen der Monte Carlo-Auswertung und deren konkreter Implementierung ist im Anhang zu finden.

5.2 Implementation

5.2.1 Auszuwertende Datensätze

Mit Hilfe der Bayes'schen Datenanalyse sollen zwei Datensätze getrennt voneinander ausgewertet werden:

Gleichgewichtsmessungen

In Abb. 4.4 wurde die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Flussdichte an atomarem Wasserstoff bei konstantem CH_3 -Angebot dargestellt. Die gezeigten Daten repräsentieren die Wachstumsrate im dynamischen Gleichgewicht, d.h. die ellipsometrisch gemessene Wachstumsrate wurde nach Erreichen eines konstanten Wertes gemittelt über einige hundert Messpunkte. Wie in Abschnitt 4.2 erläutert, liefert das Modell zum synergistischen Wachstum bei gegebenen Parametern und Teilchenflüssen die Wachstumsrate Γ aus Gleichung (4.3) und dem Eigenvektor Θ_∞ (Gl. (4.8)). Die Daten werden als paarweise unabhängig angenommen, sodass die Likelihoodfunktion entsprechend Fall (A) des vorigen Abschnitts zu wählen ist. Jeder Datenpunkt ist fehlerbehaftet: für die Teilchenflüsse wird ein konstanter relativer Fehler von 30% für j_H und 50% für j_C angenommen. Der Beitrag des Messfehlers zu σ_{eff} wird ebenfalls berücksichtigt, spielt aber keine nennenswerte Rolle im Vergleich zur Ungenauigkeit der Eingangsgrößen j .

Zeitaufgelöste Messungen

Neben Gleichgewichts-Wachstumsraten sollen auch zeitaufgelöste Messungen ausgewertet werden, bei denen die zeitliche Entwicklung der Wachstumsrate im Anschluss an das Ein- oder Ausschalten eines Teilchenflusses beobachtet wurde. Zunächst sind einige Bemerkungen über experimentelle Fehlerquellen bei diesen Schaltexperimenten angebracht:

Eine zeitabhängige Messung wird sinnvollerweise nur dann zur Auswertung herangezogen,

wenn der zeitliche Verlauf der Teilchenflüsse hinreichend genau bekannt ist. Hierbei ist zu beachten, dass z.B. das Einschalten des Methylflusses dadurch geschieht, dass durch Heizen des Azomethan-Kupferchlorid-Komplexes ein bestimmter Vordruck eingestellt wird und dann das Ventil zur heißen Wolframkapillare geöffnet wird. Der Vordruck sinkt zunächst, bevor er durch den Heizregelkreis wieder auf seinen Sollwert gebracht wird. Apparativ bedingt verläuft der Einschaltvorgang also nicht stufenartig, sondern stets graduell. Die entsprechende Zeitkonstante, d.h. die Trägheit des Systems hängt von der Konzentration des Azomethans im Kupferchloridpulver ab und nimmt im Laufe der Zeit zu. Im Falle der H-Quelle ist die Schaltgeschwindigkeit nur durch die Zeitkonstante des Flussreglers begrenzt und somit sehr viel höher. Dennoch wird von der quantitativen Auswertung von Messungen abgesehen, bei denen der H-Fluss geschaltet wird: in Abschnitt 3.1.4 wurde schon erwähnt, dass bei laufender CH_3 -Quelle stets atomarer Wasserstoff erzeugt wird, sofern die Kapillare der H-Quelle ihre Betriebstemperatur hat. Da dieser Restfluss schlecht abgeschätzt werden kann, die Trihydrid-Terminierung der Oberfläche davon aber stark beeinflusst wird (wie in Abschn. 4.2 anhand von Abb. 4.4 ausgeführt wurde), sind in einem solchen Experiment entweder die Anfangsbedingungen (beim „Einschalten“ von H) oder aber der Zustand der Oberfläche im dynamischen Gleichgewicht (beim „Ausschalten“ von H) schlecht definiert.

Unter diesen Randbedingungen verbleibt eine Serie aus vier zeitaufgelösten Messungen, bei denen bei einem konstanten H-Fluss von $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ der CH_3 -Strahl ein- und wieder ausgeschaltet wurde. Die vier Messungen unterscheiden sich durch die Werte des CH_3 -Flusses. Vor dem Einschalten des CH_3 -Flusses wurde jeweils manuell ein höherer Vordruck eingestellt, sodass dessen Absinken beim Öffnen des Ventils möglichst direkt auf den Sollwert von 1,5 mbar führte. Der Vordruck wurde bei diesem Vorgang elektronisch aufgezeichnet.

Die zeitaufgelöste Messung der Wachstumsrate während eines Schaltvorgangs besteht aus mehreren hundert Messpunkten. Im Sinne der in Abschnitt 5.1.3 eingeführten Notation wird in der Likelihoodfunktion der Datensatz $\{d_i\}$ mit dem Vektor $\{\Gamma_i^0\}$ verglichen, wenn man den Index i als Diskretisierung der Zeitachse auffasst. Mit jeder Aktualisierung der Parameter \mathbf{p} während des Monte Carlo Laufs ist $\{\Gamma_i^0\}$ neu zu berechnen als Lösung des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Differentialgleichungssystems zu gegebenen Anfangsbedingungen. Der nicht stufenartige Verlauf des CH_3 -Flusses wird dabei berücksichtigt, indem entsprechend der jeweiligen Zeitkonstante (gemessener zeitlicher Verlauf des Vordrucks) eine einfache Einschaltfunktion formuliert wird, welche in die Integration des Differentialgleichungssystems eingeht. Zusätzlich werden jeweils die ersten 10 Messpunkte für die Auswertung ignoriert. Die berechnete Zeitabhängigkeit der Wachstumsrate ist

zudem entsprechend der experimentellen Zeitauflösung zu glätten, um mit den Daten verglichen werden zu können.

Anders als bei der Auswertung gemittelter Wachstumsraten ist der Messfehler nicht vernachlässigbar und wird durch die Streuung der Messpunkte abgeschätzt. Die Fehler der Teilchenflüsse werden wieder zu 30% (H) und 50% (CH₃) angenommen. Über die Datenpunkte eines Schaltexperiments hinweg sind die Teilchenflüsse nicht unabhängig, sondern korreliert im Sinne der Diskussion in Abschnitt 5.1.3. Die Likelihoodfunktion nimmt daher die unter Fall (B) beschriebene Form an.

Die Auswertung der Gleichgewichtsmessungen und der zeitaufgelösten Messungen erfolgt getrennt voneinander, da sie unter verschiedenen Geometrien durchgeführt wurden: im ersten Fall wurde Quelle 1 (Abb. 2.1) verwendet, um den Fluss an atomarem Wasserstoff durch Variation des Abstands Kapillare-Probe einzustellen. Quelle 2 wurde mit Azomethan betrieben. Diese Geometrie sei im Folgenden mit „Geometrie 1“ bezeichnet. Die zeitaufgelösten Messungen wurden mit vertauschten Rollen der Quellen durchgeführt: Methylradikale treffen senkrecht auf die Probe, Wasserstoffatome unter 45°. Durch diese Anordnung sei „Geometrie 2“ definiert. Eine gemeinsame Auswertung wäre gleichbedeutend mit der Annahme, dass sämtliche Elementarprozesse unabhängig vom Einfallswinkel der Teilchen sind. Für diese Annahme gibt es aber a priori keinen Grund.

5.2.2 Priorverteilungen: Vorkenntnisse

Für beide Datensätze müssen nun noch zu jedem der insgesamt sieben Parameter *Priorverteilungen* formuliert werden, die die Vorkenntnis oder auch Unkenntnis über den Wert der jeweiligen Größe in adäquater Weise zum Ausdruck bringen.

$p_{\text{add,H}}$:

Der Querschnitt für Chemisorption von H an einer freien Bindung ist aus der Literatur bekannt und wird mit einem Wert von $1,3 \text{ \AA}^2$ angegeben (siehe Abschnitt 1.2.1). Bezogen auf die Fläche eines Oberflächenplatzes von $7,4 \text{ \AA}^2$ bedeutet das $p_{\text{add,H}} = 0,175$. Da Literaturwerte üblicherweise keine Erwartungswerte, sondern wahrscheinlichste Werte sind, wird dieser Querschnitt nicht als Erwartungswert einer exponentiellen Verteilung verwendet (für die der wahrscheinlichste Wert 0 ist), sondern als Erwartungswert einer Gaußverteilung. Die Standardabweichung wird angenommen zu 50%.

$p_{\text{abs,H}}$:

Für die Wahrscheinlichkeit der Abstraktion von gebundenem H durch einfallenden atomaren

Wasserstoff wird ebenfalls eine gaußförmige Priorverteilung angesetzt, mit dem Literaturwert von $p_{\text{abs,H}} = 6,75 \cdot 10^{-3}$ (entspricht $\sigma_{\text{abs,H}} = 0,05 \text{ \AA}^2$) als Erwartungswert und einer Standardabweichung von 60%.

k_{eros} :

Der größte Informationsgehalt über die Ratenkonstante für die chemische Erosion steckt in einem Experiment, in dem nur atomarer Wasserstoff mit der Oberfläche des Films wechselwirkt. Diese Messung ist Teil des Schaltexperiments. Die Posteriorverteilung aus dem Schaltexperiment wird auf die Gleichgewichtsmessungen übertragen als Priorverteilung: man erhält annähernd eine Gaußverteilung mit Erwartungswert $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und Standardabweichung $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Man beachte, dass dieser Parameter nicht von den Einfallswinkeln der Teilchen abhängen kann, sondern lediglich eine Funktion der Temperatur ist.

$p_{\text{elim}}, p_{\text{erosH3}}$:

Im Bild des Modells wird sowohl der Mechanismus der H-Eliminierung (Vernetzung) als auch der Prozess der Erosion von an der Oberfläche gebundenen CH_3 -Gruppen induziert durch Abstraktion von gebundenem Wasserstoff durch ein einfallendes Wasserstoffatom. Konsistent mit dieser Vorstellung erwartet man daher für beide Prozesse eine Wahrscheinlichkeit identisch zu $p_{\text{abs,H}}$. Der Fehlerbalken soll jedoch noch offengelassen werden, da diese a priori Schätzung nicht auf unabhängige Quellen gestützt ist. Man wählt daher jeweils eine exponentielle Verteilung mit Erwartungswert $6,75 \cdot 10^{-3}$.

$p_{\text{abs,C}}$:

Der grundlegenden Vorstellung zum synergistischen Effekt zwischen CH_3 und H entspricht, dass atomarer Wasserstoff deutlich effektiver durch H-Abstraktion freie Bindungen erzeugen kann als das Methylradikal. Es ist also anzunehmen, dass $p_{\text{abs,C}}$ so klein ist, dass die H-Abstraktion durch CH_3 nur dann eine nennenswerte Rolle spielt, wenn die Flussdichte an atomarem Wasserstoff wesentlich kleiner ist als die an CH_3 . Eine Abschätzung für $p_{\text{abs,C}}$ liefern daher die Experimente zur CH_3 -Adsorption, denn in Abwesenheit von atomarem Wasserstoff ist H-Abstraktion durch CH_3 ratenbestimmend. Wie in Kapitel 3 ausgeführt, liefert die Modellierung den Wert $p_{\text{abs,C}} \sim 2 \cdot 10^{-5}$. Das entspricht einem Querschnitt von $\sigma_{\text{abs,C}} \sim 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$. Schwarz-Selinger [2000] leitet hingegen aus seinem CH_3 -Adsorptionsexperiment einen Querschnitt von $\sigma_{\text{abs,C}} \sim 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ab. Dieser Unterschied rührt daher, dass bei den in Kapitel 3 besprochenen Adsorptionsexperimenten der Methylstrahl senkrecht auf der Probenoberfläche stand (das entspricht Geometrie 2), wohingegen im Experiment von Schwarz-Selinger die Radikale unter 45° auftrafen (Geometrie 1). Folglich ist die Wahrscheinlichkeit für H-Abstraktion durch CH_3

winkelabhängig. Für den Parameter $p_{\text{abs,C}}$ wird daher eine exponentielle Priorverteilung formuliert mit Erwartungswert $2 \cdot 10^{-5}$ im Falle der zeitaufgelösten Messungen (Geometrie 2), bzw. mit Erwartungswert $2 \cdot 10^{-4}$ für die Auswertung der H-Fluss abhängigen Gleichgewichts-Wachstumsraten (Geometrie 1).

$p_{\text{add,C}}$:

Die zeitaufgelösten Messungen während der Schaltexperimente wurden bei relativ kleinen Verhältnissen $j_{\text{H}} : j_{\text{C}}$ durchgeführt. Die Wachstumsrate hängt in diesem Fall nur schwach vom Produkt $j_{\text{C}}\sigma_{\text{add,C}}$ ab, denn der ratenbestimmende Schritt ist H-Abstraktion durch H. Die zu den zeitaufgelösten Messungen gehörige sampling Dichte $P(\mathbf{p})$ ist daher bezüglich der Komponente $p_{\text{add,C}}$ derart flach, dass der Monte Carlo Algorithmus nicht konvergiert. Deswegen wird eine exponentielle Priorverteilung mit Erwartungswert 1,14 eingeführt, bezüglich derer die Posteriorverteilung zu bewerten ist. Der Prior-Erwartungswert von $p_{\text{add,C}} = 1,14$ wird begründet durch die Posteriorverteilung zu den j_{H} -abhängigen Gleichgewichts-Messungen: die Gesamtheit jener Daten beinhaltet nämlich genügend Information, um auch *ohne*, d.h. mit flacher Priorverteilung den Parameter $p_{\text{add,C}}$ schätzen zu können (s.u.!).

Schließlich existiert bezüglich aller Parameter die Vorkenntnis, dass es sich jeweils um positive Zahlen handeln muss. Die Nichtnegativität wird als feste Randbedingung in den Algorithmus implementiert.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Gleichgewichts-Wachstumsrate in Abhängigkeit von j_{H}

Die Auswertung der gemessenen Gleichgewichts-Wachstumsraten in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Fluss j_{H} liefert die marginalen Verteilungen in Abb. 5.1. Die jeweiligen Priorverteilungen sind als gestrichelte Linie mit eingezeichnet. Der Vergleich der Histogramme mit den Priorverteilungen gibt Aufschluss über den Informationsgehalt, den die Daten zusätzlich zum Vorwissen beinhalten. Zu den einzelnen Parametern sind die Erwartungswerte $\langle p_k \rangle$ bezüglich der jeweiligen Posteriorverteilung (dem jeweiligen Histogramm) $P(p_k | \{d_i\}, \{j_i^0\}, I)$ angegeben. Über drei der sieben Parameter sagt das Experiment offensichtlich wenig aus:

Die Verteilung der Ratenkonstante für die chemische Erosion k_{eros} ist praktisch deckungsgleich mit der entsprechenden Priorverteilung. Das bedeutet, dass die Daten keine vom Vorwissen abweichende Information liefern, bzw. dass dieser Parameter überhaupt wenig

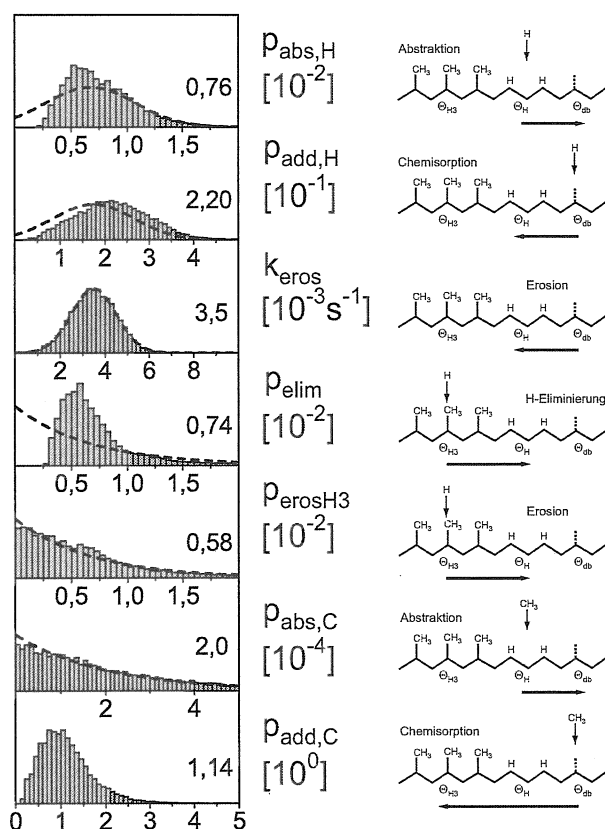


Abbildung 5.1: Posteriorverteilungen der Parameter des Modells zum synergistischen Wachstum mit CH_3 und H . Ausgewertet sind die Gleichgewichtswachstumsraten in Abhängigkeit vom Fluss an atomarem Wasserstoff (vgl. Abb. 4.4). Gestrichelt eingezeichnet sind jeweils die Priorverteilungen. Die angegebenen Zahlenwerte sind die zu den Posteriorverteilungen gehörigen Erwartungswerte.

Einfluss auf die Nettowachstumsrate hat. Dies ist sinnvoll, da bei der Wechselwirkung von H mit der a-C:H Oberfläche nur eine Erosionsrate von $|\Gamma| = |-n_0 k_{\text{eros}} \Theta_{\text{db}}| < 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gemessen wird (siehe nächster Abschnitt, insbesondere Abb. 5.5). Noch viel weniger trägt die Erosion zur Nettowachstumsrate während des synergistischen Wachstums bei, da die Bedeckung an freien Bindungen durch die Chemisorption von CH_3 drastisch erniedrigt wird (wie die Modellierung der Schaltexperimente in Abb. 5.3 zeigt). Freie Bindungen sind aber eine notwendige Voraussetzung für chemische Erosion.

Ebenso tragen die Daten keine Information über die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff durch CH_3 , d.h. auch hier sind Posterior- und Priorverteilung fast identisch. Da der Prior-Erwartungswert für $p_{\text{abs,C}}$ mehr als einen Faktor 30 unter dem für $p_{\text{abs,H}}$ liegt, spielt im Falle des synergistischen Wachstums die Erzeugung von freien Bindungen durch CH_3 auch keine nennenswerte Rolle, zumindest für die im Experiment verwendeten H -Flüsse.

Eine kleine, aber immer noch kaum auffällige Abweichung zwischen Posterior- und Priorverteilung erkennt man für den Parameter p_{erosH3} . Die Daten zur H -Flussabhängigkeit allein rechtfertigen also noch nicht die Einführung eines Terms, der die Erosion von Oberflächen-Trihydrid-Gruppen durch atomaren Wasserstoff von der chemischen Erosion

des Volumenmaterials separiert. Zwar nimmt die Rate für den ersten Prozess mit steigendem Wasserstoff-Fluss ab ($\propto \Theta_{\text{H}_3}$), wohingegen die chemische Erosion mit steigendem Wasserstoff-Fluss immer wichtiger wird ($\propto \Theta_{\text{db}}$), d.h. die beiden Prozesse sollten durch ihre Flussabhängigkeit unterscheidbar sein. Die Daten sind aber diesbezüglich offensichtlich nicht signifikant.

Wesentlich für die Beschreibung der Flussabhängigkeit sind allein drei Parameter: im Rahmen des Modells besteht der Wachstumsprozess (i) in der Erzeugung freier Bindungen ($p_{\text{abs,H}}$), (ii) der Chemisorption von CH_3 an dieser freien Bindung ($p_{\text{add,C}}$), sowie (iii) der anschließenden Vernetzung (p_{elim}) der CH_3 -Gruppe:

- (i) Die Notwendigkeit der Erzeugung freier Bindungen äußert sich darin, dass die marginale Posteriorverteilung für $p_{\text{abs,H}}$ einen Mindestwert fordert, im Unterschied zur Priorverteilung. Die Verteilung wird dadurch asymmetrisch, mit einer relativ steilen linken Flanke und einem rechten Ausläufer, der von der Prior-Gaußverteilung nicht unterscheidbar ist.
- (ii) Das Gleiche gilt für den Parameter p_{elim} : da im Rahmen des Modells eine vollständig CH_3 -terminierte Oberfläche kein weiteres Wachstum erlaubt, kann die Wahrscheinlichkeit für Vernetzung durch Wasserstoff nicht null sein. Das Vorwissen in Form der exponentiellen Priorverteilung wird im Lichte der Daten von diesem Mangel befreit, ohne dass der Erwartungswert dabei wesentlich korrigiert wird.
- (iii) Als wesentliche Information geben die Daten natürlich Aufschluss über die Wahrscheinlichkeit für Chemisorption von CH_3 an einer freien Bindung: der Erwartungswert liegt bei $\langle p_{\text{add,C}} \rangle \sim 1,14$. Auffallend ist die Asymmetrie der Verteilung, obwohl kein Vorwissen in Form einer asymmetrischen Priorverteilung vorliegt. Aufgrund der Asymmetrie sind Erwartungswert und Maximalwert nicht identisch: die rechte Flanke der Verteilung ist weiter ausgedehnt, sodass der wahrscheinlichste Wert etwas kleiner als der Erwartungswert ist.

Der Erwartungswert für die Wahrscheinlichkeit für Chemisorption von H wird nach oben korrigiert von $\langle p_{\text{add,H}} \rangle \sim 0,175$ auf $\langle p_{\text{add,H}} \rangle \sim 0,220$. Anders als im Falle von $p_{\text{abs,H}}$ erfordert das Filmwachstum für $p_{\text{add,H}}$ nicht notwendigerweise einen nichtverschwindenden Wert. Trotzdem ist die marginale Verteilung im Vergleich zur Priorverteilung zu größeren Werten hin verschoben, und zwar unter Beibehaltung der Gauß'schen Form.

Mit Hilfe der Posteriorverteilung $P(\mathbf{p}|\{d_i\}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I)$ der Parameter \mathbf{p} kann eine entsprechende Verteilung der Wachstumsrate $\Gamma(\mathbf{j}, \mathbf{p})$ erzeugt werden, bei jeweils fixiertem \mathbf{j} . Als Funktion von j_{H} ist diese Verteilung farbkodiert in Abb. 5.2 dargestellt, zusammen mit den experimentellen Daten. Dabei wurde für jeden Wert von j_{H} die Häufigkeitsverteilung von $\Gamma(\mathbf{j}, \mathbf{p})$ in vertikaler Richtung auf das Maximum (dunkelgrau) normiert. Der Verlauf der Daten wird durch die Bayes'sche Schätzung von $\Gamma(\mathbf{j}, \mathbf{p})$ gut reproduziert. Konsistent mit der Modellvorstellung nimmt die Breite der Verteilung mit wachsendem H-Fluss zu,

bedingt durch die Unsicherheit in der CH_3 -Flussdichte. Die Bayes'sche Auswertung liefert auch einen Erwartungswert für den Beitrag der Fehler in den Flüssen $\sigma_C \cdot (\partial\Gamma/\partial j_C)(j, p)$ (analog für H) zum effektiven Gesamtfehler eines Datums. Der durch die Ungenauigkeit in j_C induzierte „Fehlerbalken“ ist als durchgezogene Linie mit eingezeichnet, bezüglich des Wasserstoff-Flusses ergibt sich die gestrichelte Linie.

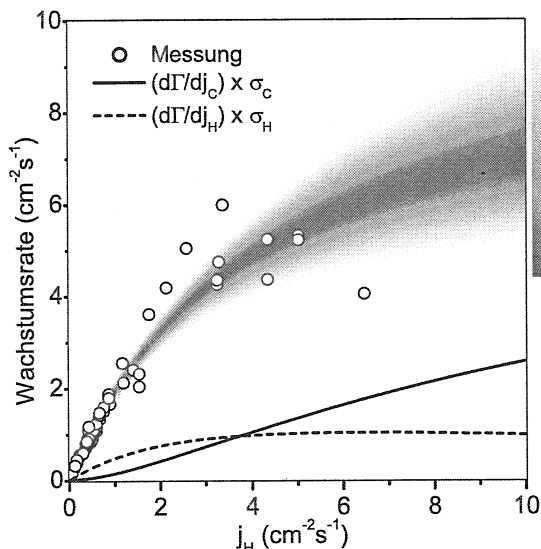


Abbildung 5.2: Gleichgewichts-Wachstumsraten beim synergistischen Wachstum mit CH_3 und H in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Fluss j_H . Die Kreise bezeichnen die gemessenen Daten. Farblich kodiert ist die Häufigkeitsverteilung der gerechneten Wachstumsrate, die aus der Posteriorverteilung der Modellparameter resultiert. Die Häufigkeitsverteilung ist für jeden Wert von j_H in vertikaler Richtung auf das Maximum normiert. Die eingezeichneten Linien sind die zu erwartenden Beiträge der Fehler der Teilchenflüsse zum Gesamtfehler der Daten.

5.3.2 Zeitaufgelöste Wachstumsrate beim Ein- und Ausschalten des CH_3 -Flusses

Ein Experiment, bei dem zu konstantem H-Fluss der Methylfluss ein- und wieder ausgeschaltet wird, zeigt Abb. 5.3. Das Experiment wird für vier verschiedene CH_3 -Flüsse durchgeführt, nämlich von links nach rechts für $j_C = (2,0 \cdot 10^{15}), (8,7 \cdot 10^{14}), (4,1 \cdot 10^{14})$ und $(1,9 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die Variation des CH_3 -Flusses erfolgt über Verschiebung der Quelle 1 (vgl. Abb. 2.1). Der H-Fluss beträgt konstant $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und wird mit Quelle 2 erzeugt. Zwecks deutlicherer Darstellung ist zusätzlich zu den Rohdaten (hellgrau) auch die über jeweils 10 Messpunkte gemittelte Wachstumsrate (dunkelgrau) dargestellt. Die dynamische Entwicklung der Wachstumsrate bei diesen Schaltexperimenten wurde qualitativ bereits in Abschn. 4.3 erklärt. Das Verhältnis $j_H : j_C$ ist relativ klein, sodass ein großer Teil der Oberfläche Trihydrid-terminiert ist. Die Wachstumsrate im dynamischen Gleichgewicht hängt somit nur schwach von $j_C \sigma_{\text{add},C}$ ab. Ratenbestimmend ist die Akti-

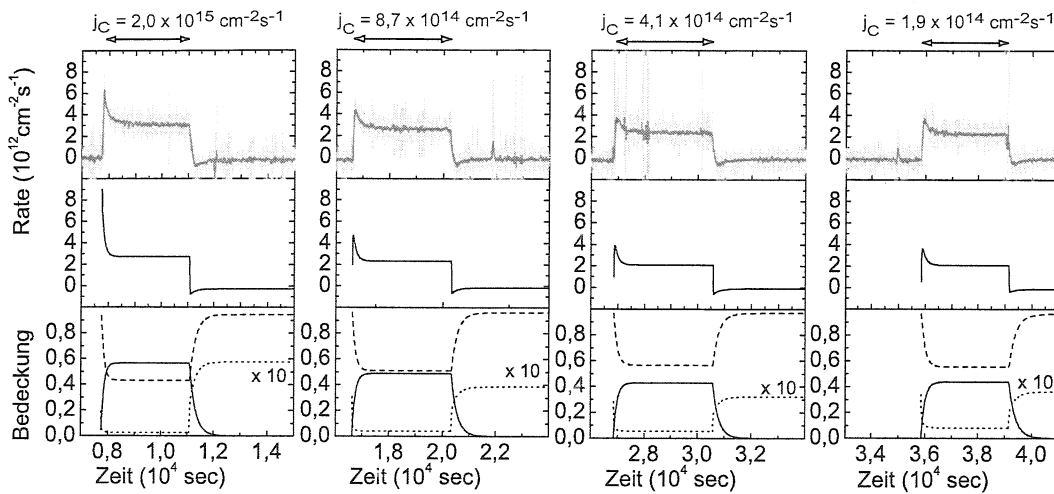


Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf eines Experiments, bei dem verschieden große CH_3 -Flüsse jeweils ein- und wieder ausgeschaltet werden. Die Pfeile markieren jeweils die Phasen des synergistischen Wachstums mit Angabe des CH_3 -Flusses. Der Fluss an atomarem Wasserstoff beträgt konstant $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. obere Reihe: mit Ellipsometrie gemessene Wachstumsrate (hellgrau); zur deutlicheren Darstellung wurden die Daten zusätzlich über jeweils 10 Punkte gemittelt (dunkelgrau); mittlere Reihe: zeitabhängiger Erwartungswert der Wachstumsrate als Resultat der Bayes'schen Analyse; untere Reihe: zeitlicher Verlauf der Oberflächenbedeckungen Θ_{H_3} (durchgezogene Linie), Θ_{H} (gestrichelt) und Θ_{db} (gepunktet), ebenfalls im Sinne Bayes'scher Erwartungswerte.

vierung der Oberfläche durch H-Abstraktion. In der Tat zeigen die experimentellen Daten eine nur schwache Variation der synergistischen Wachstumsrate mit dem Methylfluss. Die Abbildungen der mittleren Reihe zeigen jeweils die Reproduktion der Messung als Erwartungswert der berechneten Wachstumsrate $\Gamma(t, \mathbf{j}(t), \mathbf{p})$ bezüglich der sampling Dichte (Posteriorverteilung) $P(\mathbf{p} | \{d_i\}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I)$. In gleicher Weise ist in der unteren Reihe der Erwartungswert der zeitlichen Entwicklung der Oberflächenbedeckungen Θ_{H_3} , Θ_{H} und Θ_{db} dargestellt. Man sieht, dass die Oberfläche im dynamischen Gleichgewicht des synergistischen Wachstums in Abhängigkeit vom CH_3 -Fluss ihren Charakter von überwiegend Trihydrid-passiviert ($\Theta_{\text{H}_3} > 50\%$ für $j_{\text{C}} = 2,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) zu überwiegend vernetzt ($\Theta_{\text{H}} > 50\%$ für $j_{\text{C}} = 1,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) ändert.

Die marginalen Posteriorverteilungen sind in Abb. 5.4 in Form von Histogrammen ihren Priorverteilungen (gestrichelte Linien) gegenübergestellt. Dabei wurde für jeden Wert des CH_3 -Flusses die Phase des synergistischen Wachstums zusammen mit der darauffolgenden Erosionsphase ausgewertet.

Der Unterschied zwischen Posterior- und Priorverteilung des Parameters $p_{\text{abs,H}}$ fällt deut-

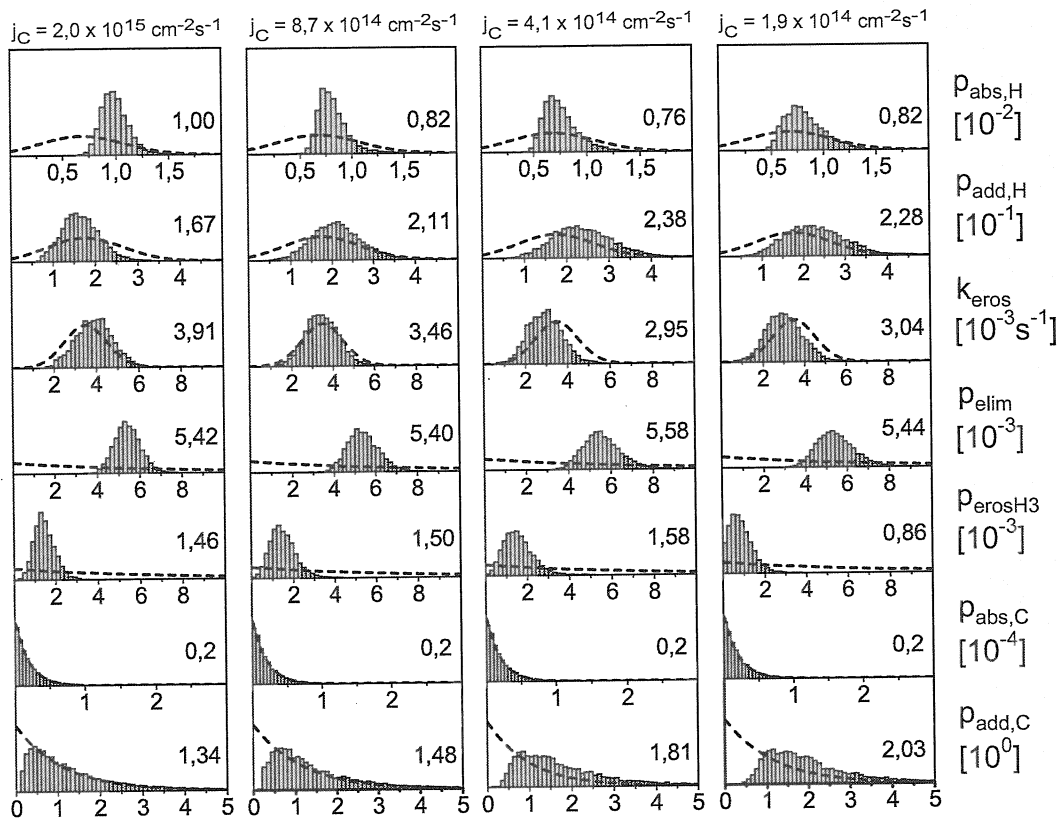


Abbildung 5.4: Posteriorverteilungen zu den Parametern des Modells zum synergistischen Wachstum mit CH_3 und H . Gegenstand der Auswertung sind die zeitaufgelösten Wachstumsraten der Schaltexperimente in Abb. 5.3. Gestrichelt eingezeichnet sind jeweils die Priorverteilungen. Die angegebenen Zahlenwerte sind die zu den Posteriorverteilungen gehörigen Erwartungswerte.

licher aus als im Fall der Gleichgewichtsmessungen (vgl. Abb. 5.1). Das liegt zum einen natürlich daran, dass während der Phase der chemischen Erosion, d.h. bei ausgeschaltetem CH_3 -Fluss die Gleichgewichts-Erosionsrate nur von $p_{abs,H}$, $p_{add,H}$ und k_{eros} abhängt und von allen anderen Parametern unabhängig ist. Zum anderen variiert mit $p_{abs,H}$ die Aktivierung der Oberfläche zum Zeitpunkt des Einschaltens von CH_3 . Schließlich ist noch zu beachten, dass bei kleiner werdendem Flussverhältnis $j_H : j_C$ die Erzeugung freier Bindungen durch atomaren Wasserstoff immer mehr zum ratenbestimmenden Schritt wird. Es wurde ja bereits angesprochen, dass die Wachstumsrate deswegen den Parameter $p_{add,C}$ relativ schlecht definiert. Umso definierter wird damit aber der Parameter $p_{abs,H}$: die zugehörige Posteriorverteilung wird für abnehmende Flussverhältnisse $j_H : j_C$ (d.h. von rechts nach links) immer schmaler.

Ein sehr deutlicher Effekt der Wachstumsdynamik ergibt sich im Bezug auf die Parameter

p_{erosH_3} und p_{elim} : der Unterschwinger in der Wachstumsrate im Anschluss an das Ausschalten von CH_3 definiert die Wahrscheinlichkeit für die Erosion von Trihydridgruppen. Es resultiert eine recht schmale Verteilung für den Parameter p_{erosH_3} . Man vergleiche dies mit der Auswertung der Gleichgewichtsmessungen in Abb. 5.1, die keine über die Priorverteilung hinausgehende Information über diesen Parameter lieferte. Ähnliches gilt für den Prozess der Vernetzung der Oberfläche durch Eliminierung von H: ließ sich aus den Gleichgewichtsdaten im Wesentlichen nur ein Mindestwert für p_{elim} ableiten, so führt das Abklingen der Wachstumsrate nach dem Einschalten von CH_3 im Gegensatz dazu zu einer schmalen Verteilung. Man beachte die im Vergleich zu Abb. 5.1 um einen Faktor 2 gestreckte horizontale Skala bei der Darstellung von p_{erosH_3} und p_{elim} ! Der Informationsgehalt der Wachstumsdynamik bezüglich der Wahrscheinlichkeiten p_{erosH_3} und p_{elim} ist sogar so groß, dass sich die Asymmetrie der exponentiellen Priorverteilungen nur in geringem Maße auf die Posteriorverteilungen überträgt. Der Prior-Erwartungswert für $p_{\text{abs,H}}$, p_{erosH_3} und p_{elim} betrug jeweils $6,75 \cdot 10^{-3}$. Im Falle von p_{erosH_3} ist diese Erwartung in Anbetracht der gemessenen Daten deutlich nach unten zu korrigieren. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass atomarer Wasserstoff eine gebundene CH_3 -Gruppe von der Oberfläche entfernt, ist um einen Faktor 4 – 5 kleiner als die Wahrscheinlichkeit für die Abstraktion von H.

Die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff durch CH_3 spielt keine Rolle, wie das schon bei den j_{H} -abhängigen Gleichgewichtsmessungen der Fall war (vgl. Abb. 5.1). Dementsprechend sind Posteriorverteilung und exponentielle Priorverteilung nicht voneinander unterscheidbar.

Wie schon erwähnt, kann aufgrund der Flussverhältnisse die Wahrscheinlichkeit für Chemisorption von CH_3 nicht ohne Vorwissen angegeben werden, weswegen die Schätzung des Parameters $p_{\text{add,C}}$ im Bezug auf eine Priorverteilung zu bewerten ist. Man sieht, dass die Daten eine Korrektur des Vorwissens hin zu größeren Werten für $p_{\text{add,C}}$ erfordern. Der Erwartungswert ist bei allen vier Messungen jeweils deutlich größer als der Prior-Erwartungswert 1,14.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass zeitaufgelöste Messungen der Wachstumsrate bei abrupten Änderungen der Teilchenflüsse mehr Information beinhalten als die Gesamtheit aller Messungen der Gleichgewichts-Wachstumsrate in Abhängigkeit von j_{H} . Dies wird besonders deutlich in Bezug auf die Prozesse der Erosion und der Vernetzung der CH_3 -Gruppen an der Filmoberfläche durch einfallenden Wasserstoff. Man kann fragen, ob dieser größere Informationsgehalt nicht vielleicht einfach dadurch zustandekommt, dass die Gleichgewichtsdaten aus vielen unabhängigen Datenpunkten bestehen, deren Streuung zu insgesamt breiteren Posteriorverteilungen führt. Die zeitaufgelösten Messungen hingegen

stammen von einem einzigen zusammenhängendem Experiment. Es stellt sich heraus, dass diese Vermutung nicht zutrifft: wertet man die Schaltexperimente so aus, dass man jeweils nur die Gleichgewichtsphasen berücksichtigt, d.h. die eigentliche Dynamik ausblendet, so geht tatsächlich die Information v.a. bezüglich p_{erosH_3} und p_{elim} verloren. Die Posteriorverteilungen sind dann qualitativ identisch mit denen der j_{H} -abhängigen Gleichgewichtsmessungen.

5.3.3 Grenzen des Modells

Der vorangegangene Abschnitt hat gezeigt, wie mit Hilfe der Bayes'schen Datenanalyse der Informationsgehalt eines gegebenen Datensatzes umgesetzt werden kann in marginale Schätzverteilungen der mikroskopischen Parameter des Modells. In diesem Sinne lag das Augenmerk auf qualitativen Unterschieden zwischen den zeitaufgelösten Messungen und Messungen der Gleichgewichts-Wachstumsrate in Abhängigkeit von j_{H} . Anhand der jeweiligen Erwartungswerte sollen nun quantitative Unterschiede besprochen werden. Des Weiteren kann nun untersucht werden, wie gut das Modell zum synergistischen Wachstum die Abhängigkeit der Wachstumsrate von den Teilchenflüssen tatsächlich beschreibt: als Test werden die Auswertungen zu den vier Schaltexperimenten miteinander verglichen. Diese vier Experimente unterscheiden sich nur durch die CH_3 -Flussdichte. Etwaige Defizite des Modells müssen sich dadurch bemerkbar machen, dass sich die Posteriorverteilungen der Modellparameter für diese vier Fälle signifikant voneinander unterscheiden, d.h. die Parameter sind in diesem Fall selbst Funktionen der Teilchenflussdichten.

Volumeneigenschaften des Films

In der Tat ist zu erkennen, dass sich die Verteilung der Ratenkonstante k_{eros} mit kleiner werdendem CH_3 -Fluss zu kleineren Werten hin verschiebt (Abb. 5.4). Dieser Effekt ist schon in den Rohdaten sichtbar: Abb. 5.5 zeigt bei geeigneterer Skalierung noch einmal die vier Phasen der Erosion nach Abschalten des CH_3 -Flusses aus Abb. 5.3. Die Messungen (b) bis (e) zeigen die Erosion eines Films, der in der jeweils vorangehenden Phase des synergistischen Wachstums entstanden ist (mit den in Abb. 5.3 angegebenen CH_3 -Flüssen). Die Wachstumsphasen sind jeweils nicht mit dargestellt, die Zeitachse ist an den entsprechenden Stellen unterbrochen. In Abb. 5.5(a) ist zusätzlich die Erosion des harten Substratfilms vor Beginn der ersten Wachstumsphase gezeigt. Man sieht, dass nicht nur die maximale Erosionsrate unmittelbar nach Abschalten des CH_3 -Flusses, sondern auch die Gleichgewichts-Erosionsrate umso kleiner ist, je kleiner der CH_3 -Fluss beim jeweils vorangehenden Schichtwachstum war. Die unterschiedlich stark ausgeprägte

Dynamik zu Beginn der Erosionsphase wird durch das Modell dadurch beschrieben, dass ein unterschiedlicher Grad der Trihydrid-Terminierung der Oberfläche zu Beginn der Erosion vorliegt. Die unterschiedliche Erodierbarkeit des Volumenmaterials ist im Rahmen des Modells jedoch nicht verständlich.

Abbildung 5.5: Übersicht der Erosionsphasen des Experiments in Abb. 5.3. Jeder Erosionsphase (b) bis (e) geht jeweils synergistisches Wachstum voraus mit von links nach rechts abnehmender CH_3 -Flussdichte. Zusätzlich gezeigt ist in (a) die Erosion des harten Substratfilms vor Beginn der ersten Wachstumsphase. Die Pfeile deuten die Zeitpunkte an, zu denen die CH_3 -Quelle auf eine neue, probenfernere Position gebracht wurde.

Zu klären ist, ob die von (b) nach (e) abnehmende Gleichgewichts-Erosionsrate ein Temperatureffekt ist: der CH_3 -Fluss wird ja dadurch verringert, dass die Teilchenquelle weiter von der Probe weggefahren wird. Prinzipiell verringert sich dadurch auch der Wärmeeintrag auf die Probe. Ein solcher Temperatureffekt kann aber nicht für die unterschiedliche Erosionsrate verantwortlich gemacht werden. Zum einen sollte der Wärmeeintrag der CH_3 -Quelle vernachlässigbar sein verglichen mit dem der sehr viel heißeren H-Quelle. Zum anderen macht Abb. 5.5 direkt deutlich, dass die Erosionsrate keine Korrelation zeigt mit den Zeitpunkten, zu denen die CH_3 -Quelle verfahren wurde (angedeutet durch die Pfeile), abgesehen von einer deutlichen transienten Störung der Messung durch mechanische Vibrationen. Folglich muss aus der unterschiedlichen Gleichgewichts-Erosionsrate auf unterschiedliche Volumeneigenschaften des Films geschlossen werden. Dass umgekehrt die Erodierbarkeit eines Films eine Funktion seiner Volumenstruktur ist, belegt unzweifelhaft die Erosionsrate des harten Substratfilms (Abb. 5.5(a)) im Vergleich mit der Erosion der synergistisch gewachsenen Filme (Abb. 5.5(b)-(e)). Da eine Abhängigkeit der Volumeneigenschaften des Films von den Teilchenflüssen im Modell nicht beschrieben wird, resultieren unterschiedliche Schätzungen für k_{eros} .

Für die weiteren Ausführungen ist wichtig zu erwähnen, dass der Einfluss dieses vom Modell nicht erfassten Effektes auf die Schätzung der übrigen Parameter gering ist, da mit dem Einschalten von CH_3 die Bedeckung Θ_{db} stark abgebaut wird und damit auch der Beitrag der chemischen Erosion zur Nettowachstumsrate (siehe $\Theta_{\text{db}}(t)$ in Abb. 5.3).

Bedeckungsabhängigkeit

Als weiterer Effekt ist zu erkennen, dass der Querschnitt für H-Abstraktion durch atomaren Wasserstoff mit abnehmendem CH_3 -Fluss abnimmt. Bezieht man diese Abhängigkeit nicht auf den CH_3 -Fluss selbst, sondern auf den resultierenden Bedeckungszustand der Oberfläche, so kann das zweierlei bedeuten: (i) die Bedeckung der Oberfläche mit CH_3 erhöht den Querschnitt für H-Abstraktion von einem vernetzten Oberflächenplatz; das Modell ist aber linear in den Bedeckungen und berücksichtigt keinerlei Nachbarschaftseffekte; (ii) die Trihydrid-Terminierung der Oberfläche ist weniger stark wachstumshemmend als im Modell beschrieben. In der Sprache des Modells führt ja nur die H-Abstraktion von einem vernetzten Oberflächenplatz zu einem möglichen Chemisorptionsplatz. Der Einbau von Kohlenstoff in den Film erfordert nach der Chemisorption stets den zweiten Schritt der Vernetzung. Es ist anzunehmen, dass dieses Schema in realiter nicht streng befolgt werden muss, sondern dass auch Kettenwachstum stattfindet. Das Modell unterschätzt dann durch die Größe Θ_{H} die tatsächlich „für Chemisorption aktivierbare Fläche“. Als Folge ergibt sich mit steigendem Θ_{H3} ein effektiv größerer Wert für $p_{\text{abs,H}}$. Konsistent mit dieser Hypothese ist dann auch die Vorstellung, dass der Grad der Vernetzung im Filmvolumen mit zunehmendem Verhältnis $j_{\text{H}} : j_{\text{C}}$ steigt. Damit im Einklang ist die Beobachtung der unterschiedlichen Gleichgewichts-Erosionsraten (s.o.): für einen vernetzteren Film ist die Rate der chemischen Erosion durch H geringer, da die Vernetzung erst wieder rückgängig gemacht werden muss durch CC-Bindungsbrüche.

Ein gegenläufiger Trend ergibt sich für die Chemisorptionsquerschnitte: die Verteilungen für $p_{\text{add,H}}$ und noch deutlicher für $p_{\text{add,C}}$ werden bei abnehmendem CH_3 -Fluss weiter zu größeren Werten verschoben (Abb. 5.4). Bezogen auf die Struktur der Oberfläche bedeutet das, dass Chemisorption auf einer vernetzten Oberfläche effektiver möglich ist als auf einer stärker CH_3 -bedeckten Oberfläche.

Anmerkung: Die soeben angesprochenen Abhängigkeiten vom CH_3 -Fluss werden z.T. in ihrer Monotonie von der vierten Messung unterbrochen: Grund ist vermutlich der, dass die Messung der abschließenden Erosionsphase zu früh endet, als dass das Absinken der Erosionsrate auf ihren Gleichgewichtswert voll erfasst werden könnte. Die anfängliche Phase der Erosion von CH_3 -Oberflächengruppen kann nicht korrekt von der Gleichgewichtserosion

des Volumenmaterials getrennt werden. Als Folge wird der Parameter p_{erosH_3} unterschätzt, die Parameter k_{eros} und $p_{\text{abs,H}}$ jedoch überschätzt. Die Parameter $p_{\text{abs,H}}$ und $p_{\text{add,C}}$ sind antikorreliert: je effektiver die Erzeugung freier Bindungen, umso weniger effektiv muss die Chemisorption von CH_3 sein, um eine gegebene Wachstumsrate zu erklären. Deshalb wird der Erwartungswert für Chemisorption von CH_3 von $\langle p_{\text{add,C}} \rangle = 2,03$ sogar eher zu niedrig als zu hoch geschätzt.

Die Daten deuten also auf eine Erhöhung des Chemisorptionsquerschnitts von CH_3 mit steigendem Vernetzungsgrad der Oberfläche hin (Abb. 5.6). Die Auswertung zeigt einen 50% Effekt an ($\langle p_{\text{add,C}} \rangle = 1,34 \rightarrow \langle p_{\text{add,C}} \rangle = 2,03$), obwohl sich die Bedeckung Θ_{H_3} nur wenig ändert, nämlich von 44% auf 56%.

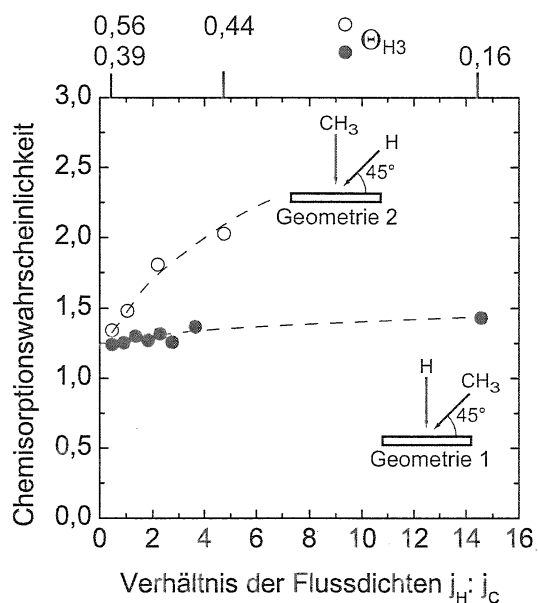


Abbildung 5.6: Erwartungswert der Wahrscheinlichkeit für Chemisorption von CH_3 an einer freien Bindung für Geometrie 2 (offene Kreise, Schaltexperimente) und Geometrie 1 (ausgefüllte Kreise, Gleichgewichts-Messungen). Die Gleichgewichts-Messungen (Abb. 5.2) wurden intervallweise ausgewertet und bei $j_H : j_C$ entsprechend der jeweils oberen Intervallgrenze eingetragen. Die gestrichelten Linien dienen nur der Verdeutlichung. Für beide Datensätze ist jeweils beim kleinsten und größten Wert von $j_H : j_C$ die geschätzte Trihydrid-Bedeckung der Oberfläche mit angegeben.

Dieser Trend ist auch in den Daten zur Abhängigkeit der Gleichgewichts-Wachstumsrate von j_H enthalten: führt man die in Abschnitt 5.3.1 beschriebene Auswertung intervallweise aus, so findet man ebenfalls eine Zunahme der CH_3 -Chemisorptionswahrscheinlichkeit mit steigendem j_H . Wie Abb. 5.6 zeigt, ist der Effekt jedoch weniger stark ausgeprägt.

5.3.4 Winkelabhängigkeit

Aus Abb. 5.6 ist ersichtlich, dass der Chemisorptionsquerschnitt von CH_3 nicht nur vom Vernetzungsgrad der Oberfläche, sondern außerdem vom Einfallswinkel abhängt:

bei den Schaltexperimenten treffen die Methylradikale senkrecht auf die Oberfläche. In dieser Geometrie 2 erhält man $\langle p_{\text{add,C}} \rangle > 1,34$ falls $j_{\text{H}} : j_{\text{C}} > 9 \cdot 10^{14} : 2 \cdot 10^{15} \sim 0,5$. Die j_{H} -abhängigen Gleichgewichts-Wachstumsraten beziehen sich auf Geometrie 1. Die Werte für die Chemisorptionswahrscheinlichkeit sowie die Abhängigkeit derselben von $j_{\text{H}} : j_{\text{C}}$ ist in diesem Fall deutlich geringer. Weniger stark ausgeprägt existiert auch für die anderen Parameter eine Winkelabhängigkeit. Zusammenfassend sind also mit Abb. 5.1 und Abb. 5.4 zwei verschiedene Sätze an Posteriorverteilungen gegeben, die für jeweils unterschiedliche Teilchen-Einfallswinkel gelten.

Kapitel 6

Diskussion

Es folgt eine Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse. Im Zuge dieser Diskussion soll die Gesamtheit der experimentellen Ergebnisse, deren Erklärung durch das Modell sowie die Aussagen der Datenanalyse zusammengefasst und interpretiert werden. Die in Kapitel 1 formulierten Fragen werden aufgegriffen: Frage 1 wird beantwortet in Abschnitt 6.1.2, Frage 2 in 6.1.3, Frage 3 in 6.1.4, Frage 4 in 6.2 und schließlich Frage 5 im nun folgenden Abschnitt 6.1.1

6.1 Wechselwirkung von CH_3 und H mit $\alpha\text{-C:H}$ Oberflächen

6.1.1 Synergistisches Wachstum

Der experimentelle Nachweis der synergistischen Wechselwirkung zwischen Methylradikalen und atomarem Wasserstoff durch Schwarz-Selinger [2000] hatte weitreichende Konsequenzen für das Verständnis der Plasmadeposition von $\alpha\text{-C:H}$ Filmen. Versuchten frühere Depositionsmodelle, einfache Vorstellungen über das Zusammenwirken von Radikalen und Ionen zu entwickeln, so ist nunmehr klar, dass es sogar zwischen verschiedenen Radikalen ausgeprägte Wechselwirkungen gibt: der effektive Haftkoeffizient eines Radikals ist keine spezifische Teilcheneigenschaft, sondern zusätzlich eine Funktion der Oberflächenaktivierung. Da die Aktivierung der Oberfläche nicht nur durch energetische Teilchen, sondern auch durch Oberflächenreaktionen einfallender Radikale bestimmt wird, ist der Beitrag eines Kohlenstoff-tragenden Radikals zum Schichtwachstum stets eine Funktion der Auftreffraten aller beteiligten Spezies. Schon das einfache Modell über den CH_3 , H-Synergismus macht verständlich, warum die Afterglow-Experimente von Toyoda [1989], Shiratani [1997] und Perrin [1997] ein nicht exponentielles Abklingen der CH_3 -Gasphasendichte zeigen. Wie nämlich bereits die beiden letztgenannten Autoren

vermuteten, ist der Haftkoeffizient von CH_3 und damit auch die Verlustwahrscheinlichkeit im Afterglow zeitabhängig, da sich die atomare Wasserstoffkonzentration und damit die Zahl freier Bindungen an der Oberfläche kontinuierlich ändert.

Eine grundlegende Erkenntnis aus der vorliegenden Arbeit ist die, dass sogar das Zusammenwirken nur zweier radikalischer Spezies auf einer $\alpha\text{-C:H}$ Oberfläche ein komplexer Vorgang ist. Allein die Tatsache, dass ein synergistisch gewachsener Film eine Stöchiometrie von $\text{H:C}\sim 1$ aufweist, muss zu dem Schluss führen: der Zyklus aus Chemisorption und Abstraktion durch CH_3 und H erfasst nur einen Teil der Oberflächenchemie, da er zwangsläufig zu einer Stöchiometrie von $\text{H:C}=2$ führt. Dieses einfache Modell konnte deshalb auch die Messungen zur Abhängigkeit des synergistischen Wachstums von der Wasserstoff-Flussdichte und zur dynamischen Entwicklung der Wachstumsrate sowie der Bindungsstruktur nicht erklären. Dieser Widerspruch löst sich auf durch ein Modell, das den Einbau von Kohlenstoff in den wachsenden Film als einen zweistufigen Prozess beschreibt: CH_3 chemisorbiert zunächst an einer freien Bindung. In einem zweiten Schritt sorgt atomarer Wasserstoff dafür, dass diese Methylgruppe entweder wieder entfernt wird oder aber vernetzt wird und damit Teil des Volumenmaterials wird. Die Antwort auf die eingangs formulierte **Frage 5** lautet also: die Erweiterung des einfachen Modells zum synergistischen Wachstum mit CH_3 und H hat sich im Lichte der experimentellen Beobachtungen als *notwendig* herausgestellt.

6.1.2 Ausbildung eines vollständig bestimmten Netzwerks

Die im Modell zusammengefassten Vorstellungen über die Wechselwirkung von CH_3 und H geben in zwangloser Weise eine Antwort auf **Frage 1**: Triebfeder für die Ausbildung eines vollständig bestimmten Netzwerks ist die Fähigkeit des atomaren Wasserstoffs, relativ effektiv freie Bindungen zu schaffen und diese ohne damit verbundenes Schichtwachstum wieder absättigen zu können. Dadurch wird die Oberfläche in einem aktivierten Zustand gehalten, der die Ausbildung von neuen CC -Bindungen erlaubt. Im Modell wird dies zwar vereinfachend durch einen direkten Prozess in Form des Terms $j_{\text{H}}\sigma_{\text{elim}}\Theta_{\text{H}_3}$ beschrieben, dahinter steht aber die Vorstellung, dass der Prozess der Vernetzung aus zwei Schritten besteht: zunächst wird eine freie Bindung an der Oberfläche, bzw. einer Endgruppe erzeugt. Die Rekombination mit einer anderen freien Bindung bedeutet die Ausbildung einer neuen CC -Bindung. Da diese Rekombination eine gewisse Beweglichkeit der beteiligten Gruppen erfordert, schreitet die Vernetzung genau solange fort, bis ebensoviele Zwangsbedingungen wie Freiheitsgrade entstanden sind: es entsteht ein vollständig bestimmtes Netzwerk. Freilich kann auch CH_3 freie Bindungen erzeugen, wenn auch weit weniger effektiv. Die

Bedingungen für Vernetzung und damit für die Ausbildung eines vollständig bestimmten Netzwerks sind jedoch trotzdem äußerst ungünstig, da jeder Chemisorptionsschritt gleichbedeutend mit Filmwachstum ist. Der Film wächst daher schneller als er vernetzt werden kann. Dementsprechend wurde der Prozess der Vernetzung bei der Modellierung der Adsorption von CH_3 ganz vernachlässigt und das Bild des „Kettenwachstums“ gewählt. Es sei aber betont, dass der Begriff „Polymerkette“ hier als vereinfachende Beschreibung für „nur schwach vernetztes polymerartiges Adsorbat“ zu verstehen ist. Davon zu unterscheiden sind Polymerketten mit linearen Kettenlängen von vielen Tausend C-Atomen, wie man sie aus der Polymerchemie kennt.

Ebenso wird durch das Modell zum synergistischen Wachstum ein vereinfachendes Bild gezeichnet: Vernetzung wird hier als *zwingend* vorausgesetzt, da nur die auf dem vernetzten Oberflächenanteil Θ_{H} erzeugten freien Bindungen weitere CH_3 -Chemisorption erlauben. Desweiteren schreibt das Modell zum synergistischen Wachstum die vernetzende Wirkung ausschließlich(!) dem atomaren Wasserstoff zu. Auf den Grenzfall $j_{\text{H}} \rightarrow 0$ ist das Modell damit nicht extrapolierbar. Dieser Punkt wird in Abschnitt 6.2 noch einmal aufgegriffen werden.

6.1.3 Der „lost memory“ Effekt

Diese Ausführungen werfen ein neues Licht auf die Frage des „lost memory“ Effekts, wie er im Kapitel 1 bereits angesprochen wurde (**Frage 2**): selbst ohne die Wirkung von Ionen gibt es eine Art „lost memory“ Effekt bei der Deposition von Kohlenwasserstoff-Filmen. Er kommt durch die Oberflächenchemie des atomaren Wasserstoffs zustande. Bei der Deposition polymerartiger Filme mit CH_3 und H „überlebt“ zwar der Wachstumsprecursor CH_3 die Chemisorption, atomarer Wasserstoff führt jedoch durch Abstraktions- und Chemisorptionsreaktionen dazu, dass der entstehende Film das „Gedächtnis“ bezüglich des Monomers CH_3 verliert.

Im hier konkret untersuchten Fall bezieht sich der „lost memory“ Effekt zugegebenermaßen nur auf die Stöchiometrie. Es ist aber anzunehmen, dass diese Aussage auch auf Hybridisierungsverhältnisse übertragbar ist: wie bereits im Modell zur chemischen Erosion enthalten, vermag atomarer Wasserstoff mit einem der Chemisorption vergleichbar großen Querschnitt auch sp^2 - in sp^3 -Gruppen umzuwandeln, zumindest wenn es sich nicht um delokalisierte π -Elektronensysteme handelt. Als Folge bleibt auch der Hybridisierungszustand eines Wachstumsmonomers beim Einbau in den Film nicht erhalten, sofern Wasserstoff in ausreichender Rate auf die Oberfläche trifft. Diese Situation liegt in Kohlenwasserstoff-Plasmen häufig vor, bzw. ist gar nicht vermeidbar, da atomarer Wasserstoff durch elektronenstoßinduzierte Dissoziation des Quellgases in großer Menge

gebildet wird. Zudem wird Wasserstoff in der Regel schlechter gepumpt als schwerere Teilchen. Zwei Beispiele mit Depositionsplasmen seien angeführt:

Schwarz-Selinger [1999] deponierte a-C:H Filme aus einem ECR-Plasma mit einer Reihe verschiedener Quellgase. Ohne zusätzliche Vorspannung am Substrat, d.h. bei nur sehr geringer Ionenenergie, war eine nur schwache Abhängigkeit der optischen Konstanten der Filme von der Stöchiometrie sp^3 -hybridisierter Quellgase erkennbar (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}). Auch die Infrarotspektren der Filme unterschieden sich nur schwach. Eine deutliche Abhängigkeit ergab sich bezüglich des Hybridisierungszustands: mit C_2H_4 und erst recht mit C_2H_2 deponierte Filme zeigten deutlich höhere optische Konstanten. Der Effekt einer Beimischung von H_2 zum Quellgas C_2H_2 auf den deponierten Film bestand darin, dass der Brechungsindex fast auf den des mit n-Butan deponierten Films gesenkt werden konnte. Fazit: in Abwesenheit von Ionenflüssen sorgt der unvermeidbare Fluss an atomarem Wasserstoff auf die Oberfläche dafür, dass die Eigenschaften des Films fast unabhängig von der Wahl des Quellgases sind. Bei genügend hohem Wasserstoff-Fluss wirkt sich nicht einmal mehr die Hybridisierung des Precursors aus.

Ein Beispiel für einen Fall, bei dem der Fluss an atomarem Wasserstoff tatsächlich niedrig gehalten werden kann, ist die Deposition harter a-C:H Filme aus einem Argon-Kaskadenlichtbogen mit räumlich getrennter Einspeisung von C_2H_2 [GIELEN et al. 1997], [GIELEN et al. 1996a] [GIELEN et al. 1996b]: dabei wird eine Argon-Bogenentladung in eine Vakuumkammer expandiert. Dort wird dem ausströmendem Plasma Acetylen (C_2H_2) zugeführt. Zwischen der Einspeisung von C_2H_2 und dem Substrat liegt eine Strecke von ca. 60 cm. Durch Ladungstransfer zwischen Ar^+ und C_2H_2 entstehen $C_2H_2^+$ -Ionen, die bei Rekombination mit einem Elektron in C_2H und H dissoziieren. Der atomare Wasserstoff diffundiert auf dem Weg zum Substrat aus dem Strahl, sodass im Wesentlichen C_2H -Radikale auf die Oberfläche treffen. Da nur wenig atomarer Wasserstoff am Wachstumsprozess beteiligt ist, überträgt sich der Charakter des Wachstumsmonomers auf den wachsenden Film: es entsteht ein sehr harter Film, *ohne* dass dafür Ionenbeschuss nötig wäre. Bei geeigneten Parametern weist der Film sogar die Stöchiometrie des C_2H -Radikals auf.

6.1.4 Elementarreaktionen, temperaturabhängige Wachstumsrate

Die chemischen Elementarreaktionen des Methylradikals sind identisch mit denen des atomaren Wasserstoffs. Sie unterscheiden sich nur in zwei Aspekten: (1) die Querschnitte sind höchst unterschiedlich, insbesondere ist der Querschnitt für H-Abstraktion sehr viel niedriger für CH_3 verglichen mit H . Dies führt zum Effekt des synergistischen Wachstums;

(2) atomarer Wasserstoff zeichnet sich im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffradikalen dadurch aus, dass seine Chemisorption nicht automatisch Filmwachstum bedeutet. Dies ist – obwohl eine triviale Feststellung – die eigentliche Begründung, warum der synergistische Effekt als solcher wahrgenommen wird: Wasserstoffatome erzeugen eine dynamische Bedeckung der Oberfläche mit Chemisorptionsplätzen. Die Chemisorptionsrate tritt aber nicht als Wachstumsrate in Erscheinung, sondern nur der Reaktionskanal der chemischen Erosion. Richtet man gleichzeitig einen Strahl an CH_3 -Radikalen auf die Oberfläche, so wird deren Chemisorptionsrate direkt als Wachstumsrate sichtbar.

Die Erkenntnis, dass die Elementarmechanismen von CH_3 und H dieselben sind, stellt auch die in Kapitel 1 erläuterten Modelle zur Temperaturabhängigkeit der Filmdeposition aus Methanplasma in ein neues Licht (**Frage 3**): die Frage, ob nun die Rate für CH_3 -Chemisorption oder die Rate für chemische Erosion durch Wasserstoff die mit der Temperatur abnehmende Wachstumsrate verursacht, ist gegenstandslos! Die Elementarmechanismen beider Teilchen – nämlich Chemisorption und H-Abstraktion – sind nicht nur identisch sondern auch *temperaturunabhängig*. Den wesentlichen Effekt der Temperaturabhängigkeit bewirkt der Elementarmechanismus der chemischen Erosion. Die Rate hierfür ist proportional zur Zahl freier Bindungen, nicht zu irgendeinem der beiden Teilchenflüsse. Wodurch die freien Bindungen erzeugt werden, ob durch H oder CH_3 , ist unerheblich. Wie experimentell gezeigt wurde, kann sogar CH_3 als „Erosionsprecursor“ agieren, nämlich wenn die erzeugten freien Bindungen bei erhöhter Temperatur zu einer größeren Erosionsrate als Chemisorptionsrate führen.

6.1.5 Vermeidung des Redepositionsproblems in Fusionsexperimenten?

Die Temperaturabhängigkeit der Filmdeposition mit Kohlenwasserstoff-Radikalen ist von großer Bedeutung in Fusionsexperimenten mit magnetischem Einschluss. Das Problem der Redeposition von Kohlenwasserstoff-Filmen wurde bereits in der Einleitung angesprochen. Die Anreicherung von radioaktivem Tritium in solchen Filmen würde für künftige Reaktoren in der Tat ein ernstes Problem im Hinblick auf Effizienz (Verlust von Tritium als Brennstoff) und Sicherheit darstellen [FEDERICI et al. 1998]. Dies gilt umso mehr, als redeponierte Filme in einigen Reaktoren sogar in weit vom eigentlichen Plasma entfernten Bereichen gefunden wurden, z.B. in Pumpleitungen von TEXTOR [MAYER et al. 2001]. Diese Bereiche können nicht von Routine-Reinigungsverfahren erfasst werden und verlangen deshalb besondere Strategien zur Vermeidung des Redepositionsproblems.

Zwei solche Strategien sind denkbar: (i) falls es gelingt, die Wachstumsspezies gezielt und effektiv an bestimmten Stellen des Fusionsgefäßes zu deponieren, kann man diese Bauteile

regelmäßig austauschen und reinigen, bzw. das Tritium dort zurückgewinnen. (ii) alternativ wäre nach einer Möglichkeit zu suchen, die Redeposition in plasmafernen Bereichen zu vermeiden und das Tritium aus dem Abgas zurückzugewinnen.

Auf Möglichkeit (i) zielt die Verwendung eines sog. *liners* innerhalb der Divertor-Pumpleitung ab. Ein Divertor ist ein – in der Regel auf der Unter- und / oder Oberseite toroidal umlaufender – Bereich in der Vakuumkammer, auf den die äußeren magnetischen Feldlinien gelenkt werden. Von den Wänden emittierte ionisierte Teilchen werden somit gezielt in den Divertorbereich geführt, wo sie neutralisiert und abgepumpt werden können. Eine wesentliche Funktion des Divertors ist es daher, Verunreinigungen vom heißen Fusionsplasma fernzuhalten. Unter einem *liner* versteht man eine Pumpleitung, die so gestaltet ist, dass der Teilchentransport mit vielen Wandstößen verbunden ist. Reaktive Teilchen werden so effektiv deponiert. Das Aspektverhältnis eines solchen Liners kann aber nicht beliebig groß gemacht werden, da ein bestimmter Leitwert nicht unterschritten werden darf. Die Effizienz des Liners ist damit von einem hohen effektiven Haftkoeffizienten der Kohlenwasserstoff-Teilchen abhängig. Für sp^2 -hybridisierte Spezies ist diese Bedingung erfüllt: Testexperimente mit einem ECR-Plasma haben ergeben, dass das Depositionsprofil in einem Rohr mit Aspektverhältnis 10 in diesem Falle durch eine Abfalllänge von nur 30 mm charakterisiert ist [VON KEUDELL et al. 2001b]. Dieses Konzept funktioniert jedoch nicht für Spezies, die sehr viele Wandstöße überleben. Das Methylradikal gehört aber zu dieser Kategorie und ist zudem das Hauptprodukt der chemischen Erosion von Graphit. Zwar wird der effektive Haftkoeffizient von CH_3 durch den synergistischen Effekt mit Wasserstoff erhöht, aber selbst ein Wert von $s_{\text{eff}} = 10^{-2}$ erscheint noch sehr niedrig und setzt zudem ein entsprechend großes Flussverhältnis $j_H : j_C$ voraus. Es wurde daher die Frage geäußert, ob nicht eine erhöhte Wandtemperatur für eine ausreichende Aktivierung der Oberfläche und damit für eine effiziente CH_3 -Chemisorption sorgen könnte.

Als Ergebnis der Experimente aus Kapitel 3 und des zugehörigen Modells muss diese Frage klar verneint werden: im gesamten dort untersuchten Temperaturbereich ist der effektive Haftkoeffizient von CH_3 betragsmäßig von der Größenordnung 10^{-5} (bei senkrechtem Auftreffwinkel).

Die Existenz des Erosions-Regimes eröffnet jedoch die Möglichkeit, stattdessen nach Strategie (ii) zu verfahren: die Wände des Liners sind bei entsprechend erhöhten (aber nicht zu hohen!) Temperaturen inert gegen Deposition von CH_3 . Allerdings ist zu beachten, dass die Temperatur, bei der Deposition in Erosion umschlägt, abhängig ist von der Teilchen-Flussdichte: dieser Übergang ist ja dadurch gekennzeichnet, dass die Rate der chemischen Erosion der der Chemisorption gleich wird. Da die Chemisorptionsrate mit dem Teilchenfluss skaliert, setzt die Nettoerosion mit steigender Flussdichte erst bei höherer Temperatur

ein. Der Effekt ist analog zur chemischen Erosion mit atomarem Wasserstoff (siehe z.B. [ROTH und GARCÍA-ROSALES 1996]). Diese Flussabhängigkeit ist verdeutlicht in Abb. 6.1, in der das Modell zur temperaturabhängigen CH_3 -Adsorption auf fusionsrelevante, d.h. höhere Flüsse extrapoliert ist (zur Abschätzung: durch chemische Erosion mit H werden typische CH_3 -Flussdichten von $j_C = 10^{17..18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ produziert).

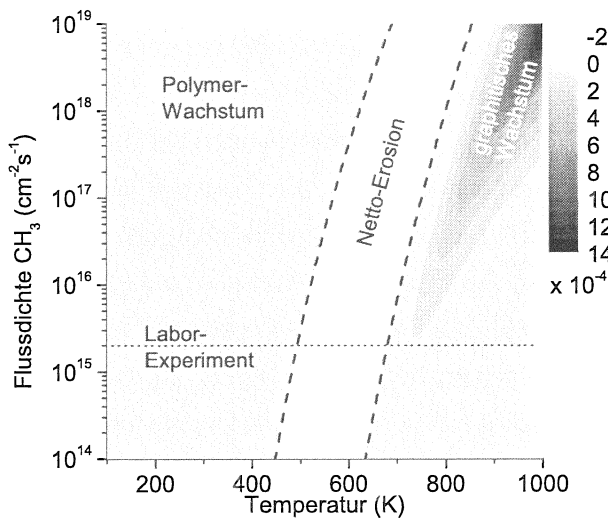


Abbildung 6.1: Effektiver Haftkoeffizient von CH_3 in Abhängigkeit von Temperatur und Flussdichte. Der Bereich der Netto-Erosion (negativer effektiver Haftkoeffizient) ist durch gestrichelte schwarze Linien hervorgehoben. Die gepunktete schwarze Linie deutet die Flussdichte der Laborexperimente (Kap. 3) an.

6.2 Schlussfolgerungen aus der Datenanalyse

Im Rahmen der Bayes'schen Datenanalyse wurde zum einen der Informationsgehalt der Daten in Bezug auf die Parameter des Modells zum synergistischen Wachstum herausgearbeitet. Zum anderen konnten aus dem Vergleich der Posteriorverteilungen zu verschiedenen Datensätzen einige Aussagen abgeleitet werden, die z.T. eine detailliertere Interpretation des Modells zulassen. Diese Aussagen lauten im Einzelnen:

Ergebnis 1: p_{erosH3} ist deutlich kleiner als p_{elim} , bzw. $p_{\text{abs,H}}$

Die ursprüngliche Motivation für die Einbeziehung eines Prozesses der Erosion von Methylgruppen durch atomaren Wasserstoff in das Modell war die experimentelle Beobachtung, dass die Erosionsrate unmittelbar nach dem Ausschalten des CH_3 -Flusses zunächst einen größeren Wert annimmt als im Gleichgewicht der chemischen Erosion mit H. Dem wurde Rechnung getragen durch Einführung des Terms $j_H \sigma_{\text{erosH3}} \Theta_{\text{H3}}$. Es sei hier auf die entsprechende Diskussion in Abschnitt 4.2 verwiesen.

Die Tatsache, dass die Auswertung für p_{erosH3} einen ca. 4-5 mal kleineren Erwartungswert ergibt als für $p_{\text{abs,H}}$, kann zweierlei Gründe haben: (i) die Erzeugung einer freien Bindung

ist nicht der ratenbestimmende Schritt, sondern deren thermisch aktivierte Relaxation (man beachte, dass die Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden!); (ii) die Erosion von Methylgruppen durch H verläuft durch einen anderen Elementarprozess.

Die Möglichkeit (ii) sei hier kurz erörtert: die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit Methylgruppen auf einer Si(100)-Oberfläche wurde von Cheng et al. [1992] untersucht. Die Entfernung von gebundenem Kohlenstoff durch H brachten diese Autoren in Verbindung mit dem Erosionsprodukt CH_3SiH_3 . Aus der Temperaturabhängigkeit der Erosionsrate (gemessen mit Augerspektroskopie) sowie aus Thermodesorptionsexperimenten folgerten die Autoren, dass der Erosionsmechanismus für gebundene Methylgruppen identisch ist mit dem Erosionsmechanismus für Si selbst. Demnach sind mehrere Wasserstoffatome nötig, um SiH_x , bzw. CH_3SiH_x -Spezies zu bilden, welche dann desorbieren. Eine direkte Abstraktion von CH_3 durch atomaren Wasserstoff wurde ausgeschlossen und mit einer hohen Energie des fünffach koordinierten Übergangszustands $[\text{CH}_4(\text{ads})]^\ddagger$ begründet. Neuere Arbeiten von Loh et al. [1997] und Foord et al. [1998] zeigen dagegen, dass auf einer polykristallinen Diamantoberfläche adsorbierte CD_3 -Gruppen in der Tat von atomarem Wasserstoff abstrahiert werden können. Dies wurde massenspektrometrisch bewiesen durch Nachweis von $\text{CD}_x\text{H}_{4-x}$ Spezies. Die Zeitabhängigkeit dieser Messungen wurde beschrieben durch Bildung gebundener $\text{CD}_x\text{H}_{3-x}$ -Gruppen an der Oberfläche durch Isotopenaustausch und deren anschließende Abstraktion durch H. Diese Modellierung erbrachte das Ergebnis, dass die Wahrscheinlichkeit für die Abstraktion gebundener Methylgruppen um einen Faktor 5 geringer ist als die Wahrscheinlichkeit für Abstraktion von H. Das ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Auswertung des synergistischen Wachstums. Es ist daher prinzipiell denkbar, dass der Term $j_{\text{H}}\sigma_{\text{erosH}_3}\Theta_{\text{H}_3}$ die Erosion chemisorbierter Methylgruppen nicht nur auf möglichst einfache Weise erfasst, sondern sogar richtig beschreibt in der Form eines Eley-Rideal Prozesses. Einen Beweis für oder gegen diese Hypothese liefern die vorliegenden Daten allerdings nicht.

In den Prozess der Vernetzung von Trihydrid-Gruppen unter Eliminierung von H hingegen *muss* H-Abstraktion involviert sein. Die Erzeugung freier Bindungen ist notwendig, aber nicht hinreichend für die Ausbildung neuer CC-Bindungen an der Oberfläche. Beschreibt man daher den Mechanismus der Vernetzung mit einer Wahrscheinlichkeit p_{elim} , so sollte der Wert von $p_{\text{abs,H}}$ eine obere Grenze dafür sein. In der Tat ergab sich für die Erwartungswerte $p_{\text{elim}} < p_{\text{abs,H}}$.

Ergebnis 2: der Chemisorptionsquerschnitt von CH_3 ist bedeckungsabhängig

Die separate Auswertung verschiedener Datensätze ergab, dass die Wahrscheinlichkeit für Chemisorption von CH_3 an einer freien Bindung systematisch zunimmt mit größer

werdendem Verhältnis von Wasserstoff- zu Methylfluss auf die Oberfläche. Konsistent mit dem Modell ist diese Abhängigkeit von den Teilchenflüssen zu interpretieren als eine Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberfläche: ein höherer Vernetzungsgrad führt zu einem größeren Chemisorptionsquerschnitt. In diesem Sinne ist der Parameter $p_{\text{add,C}}$ kein guter Modellparameter für die Beschreibung der CH_3 , bzw. H-Flussabhängigkeit der Wachstumsrate, sondern selbst eine Funktion der Teilchenflüsse. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, denn das Modell ist in einem Punkt stark vereinfacht: es ist linear in den Bedeckungen und berücksichtigt damit keinerlei Effekte durch die lokale Umgebung eines Reaktionsplatzes.

Sterische Effekte bei der Chemisorption von CH_3 auf einer Diamant (111) Oberfläche wurden von Träskelin et al. [2002] im Rahmen von molekulardynamischen Rechnungen untersucht. Unter Verwendung eines Tight-Binding Modells resultiert für eine einzelne freie Bindung umgeben von Monohydrid-terminierten Plätzen ein Chemisorptionsquerschnitt von $\sigma_{\text{add,C}} = (11 \pm 2) \text{ \AA}^2$. Die Abschattung der freien Bindung durch drei benachbarte Methylgruppen reduziert den Chemisorptionsquerschnitt auf $\sigma_{\text{add,C}} = (0,2 \pm 0,1) \text{ \AA}^2$. Diese Konfiguration entspricht einer Trihydrid-Terminierung der (111)-Diamantoberfläche von nur $\Theta_{\text{H}_3} = 1/3$ und ändert den Chemisorptionsquerschnitt dennoch um einen Faktor 50. Dieses Ergebnis kann zwar nicht quantitativ auf die weniger dichte a-C:H Oberfläche übertragen werden. Die Existenz solcher sterischen Effekte wird jedoch deutlich durch die Auswertung der Daten angezeigt.

Diese Erkenntnis ist wichtig in Bezug auf die Rechtfertigung des Modells: das Modell zum synergistischen Wachstum beschreibt den Einbau von Kohlenstoff in den Film als zweistufigen Prozess bestehend aus Chemisorption und Vernetzung. Der Schritt der Vernetzung wird dabei als notwendig *postuliert*: der Zyklus aus H-Abstraktion und CH_3 -Chemisorption läuft nur auf dem bereits vernetzten Oberflächenanteil ab. Die diskutierten sterischen Effekte liefern eine mögliche *Rechtfertigung dieses Postulats*: Methylradikale können erst dann an eine freie Bindung chemisorbieren, wenn die sterische Abschattung durch benachbarte Methylgruppen abgebaut ist. Vernetzung ist in diesem Sinne tatsächlich eine *Voraussetzung* für das Fortschreiten des synergistischen Wachstums. Zusammenfassend lautet die Antwort auf die in Kapitel 1 formulierte **Frage 4**: der Querschnitt für Chemisorption von CH_3 an eine freie Bindung ist keine Konstante, sondern hängt von der lokalen Umgebung der freien Bindung sowie (siehe Ergebnis 4!) vom Einfallswinkel ab. Er ist von der Größenordnung der Fläche eines Oberflächenplatzes. Es ergaben sich keine experimentellen Hinweise auf die Existenz eines schwach gebundenen Zwischenzustands. Auch in den molekulardynamischen Rechnungen von Träskelin et al. [2002] wurde kein solcher Zustand gefunden.

Ergebnis 3: Grad der Vernetzung hängt von den Flüssen ab

Prinzipiell ist denkbar, dass an Endgruppen erzeugte freie Bindungen nicht miteinander rekombinieren und zur Vernetzung beitragen, sondern direkt als Chemisorptionsplätze für CH_3 -Radikale dienen. Die Vernetzung der Oberfläche ist daher zwar ein durch sterische Effekte getriebener begünstigter Prozess (s.o.), aber dennoch je nach Teilchenflüssen unterschiedlich stark ausgeprägt: trifft ausschließlich Wasserstoff auf die Oberfläche, so wird diese in einen vollständig vernetzten Zustand überführt. Bietet man hingegen nur CH_3 an, so ist jeder Chemisorptionsschritt mit Wachstum verbunden, der Film wächst schneller als er vernetzt werden kann. Bei der Modellierung der CH_3 -Adsorption wurde die Vernetzung deshalb nicht explizit beschrieben, sondern das Bild des „Kettenwachstums“ verwendet. Die beiden Extremfälle machen deutlich, dass der Vernetzungsgrad des Films umso größer sein wird, je größer das Flussverhältnis $j_{\text{H}} : j_{\text{C}}$ ist. Dies wurde schon ersichtlich aus der unterschiedlichen „Erodierbarkeit“ der synergistisch gewachsenen Filme (vgl. Abb. 5.5): je höher der Vernetzungsgrad eines Films, umso niedriger die Rate der chemischen Erosion desselben mit atomarem Wasserstoff. Der Precursorzustand für chemische Erosion ist eine endständige Gruppe. Je vernetzter der Film ist, umso mehr CC-Bindungsbrüche sind notwendig, um endständige Gruppen aus dem Netzwerk „herauszupräparieren“.

Das Modell zum synergistischen Wachstum geht von vollständiger Vernetzung aus und erlaubt erst gar nicht das weitere Wachstum auf unvernetzten Trihydrid-Gruppen. Die Bayes'sche Datenanalyse in Abb. 5.4 weist auf diesen Mangel des Modells hin: für kleinere Flussverhältnisse $j_{\text{H}} : j_{\text{C}}$ verschiebt sich die Posteriorverteilung von $p_{\text{abs,H}}$ zu größeren Werten, denn die für Filmwachstum aktivierbare Fläche wird mit der Bedeckung Θ_{H} vom Modell zu klein eingestuft.

Ergebnis 4: die Parameterwerte sind abhängig vom Einfallswinkel der Teilchen

Der Parameter $p_{\text{abs,C}}$ für Abstraktion von gebundenem Wasserstoff durch CH_3 hängt stark vom Einfallswinkel ab. Dies ergaben Experimente zur CH_3 -Adsorption: für 45° Einfallswinkel wurde von Schwarz-Selinger [2000] eine Adsorptionsrate von $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bei einem Methylyangebot von $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. $\cos(45) \sim 2,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ beobachtet. Die in Kapitel 3 besprochenen Adsorptionsexperimente erfolgten unter senkrechtem Teilcheneinfall und ergaben bei Raumtemperatur ebenfalls Wachstumsraten von ca. $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, allerdings bei einem deutlich höherem CH_3 -Angebot von $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Im Rahmen des Modells zur CH_3 -Adsorption ist damit die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff als der ratenbestimmende Schritt winkelabhängig: für Teilcheneinfall unter 45° zur Oberfläche beträgt die auf einen vernetzten Oberflächenplatz bezogene Abstrakti-

onswahrscheinlichkeit $\langle p_{\text{abs,C}} \rangle \sim 2 \cdot 10^{-4}$, bei senkrechtem Einfall gilt $\langle p_{\text{abs,C}} \rangle \sim 2 \cdot 10^{-5}$. Weil die H-Abstraktion durch CH_3 so ineffektiv ist, liefert sie in den Experimenten zum synergistischen Wachstum mit H keinen Beitrag zur Rate der Erzeugung freier Bindungen. Die Bayes'sche Auswertung bestätigt dies. Durch diese Auswertung wurde deutlich, dass auch der Wert des Parameters $p_{\text{add,C}}$ für CH_3 -Chemisorption an einer freien Bindung vom Einfallswinkel der Teilchen abhängt. Abb. 5.6 zeigt die entsprechenden Erwartungswerte: der Chemisorptionsquerschnitt von CH_3 ist bei senkrechtem Einfallswinkel größer und hängt außerdem stärker vom Bedeckungszustand der Oberfläche ab. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in molekulardynamischen Rechnungen von Alfonso und Ulloa [1993] gefunden, in denen die Adsorption niederenergetischer CH_3 -Radikale ($E_{\text{kin}} \geq 1 \text{ eV}$) auf eine (2×2) -rekonstruierte (100)-Diamantoberfläche simuliert wurde. Bei 75%iger Wasserstoff-Terminierung der Oberfläche führten ca. 50% aller Versuche zur Chemisorption bei senkrechtem CH_3 -Einfall, unter dem Winkel 45° waren es nur ca. 10%. Erklärt wurde diese Winkelabhängigkeit durch die unterschiedliche kinetische Energie $E_{\text{kin,normal}}$ in der Bewegung senkrecht zur Oberfläche: die Chemisorptionswahrscheinlichkeit steigt mit $E_{\text{kin,normal}}$ und ist daher bei gegebener kinetischer Energie E_{kin} für senkrechten Teilcheneinfall größer.

Generell liefert die Bayes'sche Auswertung der Daten zum synergistischen Filmwachstum unterschiedliche Posteriorverteilungen, abhängig vom Einfallswinkel der Spezies. Es stellt sich die Frage, ob dieses Ergebnis der Modellierung auch direkt experimentell beobachtet werden kann. Abbildung 6.2 zeigt zeitaufgelöste Messungen der Wachstumsrate beim Hinzuschalten des Strahls an atomarem Wasserstoff zu einem bestehenden Fluss an Methylradikalen. Das Experiment wurde für zwei unterschiedliche Geometrien durchgeführt. Abb. 6.2(a) zeigt noch einmal die Messung aus Abb. 4.7, bei der ein CH_3 -Fluss von $j_{\text{C}} = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ senkrecht auf die Probe trifft und zum Zeitpunkt $t = 0$ ein H-Fluss von $j_{\text{H}} = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ unter einem Einfallswinkel von 45° hinzugeschaltet wird (Geometrie 2). Die Modellierung dieser Messung (schwarze Linie) aus Abb. 4.7 ist ebenfalls noch einmal dargestellt, allerdings ist die Modellkurve hier zusätzlich geglättet (Mittelungsintervall $\Delta t \sim 35 \text{ s}$), sodass deren Zeitauflösung genau der des experimentellen Datensatzes entspricht: die experimentelle Zeitauflösung der Messung beträgt $5,9 \text{ s}$, zudem wurden die Daten zur übersichtlicheren Darstellung in Abb. 6.2(a) gemittelt über jew. 6 Punkte. Die Modellrechnung geht von einer stufenartigen Einschaltfunktion des Wasserstoff-Flusses aus (im Gegensatz zum Methylfluss läßt sich der Wasserstoff-Fluss sehr schnell schalten). Als Modellparameter wurde der erste Satz an Erwartungswerten aus Abb. 5.4 verwendet, entsprechend der Geometrie 2. Man sieht, dass die Modellrechnung das Experiment gut beschreibt. Synergistisches Wachstum stellt sich ein, ohne dass man

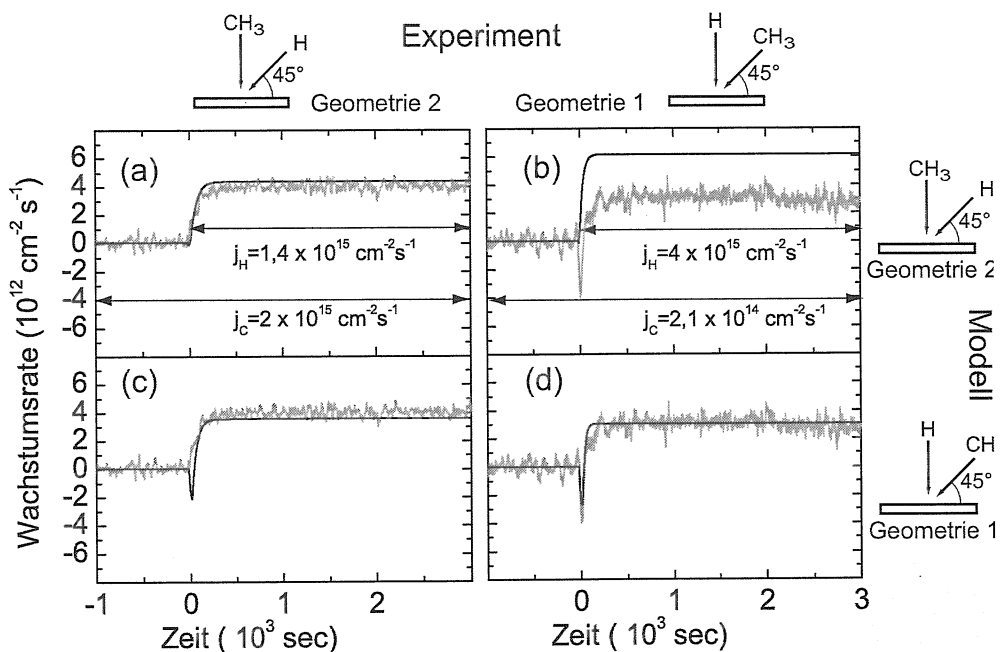


Abbildung 6.2: Beobachtete (graue Linien) und modellierte (schwarze Linien) Wachstumsdynamik beim Hinzuschalten des H-Strahls zu einem bestehenden Fluss an CH_3 . In (a) und (c) wurde das Experiment für senkrechten Einfall der CH_3 -Radikale durchgeführt mit den in (a) angegebenen Flüssen. Beim Experiment in (b), (d) trifft der Methylstrahl unter 45° auf die Oberfläche, die Flüsse sind in (b) angegeben. Die Modellkurven gelten in (a) und (b) für senkrechten, in (c) und (d) für schrägen Einfall von CH_3 .

zuvor ein anfängliches Ätzen des Films beobachten könnte.

Die Messung in Abb. 6.2(b) (dargestellt in grau) wurde von Schwarz-Selinger [2000] in der anderen Geometrie (Geometrie 1) durchgeführt: CH_3 trifft unter 45° , H dagegen senkrecht auf die Probe. Die Teilchenflüsse betragen $j_C = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \cos(45) \sim 2,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $j_H = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Der Effekt der anfänglichen Erosion wird in diesem Falle klar beobachtet. Die Daten werden wieder modelliert unter Berücksichtigung der Zeitauflösung von $\Delta t \sim 34 \text{ s}$ (experimentelle Zeitauflösung 3,38 s, Darstellung gemittelt über jew. 10 Punkte). Unter Verwendung derselben Parameter wie in Abb. 6.2(a) schlägt die Modellierung allerdings fehl (schwarze Linie): die Rechnung reproduziert *nicht* die anfängliche Erosion und überschätzt außerdem die sich einstellende Gleichgewichts-Wachstumsrate bei Weitem.

In der untereren Hälfte der Abbildung ist die Modellrechnung für beide Experimente noch einmal durchgeführt (jew. schwarze Linie), und zwar unter Verwendung des Satzes an Parameter-Erwartungswerten für Geometrie 1, entnommen aus Abb. 5.1. Man sieht,

dass die Rechnung in Abb. 6.2(c) fälschlicherweise einen beobachtbaren anfänglichen Erosionseffekt vorhersagt. Dagegen ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment in Abb. 6.2(d) sehr gut, und zwar sowohl in Bezug auf die anfängliche Erosion, als auch hinsichtlich der Gleichgewichts-Wachstumsrate!

Man kann folgendermaßen zusammenfassen: die beiden gezeigten Experimente unterscheiden sich durch (i) die verwendeten Teilchenflüsse und (ii) die Geometrie. Die Beobachtungen sind qualitativ und quantitativ verschieden, nämlich im Bezug auf die Beobachtbarkeit des Erosionseffekts und die Gleichgewichts-Wachstumsrate. Die Modellierung zeigt: diese Unterschiede sind nicht allein durch die unterschiedlichen Teilchenflüsse begründet, sondern hauptsächlich eine Konsequenz der unterschiedlichen Einfallswinkel der Teilchen. Man beachte, dass die Daten sowohl in Abb. 6.2(a),(c) als auch in Abb. 6.2(b),(d) *nicht* zur Schätzung der Parameter herangezogen wurden! Es wurden überhaupt keine Experimente ausgewertet, bei denen der H-Fluss geschaltet wurde.

Zur besseren Übersicht sind die eben diskutierten Erwartungswerte der Modellparameter in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten sind umgerechnet auf Reaktionsquerschnitte entsprechend der Fläche eines Oberflächenplatzes von $\sim 7,4 \text{ \AA}^2$. Soweit experimentelle oder theoretische Vergleichswerte aus der Literatur bekannt sind, sind diese in den letzten beiden Spalten angegeben.

6.3 Vorschläge für weiterführende Experimente

Als Resultat der Bayes'schen Datenauswertung wurden Posteriorverteilungen für die mikroskopischen Parameter des Modells zum synergistischen Wachstum mit CH_3 und H angegeben. Das Ziel weiterführender Experimente muss es sein, die Breite der Verteilungen zu verringern. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn die im letzten Kapitel angesprochenen, vom Modell noch nicht erfassten Effekte genauer untersucht und quantifiziert werden sollen. Für die Breite der Posteriorverteilungen gibt es zwei Einflussfaktoren:

(i) bestimmte Parameter haben einen nur schwachen Einfluss auf die Wachstumsrate, d.h. die entsprechende Posteriorverteilung ist für ein bestimmtes Experiment *physikalisch bedingt* flach. In diesem Falle kann eine geeignete Experimentführung wichtig sein: z.B. tritt je nach Flussverhältnissen der eine oder andere Elementarprozess als der ratenbestimmende in den Vordergrund und erlaubt so die genaue Schätzung des entsprechenden Reaktionsquerschnitts. Die Analyse zeigte zudem, dass zeitaufgelöste Messungen bei Schaltvorgängen viel informativer sind als die Messung von Gleichgewichts-Wachstumsraten allein. Hierbei ist es wichtig, dass die Einschaltfunktion der Teilchenstrahlen gut bekannt ist. Mit dem

Parameter	Einfallswinkel		Literaturwerte	
	0°	45°	Experiment	Theorie
$\sigma_{\text{add,C}}$	9,9 Å ² ($\Theta_{\text{H3}} = 56\%$) ↓ 15 Å ² ($\Theta_{\text{H3}} = 44\%$)			0,2 Å ² ($\Theta_{\text{H3}} = 30\%$) ↑(a) 11 Å ² ($\Theta_{\text{H3}} = 0\%$)
		8,4 Å ²		
$\sigma_{\text{abs,C}}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$ Å ²			
		$1,6 \cdot 10^{-3}$ Å ² (b)		
$\sigma_{\text{add,H}}$	1,6 Å ²		1,3 Å ² (c)	
		1,2 – 1,8 Å ²		
$\sigma_{\text{abs,H}}$	0,06 Å ²		0,05 Å ² (c)	
		0,06 – 0,07 Å ²		
$\frac{\sigma_{\text{erosH3}}}{\sigma_{\text{abs,H}}}$	1,3		5(d)	
		4,8 – 9,5		
σ_{elim}	0,05 Å ²			
		0,04 Å ²		

Tabelle 6.1: Übersicht: Erwartungswerte der Modellparameter und Vergleich mit Literaturwerten aus experimentellen und theoretischen Arbeiten. (a): [TRÄSKELIN et al. 2002]; (b): [SCHWARZ-SELINGER 2000]; (c): [KÜPPERS 1995]; (d): [LOH et al. 1997] [FOORD et al. 1998]. Diskussion siehe Text.

vorhandenen experimentellen Aufbau konnte aber nur erfasst werden, ab welchem Zeitpunkt der Methylfluss seinen Sollwert erreicht hatte und nur bei den vier ausgewerteten Messungen war diese Einregelzeit hinreichend kurz. Die Bestimmung der Einschaltfunktion durch zeitaufgelöste Messung der Radikalen-Flussdichte wäre nur durch *line of sight*-Massenspektrometrie möglich und ist deshalb nicht praktikabel. Man beachte, dass sich das Einschaltverhalten der Methylquelle im Lauf der Zeit ändert, sodass es nicht genügt, entsprechende Messungen an einer separaten Massenspektrometrie-Apparatur durchzuführen. Ziel muss es daher sein, eine Einschaltfunktion zu erzeugen, die in guter Näherung als stufenartig betrachtet werden kann. Dies erfordert jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand:

Empfehlenswert wäre eine Integration der Teilchenquellen in separate, jeweils differentiell gepumpte Kammern mit einer Austrittsblende für die Teilchenstrahlen, die über einen schnellen Shutter-Mechanismus verschlossen bzw. geöffnet werden kann. Damit könnte der

Gasfluss durch die Quellen in ein Fließgleichgewicht gebracht werden noch bevor der Shutter geöffnet wird. Mit einer derartigen Anordnung könnte nicht nur eine annähernd stufenartige Einschaltfunktion erreicht werden, sondern auch ein Übersprechen der Quellen verhindert werden: die von der CH_3 -Quelle emittierten Spezies können an der heißen H-Quelle zu atomarem Wasserstoff dissoziieren (siehe Abschn. 3.1.4). Vermeidet man diesen H-Restfluss durch Kapselung der Quellen, so könnte man auch die mit dem Schalten des H-Flusses verbundene Wachstumodynamik auswerten: bei konstantem CH_3 -Angebot definiert die anfängliche Erosion beim Einschalten des H-Flusses den Parameter p_{erosH_3} , das rasche Abklingen der Wachstumsrate nach dem Ausschalten des H-Flusses würde eine direkte Bestimmung von $p_{\text{abs,C}}$ erlauben.

(ii) die Verteilungen der experimentellen Fehler sind breit. Der wesentliche experimentelle Fehlerbeitrag ergibt sich durch die CH_3 -Flussdichte, die mit der vorhandenen Anordnung nicht *in situ* gemessen werden kann. Die eben beschriebene apparative Erweiterung erlaubt aber möglicherweise eine zumindest relative Messung der CH_3 -Flussdichte: in einem Experiment, in dem bei laufendem H-Fluss der CH_3 -Strahl zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet wird, ändert sich die Wachstumsrate von $\Gamma(t < 0) = -n_0 k_{\text{eros}} \Theta_{\text{db}}$ auf $\Gamma(t = 0) = -n_0 k_{\text{eros}} \Theta_{\text{db}} + j_{\text{C}} \sigma_{\text{add,C}} \Theta_{\text{db}}$. Wie bereits in Abschn. 4.3.3 erläutert, ist dieser anfängliche Sprung in der Wachstumsrate aber nur dann voll ausgeprägt, wenn die Einschaltfunktion auch wirklich stufenartig ist. Realisiert man dies durch die eben beschriebene Anordnung, dann erlaubt die zeitaufgelöste Messung der Wachstumsrate eine Bestimmung von $j_{\text{C}} \sigma_{\text{add,C}} \Theta_{\text{db}}$. Die Aktivierung Θ_{db} ist bei einem hinreichend großem H-Fluss unabhängig von selbigem, d.h. die Ungenauigkeit in j_{H} überträgt sich nicht auf die Messung von j_{C} . Bezüglich der erforderlichen Zeitauflösung sei auf Abschn. 4.3.3 verwiesen. Alternativ wäre auch eine nicht zeitaufgelöste Messung denkbar: man bietet einer möglichst stark aktivierten Oberfläche eine Fluenz $\Phi = j_{\text{C}} \Delta t$ an CH_3 -Radikalen an, indem man den Shutter zur CH_3 -Quelle für eine kurze, definierte(!) Zeit Δt öffnet. Durch ellipsometrische Messung der Schichtdicke vor und nach dem CH_3 -Angebot erhält man die adsorbierte Menge an CH_3 und damit ein Maß für die Fluenz $\Phi = j_{\text{C}} \Delta t$, d.h. letztlich für die Flussdichte j_{C} an CH_3 -Radikalen. Für die ellipsometrische Messung ist dabei keine hohe Zeitauflösung erforderlich, d.h. die Messung kann über einen längeren Zeitraum gemittelt werden. Voraussetzung ist allerdings eine hinreichend große Aktivierung Θ_{db} der Oberfläche, d.h. eine Aktivierung durch atomaren Wasserstoff ($\Theta_{\text{db}} \sim 5\%$) reicht nicht aus. Eine stärkere Aktivierung erreicht man z.B. durch Beschuss mit Edelgas-Ionen. Bei dieser Methode wäre jedoch per Infrarotspektroskopie abzuklären, ob auf einer stark aktivierten Oberfläche CH_3 auch dissoziativ chemisorbiert, d.h. ob ein auftreffendes CH_3 womöglich mehr als eine freie Bindung verbraucht.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der Wechselwirkung von Methylradikalen und Wasserstoffatomen mit der Oberfläche eines amorphen Kohlenwasserstoff-Films. Hierzu wurden quantifizierte Quellen zur Erzeugung speziesreiner Radikalteilchenstrahlen verwendet.

Zunächst wurde die Wechselwirkung von CH_3 mit der Oberfläche des $\alpha\text{-C:H}$ Films in Abhängigkeit von der Proben temperatur untersucht. Bei senkrechtem Teilcheneinfall liegt der effektive Haftkoeffizient (definiert als Zahl adsorbierter/emittierter Kohlenstoffatome pro einfallendem CH_3) im gesamten untersuchten Temperaturbereich (320 K - 750 K) in der Größenordnung 10^{-5} . Ein überraschender Befund war der, dass der Haftkoeffizient für Temperaturen zwischen 570 K und 650 K negativ ist, d.h. der Film wird durch Methylradikale erodiert. Außerhalb dieses Erosionsregimes führt das Angebot an CH_3 zu Schichtwachstum: bei niedrigen Temperaturen entsteht ein polymerartiges Adsorbat, bei sehr hohen Temperaturen wächst ein Film mit graphitartigem Charakter. In Isotopenaustausch-Experimenten gelang es, diese zunächst aus der Ellipsometrie abgeleiteten Aussagen bezüglich der Filmstruktur durch Infrarotspektroskopie zu bestätigen.

Es wurde ein Modell entwickelt, welches für CH_3 -Radikale Elementarmechanismen postuliert, die analog zu den Elementarreaktionen des atomaren Wasserstoffs sind. Das Modell beschreibt die beobachtete temperaturabhängige Wachstumsrate sehr gut und erklärt die Beobachtung der ebenfalls temperaturabhängigen Filmstruktur. In Verbindung mit dem postulierten Modell haben diese Experimente wichtige Konsequenzen für das Verständnis der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate bei der Filmdeposition mit Kohlenwasserstoffplasmen: weder die Elementarreaktionen des CH_3 -Radikals noch die des atomaren Wasserstoffs sind im untersuchten Bereich temperaturabhängig. Thermisch aktiviert ist hingegen die Relaxation einer freien Bindung durch Abspaltung einer benachbarten C_xH_y -Gruppe von der Oberfläche des Films. Die Existenz eines Temperaturbereichs, in dem CH_3 nicht deponiert wird, sondern zur Erosion führt, ist für das Problem der Kohlenstoff-Redeposition in Fusionsexperimenten mit magnetischem Einschluss von besonderer Bedeutung. Das Modell erlaubt eine Extrapolation auf größere Teilchenflüsse,

wie sie für einen solchen Reaktor zu erwarten sind.

Die Wachstumsrate beim synergistischen Zusammenwirken von CH_3 -Radikalen und atomarem Wasserstoff wurde in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Flussdichte untersucht. Aufbauend auf einem existierenden Modell wurde ein verbessertes Modell entwickelt, welches den Einbau von CH_3 in das Netzwerk als einen *zweistufigen* Prozess beschreibt: in einem ersten Schritt chemisorbiert CH_3 , die entstehende Trihydrid-Gruppe wird in einem zweiten Schritt durch einfallenden atomaren Wasserstoff entweder wieder von der Oberfläche entfernt, oder aber vernetzt unter Eliminierung von überschüssigem Wasserstoff. Im Gegensatz zum einfachen Modell erlaubt das erweiterte Modell eine sehr gute Beschreibung der H-Flussabhängigkeit und kann die Stöchiometrie des wachsenden Films qualitativ erklären. Zudem liefert es überhaupt erst eine Erklärung für die Wachstumsdynamik, die beim Ein- und Ausschalten des CH_3 - oder auch H-Strahls in zeitaufgelösten Messungen beobachtet wurde. Mit Infrarotspektroskopie konnte direkt die Hypothese bestätigt werden, dass die Oberfläche im dynamischen Gleichgewicht zum Teil mit Trihydrid-Gruppen bedeckt ist, die die Reaktivität der Oberfläche herabsetzen. Ebenso konnte der postulierte Mechanismus der Vernetzung dieser Trihydrid-Gruppen durch H direkt nachgewiesen werden.

Die experimentellen Daten wurden auf Basis der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie eingehend analysiert. Dazu wurde ein Algorithmus entwickelt, durch den die Werte der mikroskopischen Parameter des Modells geschätzt werden können. Die Methode erlaubt es, formfreie Posteriorverteilungen der Modellparameter anzugeben. Wichtiger Bestandteil dieser Analyse ist die Einbeziehung von etwaigem Vorwissen in Form von Priorverteilungen. Mit diesem Formalismus ist es möglich, die experimentellen Fehler nicht nur der Messung, sondern auch der beiden Teilchen-Flussdichten als Eingangsgrößen konsistent in die Analyse mit einzubeziehen, d.h. experimentelle Unsicherheiten auf die geschätzten Verteilungen der Parameterwerte abzubilden. Die Anwendung auf die Daten – und zwar für die einzelnen Datensätze getrennt – führte zu der Erkenntnis, dass die Modellparameter, d.h. die Reaktionsquerschnitte nicht exakt konstant sind, sondern z.T. sowohl vom Einfallswinkel der Teilchen als auch vom Bedeckungszustand der Oberfläche abhängen. Ein sehr ausgeprägter Effekt dieser Art ist die Abnahme des CH_3 -Chemisorptionsquerschnitts mit zunehmender Trihydrid-Bedeckung der Oberfläche. Dies wurde zurückgeführt auf sterische Abschattung freier Bindungen. Durch die Bayes'sche Datenanalyse konnten somit die mikroskopischen Parameter des Modells samt deren Unsicherheit bestimmt werden und damit sogar neue physikalische Effekte identifiziert werden.

Anhang A

Bayes'sche Datenanalyse und MCMC-Verfahren

A.1 Verteilungsfunktionen - Prinzip der maximalen Entropie

Das Bayes'sche Theorem (Gl. (5.3)) sowie die Summenregel (Gl. (5.1)) stellen Rechenregeln für Verteilungsfunktionen dar. Bevor dieser Rechenapparat angewendet werden kann, müssen jedoch erst einmal Verteilungsfunktionen gefunden werden, die den vorhandenen Wissensstand wiedergeben. Dieses Problem stellt sich unabhängig davon, welche Bedeutung die gesuchte Verteilungsfunktion im Rahmen der Bayes'schen Analyse einnimmt, sei es als *Prior*-Verteilung oder als *Likelihood*-Funktion. Gesucht sei also allgemein eine Verteilung $P(x|I)$ einer Variablen x . Der vorhandene Wissensstand I lasse sich formulieren als ein Satz von festen Randbedingungen $f_i(P(x|I)) = 0$. Unter allen möglichen Verteilungsfunktionen soll nun diejenige gefunden werden, die einerseits die Randbedingung respektiert und ansonsten möglichst uninformativ bezüglich des Wertes von x ist, d.h. möglichst objektiv gewählt ist. Ein Maß für den Informationsgehalt einer Verteilung ist die sog. *Shannon-Jaynes-Entropie* [SHANNON 1948] [SIVIA 1996]

$$S := - \int P(x) \log\left(\frac{P(x)}{m(x)}\right) dx . \quad (\text{A.1})$$

Das Maß $m(x)$ ist dabei eine Referenzverteilung, die die Invarianz dieses Integrals gegen eine Variablentransformation gewährleistet. Gesucht ist nun diejenige Verteilung $P(x|I)$ die unter Berücksichtigung der Randbedingungen (dazu gehört auch die Normierung!) die Entropie maximiert. Rechentechnisch gesehen hat man das Funktional $S - \sum_i \lambda_i f_i$ bezüglich $P(x|I)$ zu maximieren, wobei die λ_i Lagrangeparameter sind. Drei typische Fälle sollen besprochen werden [SIVIA 1996]:

- die Verteilung $P(x|I)$ soll auf $[0, \infty]$ definiert und normiert sein, d.h.

$$f_0(P(x|I)) := \int_0^\infty P(x|I) dx - 1. \quad (\text{A.2})$$

Die Variationsrechnung liefert $P(x|I) = m(x|I)$. Das heißt, $m(x|I)$ ist die uninformativste Verteilung, die sich aus der bloßen Forderung der Normiertheit ergibt. In den meisten Fällen ist das eine flache Verteilung $m(x|I) = (\int m(x'|I) dx')^{-1}$.

- die Verteilung $P(x|I)$ soll zusätzlich einen gegebenen Erwartungswert μ haben, d.h.

$$f_1(P(x|I)) := \int_0^\infty x \cdot P(x|I) dx - \mu. \quad (\text{A.3})$$

In diesem Falle erhält man mit $m(x|I) = \text{const}$ eine exponentielle Verteilung:

$$P(x|\mu) = \frac{1}{\mu} \cdot \exp -\frac{x}{\mu}. \quad (\text{A.4})$$

- Fordert man zusätzlich einen bestimmten Wert σ^2 für die Varianz (d.h. $I = (\mu, \sigma)$),

$$f_2(P(x|I)) := \int_0^\infty (x - \mu)^2 \cdot P(x|I) dx - \sigma^2, \quad (\text{A.5})$$

so resultiert nach dem MaxEnt-Kriterium eine Gaußverteilung

$$P(x|\mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp -\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}. \quad (\text{A.6})$$

In diesem Sinne ist eine Gauß-Kurve die uninformativste Art, gegebene Werte für Erwartungswert und Fehlerniveau in Form einer Verteilung zum Ausdruck zu bringen.

A.2 Likelihood und Fehlerrechnung

Ziel dieses Abschnitts ist die Berechnung der Likelihood-Funktion $P(\{d_i\}|\mathbf{p}, \{j_i^0\}, I)$ aus Gl. (5.12). Wie in Abschn. 5.1.3 beschrieben, wird die Differenz zwischen *Sollwert* j^0 und *Istwert* j der Flussdichten an CH_3 und H jeweils beschrieben durch eine Gaußverteilung. Nun ist wegen Unabhängigkeit der beiden Teilchenstrahlen $P(j_i|j_i^0, I) = P(j_C|j_C^0, I) \cdot P(j_H|j_H^0, I)$ und damit

$$P(\mathbf{j}|\mathbf{j}^0, I) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sigma_C\sigma_H} \cdot \exp\left(-\frac{(\mathbf{j} - \mathbf{j}^0)^T \mathbf{S}_j (\mathbf{j} - \mathbf{j}^0)}{2}\right) \quad (\text{A.7})$$

Die Diagonalmatrix \mathbf{S}_j beinhaltet die reziproken Varianzen σ_C^{-2} , σ_H^{-2} .

Man führe die Marginalisierung bezüglich der Teilchenflüsse \mathbf{j} zunächst nur für ein einzelnes Datum d durch:

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

$$= \int P(d|\mathbf{p}, \mathbf{j}, \mathbf{j}^0, I) \cdot P(\mathbf{j}|\mathbf{p}, \mathbf{j}^0, I) d\mathbf{j} \quad (\text{A.9})$$

$$= \int \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot \exp\left(-\frac{(d - \Gamma(\mathbf{j}))^2}{2\sigma^2}\right) \cdot P(\mathbf{j}|\mathbf{j}^0, I) d\mathbf{j} \quad (\text{A.10})$$

In abkürzender Schreibweise steht hier $\Gamma(\mathbf{j})$ statt $\Gamma(\mathbf{p}, \mathbf{j})$. Bei nicht zu breiter Verteilung der Flüsse kann man die Modellfunktion $\Gamma(\mathbf{j})$ linearisieren am Punkte $\mathbf{j} = \mathbf{j}^0$:

$$\Gamma(\mathbf{j}) \approx \Gamma(\mathbf{j}^0) + \nabla\Gamma(\mathbf{j}^0)^T \cdot \delta\mathbf{j}. \quad (\text{A.11})$$

Dabei ist

$$\nabla\Gamma(\mathbf{j})^T = \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial j_C}(\mathbf{j}), \frac{\partial\Gamma}{\partial j_H}(\mathbf{j}) \right) \quad (\text{A.12})$$

der Gradient der Modellfunktion Γ bezüglich der Teilchenflüsse. Zur Vereinfachung der Notation wird im Folgenden $\Gamma^0 := \Gamma(\mathbf{j}^0)$ und $\nabla\Gamma := \nabla\Gamma(\mathbf{j}^0)$ gesetzt. In dieser Näherung kann man die Integration über $\delta\mathbf{j} := \mathbf{j} - \mathbf{j}^0$ als (zweidimensionales) Gaußintegral analytisch ausführen. Man schreibt hierzu den Exponenten als quadratische Form in $\delta\mathbf{j}$ mit einer darstellenden (2×2) -Matrix \mathbf{Q} plus einem Rest R :

$$-\frac{1}{2\sigma^2} \{ (d - \Gamma^0 - \nabla\Gamma^T \cdot \delta\mathbf{j})^2 + \delta\mathbf{j}^T \cdot \sigma^2 \mathbf{S}_j \cdot \delta\mathbf{j} \} =: -\frac{1}{2\sigma^2} \{ (\delta\mathbf{j} - \delta\mathbf{j}^0)^T \mathbf{Q} (\delta\mathbf{j} - \delta\mathbf{j}^0) + R \}. \quad (\text{A.13})$$

Damit erhält man für das Integral [RUANAID und FITZGERALD 1996]

$$P(d|\mathbf{p}, \mathbf{j}^0, I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot \frac{1}{2\pi\sigma_C\sigma_H} \cdot \frac{2\pi\sigma^2}{\sqrt{\det\mathbf{Q}}} \cdot \exp\left(-\frac{R}{2\sigma^2}\right). \quad (\text{A.14})$$

Ein Vergleich der Koeffizienten liefert:

$$\mathbf{Q} = \nabla\Gamma \cdot \nabla\Gamma^T + \sigma^2 \mathbf{S}_j \quad (\text{A.15})$$

$$\delta\mathbf{j}^0 = (d - \Gamma^0) \cdot (\mathbf{Q}^{-1})^T \cdot \nabla\Gamma \quad (\text{A.16})$$

$$R = (d - \Gamma^0)^2 \{ 1 - \nabla\Gamma^T \cdot (\mathbf{Q}^{-1})^T \cdot \nabla\Gamma \}. \quad (\text{A.17})$$

Die symmetrische (2×2) -Matrix \mathbf{Q} mit den partiellen Ableitungen nach den Teilchenflüssen

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial j_C} \right)^2 + \frac{\sigma^2}{\sigma_C^2} & \frac{\partial\Gamma}{\partial j_C} \cdot \frac{\partial\Gamma}{\partial j_H} \\ \frac{\partial\Gamma}{\partial j_H} \cdot \frac{\partial\Gamma}{\partial j_C} & \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial j_H} \right)^2 + \frac{\sigma^2}{\sigma_H^2} \end{pmatrix},$$

$$\det \mathbf{Q} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_C} \right)^2 \cdot \frac{\sigma^2}{\sigma_H^2} + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_H} \right)^2 \cdot \frac{\sigma^2}{\sigma_C^2} + \frac{\sigma^4}{\sigma_C^2 \sigma_H^2}, \quad (\text{A.18})$$

lässt sich leicht invertieren und damit R errechnen:

$$R = (d - \Gamma^0)^2 \left\{ 1 - \frac{\frac{\partial \Gamma}{\partial j_C} \cdot \left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_H} \right)^2 + \frac{\sigma^2}{\sigma_H^2} \right) \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial j_C} - \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_H} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial j_C} \right) \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial j_H}}{\det \mathbf{Q}} \right. \\ \left. - \frac{\frac{\partial \Gamma}{\partial j_H} \cdot \left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_C} \right)^2 + \frac{\sigma^2}{\sigma_C^2} \right) \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial j_H} - \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_H} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial j_C} \right) \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial j_C}}{\det \mathbf{Q}} \right\} \quad (\text{A.19})$$

$$= (d - \Gamma^0)^2 \left\{ 1 - \frac{\frac{\sigma^2}{\sigma_H^2} \cdot \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_C} \right)^2 + \frac{\sigma^2}{\sigma_C^2} \cdot \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_H} \right)^2}{\det \mathbf{Q}} \right\}. \quad (\text{A.20})$$

Für die *Likelihood*-Funktion erhält man somit

$$P(d|\mathbf{p}, \mathbf{j}^0, I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{eff}}} \cdot \exp\left(-\frac{(d - \Gamma^0)^2}{2\sigma_{\text{eff}}^2}\right) \quad (\text{A.21})$$

$$\text{mit } \sigma_{\text{eff}}^2 := \sigma^2 + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_C} \right)^2 \cdot \sigma_C^2 + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial j_H} \right)^2 \cdot \sigma_H^2. \quad (\text{A.22})$$

Im Rahmen der Bayes'schen Theorie ergibt sich also das aus der Statistik wohlbekannte Fehlerfortpflanzungsgesetz für $\Gamma(\mathbf{j})$ als Funktion zweier „Zufallsgrößen“ j_C, j_H . Die Herleitung macht deutlich, dass dies das Resultat einer Marginalisierung der linearisierten Funktion $\Gamma(\mathbf{j})$ bezüglich der Variablen \mathbf{j} ist. In der Sprache von Bayes sind die Flüsse keine Zufallsvariablen, sondern Parameter, deren gaußförmige Priorverteilung durch das Argument maximaler Entropie begründet ist. Es sei außerdem darauf hingewiesen, dass die herkömmliche Fehlerabschätzung darin besteht, zunächst einen optimalen Wert für die Parameter zu finden und anschließend einen „Fehlerbalken“ gemäß dem Gauß'schen Gesetz der Fehlerfortpflanzung anzugeben, d.h. die partiellen Ableitungen nach den „Zufallsvariablen“ werden nur an einer Stelle ausgewertet. Im Gegensatz dazu bietet der Bayes'sche Formalismus eine Möglichkeit der *globalen* Fehlerbehandlung: die Fehlerverteilung der Eingangsgrößen ist fester Bestandteil der Likelihood und bestimmt deren Form!

Die Gleichung (A.21) beschreibt, wie sich der Fehler in den Teilchenflüssen auf die zu verwendende Likelihoodfunktion auswirkt. Diese Überlegung soll nun übertragen werden auf einen ganzen Satz $\{d_i\}$ an N Datenpunkten. Hierbei spielt die (Un-) Abhängigkeit der Eingangsgrößen $\{j_i\}$ eine wichtige Rolle: es ist zu unterscheiden, ob es sich bei

einem Datensatz um fehlerbehaftete Realisierungen von ein- und demselben Flussvektor \mathbf{j} handelt, oder ob auch die Flüsse \mathbf{j}_i untereinander unabhängig sind.

Fall (A):

Betrachtet man den Fall paarweise unabhängiger Flüsse \mathbf{j}_i , so verallgemeinert sich Gl. (A.10) zu

$$\begin{aligned} P(\{d_i\}|\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) &= \int \prod_{i=1}^N P(d_i|\mathbf{p}, \mathbf{j}_i, \mathbf{j}_i^0, I) \cdot \prod_{i=1}^N P(\mathbf{j}_i|\mathbf{j}_i^0, I) d\mathbf{j}_i \\ &= \int \prod_{i=1}^N \{P(d_i|\mathbf{p}, \mathbf{j}_i, \mathbf{j}_i^0, I) \cdot P(\mathbf{j}_i|\mathbf{j}_i^0, I)\} d\mathbf{j}_i \\ P(\{d_i\}|\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) &= \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\text{eff}i}^2}} \exp\left(-\frac{(d_i - \Gamma_i^0)^2}{2\sigma_{\text{eff}i}^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

$$\text{mit } \sigma_{\text{eff}i}^2 = \sigma_i^2 + \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial j_C}\right)_i^2 \cdot \sigma_{C_i}^2 + \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial j_H}\right)_i^2 \cdot \sigma_{H_i}^2. \quad (\text{A.24})$$

Fall (B):

Fasst man im Datensatz $\{d_i\}$ hingegen N Messwerte zusammen, die bei einem einzigen Wert für \mathbf{j} aufgenommen wurden, so ist diese Korrelation als *Prior*-Information einzubringen:

$$P(\mathbf{j}_1|\mathbf{j}_1^0, I) = \frac{1}{2\pi\sigma_C\sigma_H} \cdot \exp\left(-\frac{(\mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_{0,1})^T \mathbf{S}_{j1} (\mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_{0,1})}{2}\right) \quad (\text{A.25})$$

$$P(\mathbf{j}_i|\mathbf{j}_i^0, I) = \delta(\mathbf{j}_i - \mathbf{j}_1) \quad (i \neq 1). \quad (\text{A.26})$$

Hierin ist $\delta(\mathbf{j})$ die Dirac'sche Deltafunktion. Verallgemeinernd betrachte man den Fall, dass die Wachstumsrate Γ außer vom Flussvektor \mathbf{j} noch von einer anderen Variable abhängt, z.B. der Zeit. Der Index i soll daher den Flussvektor als auch diesen zusätzlichen Parameter beinhalten. Es sei $\{d_i\}$ eine Realisierung von $\{\Gamma_i\}$, wobei der Fluss im Sinne der obigen *Prioren* konstant bleibe, d.h. unabhängig vom Index i sei. Die Integration über die Flusspaare $\mathbf{j}_{i \neq 1}$ ist trivial:

$$\begin{aligned} P(\{d_i\}|\mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) &= \int \prod_{i=1}^N P(d_i|\mathbf{p}, \mathbf{j}_i, I) \cdot \prod_i P(\mathbf{j}_i|\mathbf{j}_i^0, I) d\mathbf{j}_i \\ &= \int \left\{ \prod_{i=1}^N P(d_i|\mathbf{p}, \mathbf{j}_1, I) \right\} \cdot P(\mathbf{j}_1|\mathbf{j}_1^0, I) d\mathbf{j}_1 \\ &= \left\{ \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i}} \right\} \cdot \int \exp\left(-\sum_i \frac{(d_i - \Gamma_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) P(\mathbf{j}_1|\mathbf{j}_1^0, I) d\mathbf{j}_1 \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

$$= \left\{ \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \right\} \cdot \int \exp \left(-\frac{\| \{d'_i - \Gamma'_i\} \|^2}{2} \right) P(\mathbf{j}_1 | \mathbf{j}_1^0, I) d\mathbf{j}_1 \quad (\text{A.28})$$

Um die Schreibweise zu vereinfachen, wurden die Standardabweichungen σ_i der Messfehler in die Daten bzw. in die Modellfunktion mit aufgenommen

$$d'_i := d_i / \sigma_i, \quad \Gamma'_i := \Gamma_i / \sigma_i. \quad (\text{A.29})$$

Die Summation im Exponenten schreibt sich dann als Normquadrat im \mathcal{R}^N des so skalierten Vektors $\{d'_i - \Gamma'_i\}$. Man entwickelt wieder bis zur ersten Ordnung:

$$\{\Gamma'_i\} \approx \{\Gamma'^0_i\} + \{\nabla\Gamma'^T_i\} \cdot \delta\mathbf{j}. \quad (\text{A.30})$$

Mit Gl. (A.25) gestaltet sich die Umformung des Exponenten in Gl. (A.28) analog zum Fall der Einzelmessung in Gl.(A.13), wenn man die Größen d , Γ^0 und $\nabla\Gamma^T$ durch die N -komponentigen Vektoren $\{d'_i\}$, $\{\Gamma'^0_i\}$ bzw. die $(N \times 2)$ -Matrix $\{\nabla\Gamma'^T_i\}$ ersetzt. Aus dem zu Gl.(A.13) analogen Koeffizientenvergleich erhält man für die (2×2) -Matrix \mathbf{Q} :

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \|\{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{C_i}}\}\|^2 + \frac{1}{\sigma_C^2} & \{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{C_i}}\}^T \{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{H_i}}\} \\ \{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{H_i}}\}^T \{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{C_i}}\} & \|\{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{H_i}}\}\|^2 + \frac{1}{\sigma_H^2} \end{pmatrix}$$

$$\det\mathbf{Q} = \left(\|\{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{C_i}}\}\|^2 + \frac{1}{\sigma_C^2} \right) \left(\|\{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{H_i}}\}\|^2 + \frac{1}{\sigma_H^2} \right) - \left(\{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{C_i}}\}^T \{\frac{\partial\Gamma'}{\partial j_{H_i}}\} \right)^2 \quad (\text{A.31})$$

Analog zu Gl.(A.16) und Gl.(A.17) bestimmt man die Koeffizienten $\delta\mathbf{j}^0$ (Zweiervektor) und R (Skalar):

$$\delta\mathbf{j}^0 = \mathbf{Q}^{-1} \{\nabla\Gamma'^T_i\}^T \{d'_i - \Gamma'^0_i\} \quad (\text{A.32})$$

$$R = \|\{d'_i - \Gamma'^0_i\}\|^2 - \{d'_i - \Gamma'^0_i\}^T \{\nabla\Gamma'^T_i\} \mathbf{Q}^{-1} \{\nabla\Gamma'^T_i\}^T \{d'_i - \Gamma'^0_i\} \quad (\text{A.33})$$

Hierin ist $\{\nabla\Gamma'^T_i\}^T$ eine $(2 \times N)$ -Matrix mit den Gradienten $\nabla\Gamma'_i$ als Spalten. Dies kann nun verwendet werden, um die Marginalisierung über \mathbf{j}_1 auszuführen:

$$P(\{d_i\} | \mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\} | I) = \left\{ \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \right\} \cdot \frac{1}{2\pi\sigma_C\sigma_H} \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{\det\mathbf{Q}}} \cdot \exp \left(-\frac{R}{2} \right). \quad (\text{A.34})$$

Die Bedeutung dieses Resultats erschließt sich, wenn man einen (in der Praxis häufig auftretenden) Spezialfall betrachtet: sei Γ der Erwartungswert für die Wachstumsrate und $\{d_i\}$ eine N -fache Realisierung, d.h. die N -fache Wiederholung einer Messung *ohne Variation irgendeiner Eingangsgröße*. Damit sind die Komponenten der Vektoren $\{\Gamma^0_i\}$, $\{\frac{\partial\Gamma}{\partial j_{C_i}}\}$,

$\{\frac{\partial \Gamma}{\partial j_{\text{H},i}}\}$, $\{\sigma_i\}$, $\{\sigma_{\text{C}}\}$, $\{\sigma_{\text{H}}\}$ identisch. Der Index i kann also weggelassen werden. Für diesen Spezialfall ist

$$\det \mathbf{Q} = \frac{1}{\sigma_{\text{C}}^2 \sigma_{\text{H}}^2} \left(N \left(\frac{\partial \Gamma'}{\partial j_{\text{C}}} \right)^2 \sigma_{\text{C}}^2 + N \left(\frac{\partial \Gamma'}{\partial j_{\text{H}}} \right)^2 \sigma_{\text{H}}^2 + 1 \right), \quad (\text{A.35})$$

und für R erhält man

$$R = \frac{\| \{d_i - \Gamma^0\} \|^2}{\sigma^2} - \frac{\frac{\partial \Gamma}{\partial j_{\text{C}}}^2 \sigma_{\text{C}}^2 + \frac{\partial \Gamma}{\partial j_{\text{H}}}^2 \sigma_{\text{H}}^2}{N \frac{\partial \Gamma}{\partial j_{\text{C}}}^2 \sigma_{\text{C}}^2 + N \frac{\partial \Gamma}{\partial j_{\text{H}}}^2 \sigma_{\text{H}}^2 + \sigma^2} \cdot \left(\frac{\sum_i (d_i - \Gamma^0)}{\sigma} \right)^2. \quad (\text{A.36})$$

Typischerweise wiederholt man ein- und diesselbe Messung deshalb, weil man den Erwartungswert Γ „genauer eingrenzen“ will durch Angabe des Mittelwerts \bar{d} aus allen Messpunkten. Durch Übergang zu Mittelwerten \bar{d} und \bar{d}^2 erhält man für die Likelihood die folgende Form:

$$P(\{d_i\} | \mathbf{p}, \{\mathbf{j}_i^0\}, I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^N \sigma^{N-1}} \cdot \frac{1}{\sigma_{\text{eff}} \sqrt{N}} \cdot \exp \left(-\frac{N(\bar{d}^2 - \bar{d}^2)}{2\sigma^2} \right) \cdot \exp \left(-\frac{(\bar{d} - \Gamma^0)^2}{2\sigma_{\text{eff}}^2} \right) \quad (\text{A.37})$$

$$\sigma_{\text{eff}} := \frac{\sigma^2}{N} + \sigma_{\text{C}}^2 \frac{\partial \Gamma}{\partial j_{\text{C}}}^2 + \sigma_{\text{H}}^2 \frac{\partial \Gamma}{\partial j_{\text{H}}}^2. \quad (\text{A.38})$$

Im Sinne der Bayes'schen Parameterschätzung ist dies nun bei gegebenen Daten als Funktion der Parameter, bzw. als Funktion von Γ^0 zu betrachten. Die Verteilung von Γ^0 ist symmetrisch zum Mittelwert der Daten \bar{d} und wird dort maximal, d.h. der Mittelwert der Daten ist der beste Schätzer für den Erwartungswert Γ^0 . Die Breite der Verteilung wird aber mit wachsendem N nicht beliebig schmal sondern strebt einem konstanten Wert zu. Die Unabhängigkeit der Einzelmessungen im Bezug auf die Datenerfassung (die Messfehler) bewirkt, dass der Einfluss des Messfehlers entsprechend dem Term σ/N abnimmt. Das gilt *nicht* für die durch die Eingangsgrößen (Teilchenflüsse) gegebenen Beiträge zu σ_{eff} : deren Einfluss auf die Einzelmessungen wurde hier über die Messreihe hinweg nicht als unabhängig, sondern konstant betrachtet. Das bedeutet einen *systematischen* Fehler, der eine feste, von N unabhängige Grenze bezüglich der Genauigkeit darstellt, mit der der Erwartungswert Γ aus der Messung geschätzt werden kann. Im Kontext der Bayes'schen Datenanalyse gilt diese Genauigkeitsbeschränkung für die Schätzung der in Γ enthaltenen Parameter.

Das ist insbesondere wichtig, wenn mehrere voneinander unabhängige Datensätze $\{d_i\}_k$ zur Parameterschätzung herangezogen werden sollen. Die kombinierte Likelihood schreibt sich in diesem Falle als:

$$P(\{\{d_i\}_k\}|\mathbf{p}, \{\{j_i^0\}_k\}, I) = \prod_k P(\{d_i\}_k|\mathbf{p}, \{j_i^0\}, I). \quad (\text{A.39})$$

Im Sinne der vorangegangenen Ausführungen ist nun für jeden Datensatz k über die Flüsse $\{j_i\}$ ($i = 1..N_k$) zu marginalisieren. Wie eben dargelegt, entscheidet die Frage der Unabhängigkeit bzw. Korreliertheit der Eingangsgrößen darüber, ob die k -te Verteilung $P(\{d_i\}_k|\mathbf{p}, \{j_i^0\}_k, I)$ mit wachsendem N_k immer schmaler wird oder eine konstante Breite annimmt. Die Lage der Verteilung $P(\{d_i\}_k|\mathbf{p}, \{j_i^0\}_k, I)$ ist davon nicht betroffen, aber: die Breite der k -ten Verteilung bestimmt die Mächtigkeit des Datensatzes k im Bezug auf alle übrigen Datensätze und damit sehr wohl die Lage der Gesamtverteilung $P(\{\{d_i\}_k\}|\mathbf{p}, \{\{j_i^0\}_k\}, I)$.

A.3 MCMC-Methode: Monte Carlo Markov Chain

Zur Auswertung hochdimensionaler Integrale der Form

$$I = \int f(\mathbf{p})\rho(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (\text{A.40})$$

wird häufig die sog. *Monte Carlo*-Methode eingesetzt. Dabei wird der mit der Verteilung $\rho(\mathbf{p})$ gewichtete Integrand $f(\mathbf{p})$ nicht an allen Punkten des diskretisierten Definitionsbereichs von \mathbf{p} ausgewertet. Stattdessen wird eine repräsentative Stichprobe $\{\mathbf{p}_j\}$ ($j = 1..N$) vom Umfang N gebildet und das Integral approximiert durch den Stichprobenmittelwert

$$I \sim \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(\mathbf{p}_j). \quad (\text{A.41})$$

„Repräsentativ“ heißt die Stichprobe dann, wenn die Häufigkeit für das Auftreten eines bestimmten Wertes \mathbf{p} gerade durch $\rho(\mathbf{p})$ gegeben ist. In diesem Kontext nennt man die Verteilung $\rho(\mathbf{p})$ auch *sampling Dichte*. Die eigentliche Aufgabe besteht also darin, eine Zufallsfolge $\{\mathbf{p}_j\}$ mit gegebener Verteilung $\rho(\cdot)$ zu erzeugen.

Man berechnet hierzu eine Zahlenfolge, bei der die Wahrscheinlichkeit für die Wahl des $(j+1)$ -ten Gliedes vom Wert des j -ten Gliedes abhängt (*Markov-Kette*) in der folgenden Weise: bei gegebenem \mathbf{p}_j wird über eine Verteilung $K(\mathbf{p}'|\mathbf{p}_j)$ ein Kandidat \mathbf{p}' ausgewählt. Dieser Kandidat wird mit einer Wahrscheinlichkeit $A(\mathbf{p}'|\mathbf{p}_j)$ akzeptiert ($\mathbf{p}_{j+1} := \mathbf{p}'$), ansonsten wird $\mathbf{p}_{j+1} := \mathbf{p}_j$ gesetzt. Als stationäre Verteilung dieser Folge ergibt sich wie gewünscht $\rho(\cdot)$, wenn man für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$A(\mathbf{p}'|\mathbf{p}_j) = \min \left(1, \frac{\rho(\mathbf{p}')K(\mathbf{p}_j|\mathbf{p}')}{\rho(\mathbf{p}_j)K(\mathbf{p}'|\mathbf{p}_j)} \right) \quad (\text{A.42})$$

setzt. Man kann zeigen, dass sich mit dieser Wahl ein detailliertes Gleichgewicht einstellt, d.h. die Übergangsrate zwischen zwei beliebig herausgegriffenen Werten von \mathbf{p} ist in beiden Richtungen gleich groß. Die Häufigkeitsverteilung für \mathbf{p} ist damit stationär und gegeben durch $\rho(\cdot)$ [GILKS et al. 1996].

Der im Rahmen dieser Arbeit implementierte Algorithmus nimmt die Aktualisierung von \mathbf{p} komponentenweise vor. Für jede Komponente i von \mathbf{p} wird eine Vorschlagsverteilung $K_i(\cdot|\cdot)$ verwendet, die bezüglich der Argumente symmetrisch ist (*Metropolis-Algorithmus*), genauer gesagt nur von der Differenz der Argumente abhängt (*random-walk Metropolis*) [METROPOLIS et al. 1953]. Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit ist dann gemäß Gl. (A.42) nur durch das Verhältnis der sampling Dichten am momentanen und vorgeschlagenen Punkt bestimmt. Die Eigenschaft der Ergodizität hängt im Prinzip nicht von der Wahl der Vorschlagsverteilung ab, wohl aber die Zeitskala, auf der die Markov-Kette „durchmischt“. Eine dem vorliegenden Problem angepasste Verteilung ist $K_i(x|y) = S_i \cdot C(x - y)$, worin $C(x) = (1+x^2)^{-1}$ eine Cauchy-Verteilung ist und der Vorfaktor S_i (Schrittweite) so gewählt wird, dass ca 37% aller vorgeschlagenen Schritte akzeptiert werden. Da nämlich die hier betrachteten Likelihoodfunktionen bezüglich ihrer Abhängigkeit von den Schätzparametern nicht gaußförmig sind (die Modellfunktion Γ ist nämlich nicht linear in den Komponenten von \mathbf{p}), kann die sampling Dichte in Gl. (5.19) u.U. multimodal sein. Durch Verwendung der Cauchy-Verteilung werden eventuelle Nebenmaxima in endlicher Rechenzeit aufgefunden.

Literaturverzeichnis

- [ALFONSO und ULLOA 1993] D. R. ALFONSO und S. E. ULLOA. *Molecular-dynamics simulations of methyl-radical deposition on diamond (100) surfaces*. Phys. Rev. B, 48, 12235 (1993).
- [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).
- [AYDIL et al. 1995] E.S. AYDIL, Z. ZHOU, R. GOTTSCHO und Y. CHABAL. *Real time in situ monitoring of surfaces during glow discharge processing: NH₃ and H₂ plasma passivation of GaAs*. J. Vac. Sci. Technol. B, 13, 258 (1995).
- [AZZAM und BASHARA 1977] R. M. A. AZZAM und N. M. BASHARA. *Ellipsometry and polarized Light*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 0 Aufl. (1977).
- [BIENER et al. 1993a] J. BIENER, A. SCHENK, B. WINTER und J. KÜPPERS. *HREEL spectroscopy of thin ion beam deposited C:H(D) films*. J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 64/65, 331 (1993).
- [BIENER et al. 1993b] J. BIENER, U. SCHUBERT, A. SCHENK, B. WINTER, C. LUTTERLOH und J. KÜPPERS. *A surface reaction with atoms: Hydrogenation of sp- and sp²-hybridizes carbon by thermal H(D) atoms*. J. Chem. Phys., 99, 3125 (1993).
- [BIENER et al. 1993c] J. BIENER, U. SCHUBERT, A. SCHENK, B. WINTER, C. LUTTERLOH und J. KÜPPERS. *Modeling the elementary steps of low-pressure diamond deposition*. Advan. Mater., 5, 639 (1993).
- [BISCHLER und BERTEL 1993] U. BISCHLER und E. BERTEL. *Simple source of atomic hydrogen for ultrahigh vacuum applications*. J. Vac. Sci. Technol. A, 11, 458 (1993).
- [BOOTSMA und MEYER 1969] G. A. BOOTSMA und F. MEYER. *Ellipsometry in the sub-monolayer region*. Surface Science, 14, 52 (1969).
- [BORGHESI und GUIZETTI 1979] A. BORGHESI und G. GUIZETTI. *Graphite (C)* In: *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Hrsg.: E. D. PALIK, S. 449. Academic Press, San Diego (1979).
- [BRADSHAW und PRITCHARD 1969] A.M. BRADSHAW und J. PRITCHARD. *Infra-red spectra of carbon monoxide on evaporated nickel films*. Surf. Sci., 17, 372 (1969).
- [BRODSKY et al. 1977] M.H. BRODSKY, M. CARDONA und J.J. CUOMO. *Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering*. Phys. Rev. B, 16, 3556 (1977).

- [CATHERINE und COUDERC 1986] Y. CATHERINE und P. COUDERC. *Electric characteristics and growth kinetics in discharges used for plasma deposition of amorphous carbon*. Thin Solid Films, 144, 265 (1986).
- [CHABAL et al. 1989] Y. CHABAL, G. HIGASHI, K. RAGHAVACHARI und V. BURROWS. *Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology*. J. Vac. Sci. Technol A, 7, 2104 (1989).
- [CHABAL 1993] Y. CHABAL. *Infrared spectroscopy of H-terminated silicon surfaces*. Int. J. Mod. Phys. B, 7, 1031 (1993).
- [CHEN und YANG 1989] J. P. CHEN und R. T. YANG. *Chemisorption of hydrogen on different plasmas of graphite - a semi-empirical molecular orbital calculation*. Surf. Sci., 216, 481 (1989).
- [CHENG et al. 1992] C. C. CHENG, S. R. LUCAS, H. GUTLEBEN, W. J. CHOYKE und J. T. Y. JR. *Interaction of atomic hydrogen with the surface methyl group on Si(100) - removal of surface carbon*. Surf. Sci. Lett., 273, L441 (1992).
- [CLAUSING 1930] P. CLAUSING. *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*. 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).
- [DAWNKASKI et al. 1996] E. DAWNKASKI, D. SRIVASTAVA und B. GARRISON. *Growth of diamond films on a diamond {001}(2×1):H surface by time dependent Monte Carlo simulations*. J. Chem. Phys., 104, 5997 (1996).
- [DEUTSCH et al. 1988] H. DEUTSCH, H. KERSTEN, S. KLAGGE und A. RUTSCHER. *On the temperature dependence of plasma polymerization*. Contrib. Plasma Phys., 28, 149 (1988).
- [DISCHLER et al. 1983] B. DISCHLER, A. BUBENZER und P. KOIDL. *Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy*. Solid State Commun., 48 (2), 105 (1983).
- [DISCHLER 1987] B. DISCHLER (1987). *Bonding and hydrogen incorporation in a-C:H studied by infrared spectroscopy* In: *E-MRS Proceedings XVII*, Hrsg.: P. KOIDL und P. OELHAFEN, S. 189. Les Edition de Physique.
- [DOMABIL 1993] S. DOMABIL. *Massenspektrometrische Untersuchungen der Methylradikalen ausbeuten zweier verschiedener Quellen*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main (1993).
- [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 discharges*. J. Appl. Phys., 67, 6220 (1990).
- [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. YOUNG. *Tritium inventory in the ITER OFC's: predictions, uncertainties, R&D status and priority needs*. Fusion Engineering and Design, 39-40, 445 (1998).
- [FINK et al. 1984] J. FINK, T. MUELLER-HEINZERLING, J. PFLUGER, B. SCHEERER, P. KOIDL, B. BUBENZER und R. SAH. *Investigation of hydrocarbon-plasma-generated carbon films by electron-energy-loss spectroscopy*. Phys. Rev. B, 30, 4713 (1984).

- [FOORD et al. 1998] J. S. FOORD, K. P. LOH und R. B. JACKMAN. *Surface studies of the reactivity of methyl, acetylene and atomic hydrogen at CVD diamond surfaces*. Surf. Sci., 399, 1 (1998).
- [FOX und MARTIN 1940] J. FOX und A. MARTIN. *Investigations of infra-red spectra. Determination of C-H frequencies ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ in paraffins and olefins, with some observations on „polythenes“*. Proc. Roy. Soc. London A, 175, 208 (1940).
- [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).
- [GIELEN et al. 1997] J. W. A. M. GIELEN, W. M. M. KESSELS, M. C. M. VAN DE SANDEN und D. SCHRAM. *Effect of substrate conditions on the plasma beam deposition of amorphous hydrogenated carbon*. J. Appl. Phys., 82, 2643 (1997).
- [GILKS et al. 1996] W. R. GILKS, S. RICHARDSON und D. J. SPIEGELHALTER (1996) In: *Markov Chain Monte Carlo in practice*, Hrsg.: W. R. GILKS, S. RICHARDSON und D. J. SPIEGELHALTER. Chapman and Hall, London.
- [GOTTWALD 1973] B. A. GOTTWALD. *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*. Vakuum-Technik, 22, 106 (1973).
- [GREENLER 1966] R.G. GREENLER. *Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques*. J. Chem. Phys., 44, 310 (1966).
- [GRILL et al. 1987] A. GRILL, B. S. MEYERSON, V. PATEL, J. A. REIMER und M. A. PETRICH. *Inhomogeneous carbon bonding in hydrogenated amorphous carbon films*. J. Appl. Phys., 61, 2874 (1987).
- [GRILL und PATEL 1992] A. GRILL und V. PATEL. *Characterization of diamondlike carbon by infrared spectroscopy?*. Appl. Phys. Lett., 60, 2089 (1992).
- [GRILL 1999] A. GRILL. *Diamond-like carbon: state of the art*. Diamond and Rel. Mater., 8, 428 (1999).
- [GRILL 2001] A. GRILL. *Amorphous carbon based materials as the interconnect dielectric in ULSI chips*. Diamond and Rel. Mat., 10, 234 (2001).
- [GROSSE et al. 1986] P. GROSSE, B. HARBECKE, B. HEINZ, R. MEYER und M. OFFENBERG. *Infrared spectroscopy of oxide layers on technical Si wafers*. Appl. Phys. A, 39, 257 (1986).
- [HALL 1966] A. C. HALL. J. Phys. Chem., 70, 1702 (1966).
- [HARBECKE 1986] B. HARBECKE. *Coherent and incoherent reflection and transmission of multi-layer structures*. Appl. Phys. B, 39, 165 (1986).
- [HARRICK 1967] N.J. HARRICK. *Internal Reflection Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York, 0 Aufl. (1967).
- [HARRIS 1990] S.J. HARRIS. *Mechanism for diamond growth from methyl radicals*. Appl. Phys. Lett., 56, 2298 (1990).

- [HEITZ et al. 1998] T. HEITZ, B. DREVILLON, C. GODET und J. BOUREE. *Quantitative study of C-H bonding in polymerlike amorphous carbon films using in situ infrared ellipsometry*. Phys. Rev. B, 58, 13957 (1998).
- [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.] A. HORN, T. KAMMLER und M. KAPPEL. Patent DE 19757851 C1, 20. Oktober 1999.
- [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).
- [JACOB und MÖLLER 1993] W. JACOB und W. MÖLLER. *On the structure of thin hydrocarbon films*. Appl. Phys. Lett., 63, 1771 (1993).
- [JACOB und UNGER 1996] W. JACOB und M. UNGER. *Experimental determination of the absorption strength of C-H vibrations for infrared analysis of hydrogenated carbon films*. Appl. Phys. Lett., 68, 475 (1996).
- [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 (3), 508 (2000).
- [JÄGER et al. 1994] C. JÄGER, J. GOTTWALD, H. W. SPIESS und R. J. NEWPORT. *Structural properties of amorphous hydrogenated carbon. III. NMR investigations*. Phys. Rev. B, 50, 846 (1994).
- [KAE-NUNE et al. 1994] P. KAE-NUNE, J. PERRIN, J. GUILLON und J. JOLLY. *Mass spectrometry detection of SiH_m and CH_m radicals from SiH₄-CH₄-H₂ rf discharges under high temperature deposition conditions of silicon carbide*. Jpn. J. Appl. Phys., 33, 4303 (1994).
- [KAPLAN et al. 1985] S. KAPLAN, F. JANSEN und M. MACHONKIN. *Characterization of amorphous carbon-hydrogen films by solid-state nuclear magnetic resonance*. Appl. Phys. Lett., 47, 750 (1985).
- [KATIYAR und ABELSON 1995] M. KATIYAR und J. R. ABELSON. *Methods to enhance absorption signals in infrared reflectance spectroscopy: A comparison using optical simulations*. J. Vac. Sci. Technol. A, 13, 2005 (1995).
- [VON KEUDELL et al. 1993] A. VON KEUDELL, W. MÖLLER und R. HYTRY. *Deposition of dense hydrocarbon films from a nonbiased microwave plasma*. Appl. Phys. Lett., 62, 937 (1993).
- [VON KEUDELL und MÖLLER 1994] A. VON KEUDELL und W. MÖLLER. *A combined plasma-surface model for the deposition of a-C:H films from a methane plasma*. J. Appl. Phys., 75, 7718 (1994).

- [VON KEUDELL et al. 1995] A. VON KEUDELL, W. JACOB und W. FUKAREK. *Role of hydrogen ions in plasma-enhanced chemical vapor deposition of hydrocarbon films, investigated by in situ ellipsometry*. Appl. Phys. Lett., 66, 1322 (1995).
- [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. 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 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).
- [VON KEUDELL et al. 2001a] A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER und W. JACOB. *Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films*. J. Appl. Phys., 89 (5), 2979 (2001).
- [VON KEUDELL et al. 2001b] A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER, W. JACOB und A. STEVENS. *Surface reactions of hydrocarbon radicals: suppression of the re-deposition in fusion experiments via a divertor liner*. J. Nucl. Mater., 290, 231 (2001).
- [VON KEUDELL 2002] A. VON KEUDELL. *Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen*. Thin Solid Films, 402, 1 (2002).
- [KLAGES 1993] C. KLAGES. *Chemical vapor deposition of diamond*. Appl. Phys. A, 56, 513 (1993).
- [KOIDL et al. 1989] P. KOIDL, C. WILD, B. DISCHLER, J. WAGNER und M. RAMSTEINER. *Plasma deposition, properties and structure of amorphous hydrogenated carbon films*. Materials Science Forum, 52&53, 41 (1989).
- [KONG et al. 1996] M. KONG, S. S. LEE, J. LYUBOVITSKY und S. F. BENT. *Infrared spectroscopy of methyl groups on silicon*. Chem. Phys. Lett., 263, 1 (1996).
- [KÜPPERS 1995] J. KÜPPERS. *The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material*. Surf. Sci. Rep., 22, 249 (1995).
- [LEE und BENT 2000] M. S. LEE und S. F. BENT. *Infrared study of the reactions of atomic deuterium with amorphous silicon monohydride*. J. Appl. Phys., 87, 4600 (2000).
- [LETTINGTON 1998] A. H. LETTINGTON. *Applications of diamond-like carbon thin films*. Carbon, 36 (5-6), 555 (1998).
- [LOH et al. 1997] K. P. LOH, J. S. FOORD und R. B. JACKMAN. *Diamond growth chemistry: its observation using real time in situ molecular beam scattering techniques*. Diam. Rel. Mat., 6, 219 (1997).
- [LUCOVSKY et al. 1979] G. LUCOVSKY, R. NEMANICH und J. C. KNIGHTS. *Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si:H alloys*. Phys. Rev. B, 19, 2064 (1979).

- [LUTHIN und LINSMEIER 2000] J. LUTHIN und C. LINSMEIER. *Carbon films and carbide formation on tungsten*. Surface Science, 454-456, 78 (2000).
- [LUTTERLOH et al. 1994] C. LUTTERLOH, A. SCHENK, J. BIENER, B. WINTER und J. KÜPPERS. *D(H) atom impact induced Eley-Rideal hydrogen abstraction reaction towards HD at fully hydrogenated C:H(D) film surfaces*. Surf. Sci., 316, L1039 (1994).
- [MARUYAMA et al. 1999] K. MARUYAMA, W. JACOB und J. ROTH. *Erosion behaviour of soft, amorphous deuterated carbon films by heat treatment in air and under vacuum*. J. Nucl. Mater., 264, 56 (1999).
- [MAYER et al. 2001] M. MAYER, V. PHILLIPS, P. WIENHOLD, H. ESSER, J. VON SEGGERN und M. RUBEL. *Hydrogen inventories in nuclear fusion devices*. J. Nucl. Mater., 290, 381 (2001).
- [MEIER und VON KEUDELL 2001] M. MEIER und A. VON KEUDELL. *Hydrogen elimination as a key step for the formation of polymerlike hydrocarbon films*. J. Appl. Phys., 90, 3585 (2001).
- [MEIER und VON KEUDELL 2002] M. MEIER und A. VON KEUDELL. *Temperature dependence of the sticking coefficient of methyl radicals at hydrocarbon film surfaces*. J. Chem. Phys., 116 (12), 5125 (2002).
- [METROPOLIS et al. 1953] N. METROPOLIS, A. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER und E. TELLER. *Equation of state calculations by fast computing machines*. J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953).
- [MÖLLER und SCHERZER 1987] W. MÖLLER und B. M. U. SCHERZER. *Subsurface molecule formation in hydrogen-implanted graphite*. Appl. Phys. Lett., 50, 1870 (1987).
- [MÖLLER 1993] W. MÖLLER. *Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas*. Appl. Phys. A, 56, 527 (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*. Jap. J. Appl. Phys., 34, 2163 (1995).
- [OKOLI et al. 1991] S. OKOLI, R. HAUBNER und B. LUX. *Carburization of tungsten and tantalum filaments during low-pressure diamond deposition*. Surf. & Coat. Technol., 47, 585 (1991).
- [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 CH₃ radical flux emanating from a methane electron cyclotron resonance plasma*. Appl. Phys. Lett., 73 (1), 31 (1998).
- [PENG et al. 1992] X.-D. PENG, R. VISWANATHAN, G. H. SMUDDE und P. C. STAIR. *A methyl free radical source for use in surface studies*. Rev. Sci. Instrum., 63, 3930 (1992).
- [PHILIP 1979] H.R. PHILIP. *The infrared optical properties of SiO₂ and SiO₂ layers on silicon*. J. Appl. Phys., 50, 1053 (1979).
- [PHILLIPS 1979] J. C. PHILLIPS. *Structure of amorphous (Ge,Si)_{1-x}Y_x alloys*. Phys. Rev. Lett., 42, 1151 (1979).
- [REMMLER et al. 1985] M. REMMLER, B. ONDRUSCHKA und G. ZIMMERMANN. *Eine einstufige Synthese von Azomethan*. Journal für praktische Chemie, 327, 868 (1985).

- [RISTEIN et al. 1998] J. RISTEIN, R. T. STIEF, L. LEY und W. BEYER. *A comparative analysis of α -C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion*. J. Appl. Phys., 84, 3836 (1998).
- [ROBERTSON und O'REILLY 1987] J. ROBERTSON und E. O'REILLY. *Electronic and atomic structure of amorphous carbon*. Phys. Rev. B, 35 (6), 2946 (1987).
- [ROTH und GARCÍA-ROSALES 1996] J. ROTH und C. GARCÍA-ROSALES. *Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions*. Nuclear Fusion, 36, 1647 (1996).
- [RUANAID und FITZGERALD 1996] J. J. K. RUANAID und W. FITZGERALD. *Numerical Bayesian methods applied to signal processing*. Springer Verlag, New York (1996).
- [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 2000] T. SCHWARZ-SELINGER. *Bestimmung des Haftkoeffizienten von Methyl-Radikalen auf amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten unter Verwendung von quantifizierten Radikalteilchenstrahlquellen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth (2000).
- [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 source for atomic hydrogen*. J. Vac. Sci. Technol A., 18, 995 (2000).
- [SCHWARZ-SELINGER et al. 2001a] T. SCHWARZ-SELINGER, V. DOSE, W. JACOB und A. VON KEUDELL. *Quantification of a radical beam source for methyl radicals*. J. Vac. Sci. Technol A., 19, 101 (2001).
- [SCHWARZ-SELINGER et al. 2001b] T. SCHWARZ-SELINGER, R. PREUSS, V. DOSE und W. VON DER LINDEN. *Analysis of multicomponent mass spectra applying Bayesian probability theory*. J. Mass Spectrom., 36, 866 (2001).
- [SCHWARZ-SELINGER] SCHWARZ-SELINGER. *private Mitteilung*.
- [SHANKS et al. 1980] H. SHANKS, C. FANG, L. LEY, M. CARDONA, F. DEMONS und S. KALBITZER. *Infrared spectrum and structure of hydrogenated amorphous silicon*. Phys. Stat. Sol (b), 100, 43 (1980).
- [SHANNON 1948] C. E. SHANNON. *A mathematical theory of communication*. Bell System Tech. J., 27(379), 623 (1948).
- [SHIRATANI et al. 1997] M. SHIRATANI, J. JOLLY, H. VIDELOT und J. PERRIN. *Surface reaction kinetics of CH_3 in CH_4 rf discharge studied by time-resolved threshold ionization mass spectrometry*. Jpn. J. Appl. Phys., 36, 4752 (1997).
- [SIVIA 1996] D. S. SIVIA. *Data Analysis - a Bayesian Tutorial*. Clarendon Press, Oxford, 1 Aufl. (1996).
- [SIVUKHIN 1956] D. V. SIVUKHIN. *Theory of elliptic polarization of light reflected from isotropic media*. Soviet Phys.-JETP, 3, 269 (1956).
- [SOCRATES 1980] G. SOCRATES. *Infrared characteristic group frequencies*. John Wiley & Sons, London, 0 Aufl. (1980).
- [STRACHAN 1933] C. S. STRACHAN. Proc. Cambridge Phil. Soc., 29, 116 (1933).

- [STUART et al. 1998] STUART, GEORGE und MCINTYRE. *Modern Infrared Spectroscopy*. Wiley, Chichester, 1 Aufl. (1998).
- [SUGAI et al. 1990] H. SUGAI, H. KOJIMA, A. ISHIDA und H. TOYODA. *Spatial distribution of CH₃ and CH₂ radicals in a methane discharge*. Appl. Phys. Lett., 56, 2616 (1990).
- [TAMOR et al. 1991] M. A. TAMOR, W. C. VASSELL und K. R. CARDUNER. *Atomic constraint in hydrogenated „diamond-like“ carbon*. Appl. Phys. Lett., 58, 592 (1991).
- [THOMS et al. 1994] B. D. THOMS, J. N. R. JR., P. E. PEHRSSON und J. E. BUTLER. *Adsorption and abstraction of hydrogen on polycrystalline diamond*. J. Chem. Phys., 100, 8425 (1994).
- [TOYODA et al. 1989] H. TOYODA, H. KOJIMA und H. SUGAI. *Mass spectroscopic investigation of the CH₃ radicals in a methane rf discharge*. Appl. Phys. Lett., 54, 1507 (1989).
- [TRÄSKELIN et al. 2002] P. TRÄSKELIN, E. SALÖNEN, K. NORDLUND, A. V. KRASHENINNIKOV und J. KEINONEN (2002). *Molecular dynamics simulations of CH₃ sticking on carbon surfaces*. eingereicht bei J. Chem. Phys.
- [TSCHERSICH und VON BONIN 1998] K.G. TSCHERSICH und V. VON BONIN. *Formation of an atomic hydrogen beam by a hot capillary*. J. Appl. Phys., 84, 4065 (1998).
- [TSCHERSICH und FLEISCHHAUER] K. TSCHERSICH und J. FLEISCHHAUER. Patent DE 19806692 C2, 30. März 2000.
- [VAN ZYL und GEALY 1986] B. VAN ZYL und M. W. GEALY. *New molecular-dissociation furnace for H and O atom sources*. Rev. Sci. Instrum., 57, 359 (1986).
- [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 PHILLIPS 1989] E. VIETZKE und V. PHILLIPS. *Hydrocarbon formation on carbon surfaces facing a hydrogen plasma*. Fusion Technol., 15, 108 (1989).
- [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. 135. Academic Press, San Diego.
- [VOLKMANN 1972] H. VOLKMANN. *Handbuch der Infrarotspektroskopie*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1 Aufl. (1972).
- [VOLLHARDT 1995] K. P. C. VOLLHARDT. *Organische Chemie*. VCH, Weinheim, 2 Aufl. (1995).
- [WANG et al. 1996] L.C. WANG, G. HALADA, R. GAMBINO, A. HAYES und S. DISTEFANO. *Radio frequency ion beam deposition of diamond-like carbon for sliders and heads*. J. Appl. Phys., 79 (8), 5776 (1996).
- [WANG et al. 1997] W. WANG, W. JACOB und J. ROTH. *Oxidation and hydrogen isotope exchange in amorphous, deuterated carbon films*. J. Nucl. Mater., 245, 66 (1997).
- [WILD et al. 1987] C. WILD, P. KOIDL und J. WAGNER. *Plasma deposition of a-C:H films: the role of process gas, plasma chemistry and plasmasurface interaction*. Proc. E-MRS Symposium, Strasbourg, 17, 137 (1987).

- [WINTERS 1975] H. F. WINTERS. *The activated, dissociative chemisorption of methane on tungsten*. J. Chem. Phys., 62 (6), 2454 (1975).
- [ZABARNICK und HEICKLEN 1985] S. ZABARNICK und J. HEICKLEN. *Reactions of alkoxy radicals with O₂. I. C₂H₅O radicals*. Int. J. Chem. Kin., 17, 455 (1985).
- [ZECHO et al. 2001] T. ZECHO, B. D. BRANDNER, J. BIENER und J. KÜPPERS. *Hydrogen-induced chemical erosion of a-C:H thin films: product distribution and temperature dependence*. J. Phys. Chem. B, 105, 6194 (2001).

Veröffentlichungen und Vorträge

Im Rahmen dieser Arbeit erschienen folgende Veröffentlichungen oder wurden zur Veröffentlichung eingereicht:

- A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER, W. JACOB, *Direct identification of the synergism between methyl radicals and atomic hydrogen during growth of amorphous hydrogenated carbon films*, Applied Physics Letters 76, 676-678 (2000).
- A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER, W. JACOB, *Erratum: direct identification of the synergism between methyl radicals and atomic hydrogen during growth of amorphous hydrogenated carbon films*, Applied Physics Letters 77, 459 (2000).
- A. VON KEUDELL, M. MEIER, T. SCHWARZ-SELINGER, *Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films, as investigated with optical in situ diagnostics*, Applied Physics A 72, 551-556 (2001).
- M. MEIER, A. VON KEUDELL, *Hydrogen elimination as a key step for the formation of polymerlike hydrocarbon films*, Journal of Applied Physics 90, 3585-3594 (2001).
- M. MEIER, A. VON KEUDELL, *Temperature dependence of the sticking coefficient of methyl radicals at hydrocarbon film surfaces*, Journal of Chemical Physics 116 (12), 5125-5136 (2001).
- A. VON KEUDELL, M. MEIER, C. HOPF, *Fundamental Growth Mechanisms during PECVD of Carbon Thin Films*, Colloquium International des Plasmas (CIP), Antibes(FR), (Ed.) Società Francaise du Vide, Paris 2001, 137-141.
- M. MEIER, A. VON KEUDELL, *Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen*, Proceedings of the 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-15), Orléans (FRA), 2001, A. Bouchoule, J.M. Pouvesle, A.L. Thomann et al. (Hrsg.), GREMI,CNRS / University of Orleans, 2001, S. 239-244.
- A. VON KEUDELL, M. MEIER, C. HOPF, T. SCHWARZ-SELINGER, W. JACOB, *a-C:H growth mechanism*, Diamond and Related Materials, (eingereicht)

Konferenz- und Seminarbeiträge in Form mündlicher Vorträge:

- M. MEIER, T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *In-situ Untersuchungen mit Infrarot-Spektroskopie zur Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffradikalen mit a-C:H-Oberflächen*, VII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasmaprozessen“, M hleithen (DE), 14.-16. März 2000.
- M. MEIER, T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, *Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffradikalen mit a-C:H Oberflächen*, DPG Frühjahrstagung Regensburg 2000, DS-23.4.
- M. MEIER, A. VON KEUDELL, *Thin film growth via surface reactions of CH₃, C₂H₂ and H as investigated by radical beam experiments*, AVS 47th Symposium, Boston, PS1+TF+SE-ThM, 5. Oktober 2000.

- M. MEIER, A. VON KEUDELL, *Mechanismen beim synergetischen Wachstum von CH₃ mit H*, VIII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasmaprozessen“, Mühlleithen (DE), 13.- 15. März 2001.
- M. MEIER, A. VON KEUDELL, *Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen*, 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-15), Orleans (FRA), 9.-13. Juli 2001, OR.10.38.
- M. MEIER, T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffradikalen mit α -C:H Schichten*, Mitarbeiterseminar EP III, Universität Bayreuth, 10. Februar 2000.
- M. MEIER, *Elementare Mechanismen der Wechselwirkung von CH₃ und H mit Kohlenwasserstoff-Filmen*, Lehrstuhlseminar (Prof. G. Wachutka), TU München, 29. Januar 2001.
- M. MEIER, *Mechanismen der Schichtabscheidung mit CH₃ und H*, Arbeitsgruppenseminar (Prof. F. Richter), TU Chemnitz, 01. Juni 2001.
- M. MEIER, *Prozesse beim Schichtwachstum mit Kohlenwasserstoffradikalen*, Studien-/Arbeitsgruppenseminar (Prof. M. Donath), Universität Münster, 13. Dezember 2001.

Posterbeiträge:

- M. MEIER, T. SCHWARZ-SELINGER, W. JACOB, A. VON KEUDELL, *Fundamental steps in the growth process of amorphous hydrogenated carbon thin films investigated in radical beam experiments*, 9th International Workshop on Carbon Materials, Hohenkammer (DE), 18.-19. September 2000, P 4.
- M. MEIER, A. VON KEUDELL, *Erosion von Kohlenwasserstoffschichten durch Methylradikale*, 10. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Greifswald (DE), 28.02. - 02.03.2001, O2, p. 51.
- M. MEIER, T. SCHWARZ-SELINGER, W. JACOB, A. VON KEUDELL, *Eliminierung von Wasserstoff beim Wachstum polymerartiger Kohlenwasserstoffschichten*, 10. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Greifswald (DE), 28.02. - 02.03.2001, O11, p. 60.

Danksagung

Zum Schluss sei es mir erlaubt, einige Dinge zu Papier zu bringen, die ich ausnahmsweise nicht aus Messergebnissen ableiten, durch Vergleich mit anderen Experimenten schlussfolgern oder durch Literaturstellen belegen muss: es geht darum, den Leuten zu danken, die in den letzten drei Jahren für mich wichtig gewesen sind.

Da ist zuerst Herr Prof. Dose, der mir schon während meiner Diplomarbeit das Angebot gemacht hat, hier zu promovieren. Wer ihn kennt, der weiß, dass seine Angebote in der Regel solche sind, die man nicht ablehnen kann, z.B. auch jenes, eine Bayes'sche Datenanalyse durchzuführen. Es hat sich herausgestellt, dass es nicht nur der Sache dienlich, sondern für mich von großem Nutzen war, auf seine Angebote einzugehen. Dass er großen Wert darauf legt, dass Doktoranden des Öfteren Vorträge halten und sich gefälligst Mühe dabei geben, bedeutet zunächst Arbeit und während des Vortrags Unbehagen ob des kritischen Beobachters in der ersten Reihe. Ohne Zweifel steht aber fest: es gibt keinen Doktoranden, der die OP verlässt, ohne ein deutlich besserer Vortragsredner geworden zu sein. Nicht nur für sein Engagement als Lehrer für die Doktoranden habe ich Herrn Prof. Dose zu danken, sondern überdies für das mir entgegengebrachte Vertrauen und Interesse.

Ein wahrer Segen für mich war die Tatsache, dass ich Dr. Achim von Keudell als Betreuer hatte. Schon als er mir damals sein Teilchenstrahl-Projekt vorstellte, spürte ich, dass er ein fähiger Physiker ist. Schon bald zeichnete sich dann ein deutlicheres Bild ab: er ist der Tausendsassa schlechthin! Das kann auch ein Fluch sein, wenn z.B. seine Gedanken im Zeitraffer bereits Daten verarbeiten, die man erst noch produzieren muss und schneller als in Echtzeit geht das nicht. Der Segen überwiegt aber bei Weitem: man kann eine Menge von ihm lernen! Achim war jedenfalls ein Klasse Coach, der bei meinen ersten beiden Profikämpfen (Boston, Orléans) an der Ringecke stand und mich einmal sogar zum Sieg nach Punkten führte (na ja, vielleicht betätigte er sich ja auch gleichzeitig als Ringrichter?). Also: wie nicht anders zu erwarten, kriegt er auch als Betreuer ein *summa cum laude*!

Besonders danke ich auch dem Oberhaupt unserer PT-Familie: Dr. Wolfgang Jacob. Zum Familienoberhaupt macht ihn nicht nur seine Funktion als Gruppenleiter, sondern auch die Tatsache, dass er in wissenschaftlicher Hinsicht ein Vorbild ist und vor allem: ein Mann der Tat! Wer Wolfgang tagtäglich erlebt, wie er voller Tatendrang leichtfüßig durch die Gänge wetzt (es sei denn, er humpelt mal wieder), wer einmal die Glückseligkeit in seinem Gesicht gesehen hat, wenn er mal wieder selber experimentieren darf, der weiß: die Arbeitsgruppe ist seine zweite Familie, sein Beruf für ihn ganzheitliche Selbsterfüllung. Wenn das kein Vorbild ist!? Dementsprechend hatte er immer Zeit für und Freude am Diskutieren wissenschaftlicher Probleme. Besonders dankbar bin ich dafür, mit ihm einen

unbestechlichen, hellwachen Korrektor für allerlei schriftliche Arbeiten gehabt zu haben, der auch in Sachen Layout und Design zweifelsohne eine Kompetenz ist.

Ein herzliches „Vergelt's Gott“ meinem Vorgänger Dr. Thomas Schwarz-Selinger, der sich in seine Diss so intensiv reingekniet hat, damit ich mit seinen Teilchenquellen bequem die a-C:H Oberflächen abgrasen und alles ernten konnte, was dort an Reaktionsquerschnitten wucherte. Damit nicht genug: als Neuling in der Plasmatechnologie nahm er mich unter seine Fittiche und weihte mich in die Geheimnisse der PT-Experimente ein, mit großer Geduld und pädagogischem Geschick, d.h. im Bemühen um Klarheit und Verständlichkeit („woasst schoo?!“). Ich habe ihn noch nie an die Grenze seiner Hilfsbereitschaft gebracht, trotz größter Mühe. Sehr angetan war ich außerdem von seiner nebenberuflichen Tätigkeit als Berichterstatter für intra-institutionelle Ereignisse und Entwicklungen (bayrisch: „Tratschweib“), sowie von seinem Talent, urkomische Schwänke in schönstem Freisinger-Bayrisch darzubieten, unterstützt mit akustischen Spezialeffekten, wie man sie nur mit dem vierten Gebiss erzeugen kann.

Zu einem meiner Kollegen hatte ich eine besonders enge Beziehung: tagtäglich mussten wir uns das Büro, das Labor, auf Tagungen des Öfteren sogar ein Zimmer teilen. Was bin ich froh, dass dieser Kollege – er heißt Christian Hopf – so umgänglich, gutmütig und außerdem unglaublich hilfsbereit ist und seine Gegenwart praktisch immer außerordentlich kurzweilig war! Letzteres lag nicht nur daran, dass eine seiner vielen Begabungen auch die der makellosen Dialekt-Imitation ist (leider auch oberpfälzisch!). Fast schon erschreckend, wieviele Gemeinsamkeiten wir hatten: den süßen Hund daheim bei den Eltern; das Klavierspiel; Spanisch bei Frau Hartmann; der Hang zum Kauf teurer technischer Spielzeuge; Spaß daran, hin und wieder Schulklassen durch das Institut zu führen, etc. Danke Christian auch dafür, dass Du das zeitweilige Gejammere am gegenüberliegenden Schreibtisch so tapfer ertragen hast!

Mein Dank geht auch an Bernhard Plöckl, der sich als Ingenieur um die fachmännische Lösung apparativer Probleme jeglicher Art bemüht. Seinem Engagement ist es zuzuschreiben, dass unsere Labors keine chaotischen Baustellen sind. Ich hoffe, er sieht es mir nach, dass ich ihn bei seinen ordnungsschaffenden Maßnahmen („für dieses Provisorium sollte man eine solide ordnungsgemäße Lösung finden“) nicht immer angemessen unterstützt habe, nämlich dann wenn von anderer Seite bereits nach Ergebnissen gelehzt wurde („miss lieber, solange es noch geht!“). Schließlich sind da noch die übrigen Kollegen aus meiner Arbeitsgruppe, die allesamt mitverantwortlich sind für die angenehme Arbeitsatmosphäre: Dr. Hyungdong Kang, den anscheinend gar nichts aus der Ruhe bringt, weil er ein von Grund auf zufriedener Mensch ist (sind alle Koreaner so oder liegt das an seiner bezaubernden Familie?);

Martin Bauer, der mit seinem Umfeld (v.a. den Betreuern) bestimmt genauso zufrieden ist wie ich, zumal er Wolfgang mittlerweile aus dem FF kennt (FF: Franken-Fraktion); Thomas Dürbeck, der immer erfolgreicher seine Ingenieurskunst vermarkten kann, was im Schatten des B.P. gar nicht so einfach ist.

Hilfsbereite Menschen gibt es nicht nur in der Plasmatechnologie: da ist z.B. Herr Dr. Christian Linsmeier zu nennen. Dass ich damals nicht bei ihm, sondern bei der adligen Konkurrenz anfang, hat er mir nicht übelgenommen. Im Gegenteil: er hat förmlich sein Leben bzw. Erbgut riskiert, um mit mir (ich hab nur assistiert) ein kleines, aber wichtiges Häufchen Pulver herzustellen. Herzlichen Dank dafür!

Ohne die geduldige Anleitung und Unterstützung durch Herrn Dr. Roland Preuß hätte nicht mein Bayes-Programin, sondern ich selber einen *random walk* ausgeführt. Danke, dass Du mit mir im Phasenraum meiner Zufriedenheit irgendwann einen Gradienten gefunden hast, der weg von den lokalen Minima hin zum globalen Maximum führte. Äusserst intensiven „support“ habe ich von Silvio Gori erhalten, der mir mit unglaublich viel Engagement und Hilfsbereitschaft das Tor zur Linux-Welt geöffnet hat.

Keinesfalls vergessen darf ich die wertvolle Arbeit der Werkstatt! Ich möchte zwei Personen herausgreifen: besonders schätzte ich die Boten- und Organisationsdienste des Herrn Huber! Als „Mann der Tat“ spielt er in der gleichen Liga wie Wolfgang Jacob. Und schließlich Herr Hohlenburger: wenn soviel Kompetenz, zuvorkommende Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit zusammenkommt, dann ist das ohne Zweifel eine große fachliche wie menschliche Bereicherung. Kurz: er ist eine wahre Perle!

Zutiefst verbunden bin ich meiner Familie: zum einen für die vielen Versuche, einem armen Doktoranden wenigstens materielle Zuwendungen zukommen zu lassen. Zum anderen für die Gastfreundschaft und die heimelige Atmosphäre, die sie dem „verlorenen“ Sohn der Familie an vielen Wochenenden bot. „Verloren“ deswegen, weil dieser Sohn als erster und einziger der Heimat Leonberg den Rücken gekehrt hat und sich nicht wie alle anderen für eine pädagogische Laufbahn entschieden hat.

Den allergrößten Dank bin ich meiner langjährigen Freundin und zukünftigen Ehefrau Sandra schuldig: sie meistert das schwere Schicksal, mit einem Physiker zusammenzusein. Sie hat sich nicht geschämt, wenn in einer fröhlichen Runde von Lehramtlern die Sprache auf meine Ausbildung gefallen ist und sich sofort Nachdenklichkeit, bzw. eine gewisse Betroffenheit breitmachte. Vor allem hat sie es verstanden, mich in den Tiefs der Doktorarbeit aufzurichten und in den Hochs vor gefährlichen Höhenflügen zu bewahren. Danke Sandra, dass Du an meiner Seite warst – mal abgesehen davon, dass Dich das Kultusministerium in ganz Bayern rumgeschickt hat – und auch weiterhin bleiben wirst!