

Thomas Schwarz-Selinger

**Bestimmung des Haftkoeffizienten von
Methyl-Radikalen auf amorphen, wasserstoffhaltigen
Kohlenstoffschichten unter Verwendung von
quantifizierten Radikalteilchenstrahlquellen**

Determination of the Sticking Probability of Methyl-
Radicals on Amorphous Hydrogenated Carbon Films,
Applying Quantified Radical Beam Sources

**IPP 9/125
Juli 2000**

Thomas Schwarz-Selinger

**Bestimmung des Haftkoeffizienten von
Methyl-Radikalen auf amorphen,
wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten
unter Verwendung von quantifizierten
Radikalteilchenstrahlquellen**

Determination of the Sticking Probability of Methyl-
Radicals on Amorphous Hydrogenated Carbon Films,
Applying Quantified Radical Beam Sources

IPP 9/125
Juli 2000

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

**Bestimmung des Haftkoeffizienten von Methyl-
Radikalen auf amorphen, wasserstoffhaltigen
Kohlenstoffschichten unter Verwendung von
quantifizierten Radikalteilchenstrahlquellen**

Determination of the Sticking Probability of Methyl-Radicals
on Amorphous Hydrogenated Carbon Films, Applying
Quantified Radical Beam Sources

Thomas Schwarz-Selinger

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

Ziel der vorliegenden Arbeit war es mikroskopische Wachstumsschritte neutraler Radikale bei der Plasma-Deposition von amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H) zu untersuchen. Dazu wurde eine Quelle aufgebaut, mit der sich hohe Flüsse an thermischen Radikalen erzeugen lassen. Das Grundprinzip ist die thermische Dissoziation eines Ausgangsgases in einer resistiv geheizten Wolfram-Kapillare. Neben der Dissoziation von Wasserstoff wurden Methyl-Radikale aus Methan und aus Azomethan erzeugt und der austretende Fluß mit winkelaufgelöster Massenspektrometrie absolut quantifiziert.

Man erreicht mit der Quelle im Fall von Wasserstoff bei einer Kapillarentemperatur von 2250 K in Strahlrichtung eine Flußdichte an atomarem Wasserstoff von $(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{17} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit Methan als Quellgas ergibt sich bei einer Kapillarentemperatur von 1650 K ein Fluß von Methyl-Radikalen von $(6 \pm 2) \cdot 10^{14} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$, bei Azomethan als Quellgas und einer Kapillarentemperatur von 1150 K ein Fluß von $(6 \pm 2) \cdot 10^{15} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Winkelverteilung der austretenden Teilchen kann durch ein einfaches Modell der Strahlformung beschrieben werden, das die Molekularströmung in einem begrenzten Teil der Kapillare annimmt. Es zeigt sich eine deutliche Flußüberhöhung auf der Achse gegenüber einem Knudsenemitter. Die Dissoziation des Wasserstoffs läßt sich mit Hilfe der Modellvorstellung des chemischen Gleichgewichts und einem effektiven Druck beschreiben.

Zur Charakterisierung des Flusses an atomarem Wasserstoff wurde zusätzlich eine einfache Methode zur Messung der Winkelverteilung und des Absolutflusses entwickelt. Sie basiert auf der Erosion einer großflächigen plasmadeponierten a-C:H-Schicht bei erhöhter Temperatur unter Ausnutzung der bekannten Erosionsausbeute. Sie läßt sich auch auf die Charakterisierung jeder anderen Quelle für atomaren Wasserstoff anwenden.

Für das allgemeine inverse Problem der Massenspektrometrie wurde eine Lösung mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie gefunden, die es erstmals erlaubt, die für die quantitative Auswertung von Massenspektren notwendigen Kalibriermessungen konsistent mit der eigentlichen Messung auszuwerten. Als Ergebnis der Auswertung erhält man nicht nur die Konzentrationen und die Fragmentierungsmuster der Moleküle, sondern auch das Konfidenzintervall für die Lösung.

Die Wechselwirkung dieser beiden Radikalstrahlen mit einer a-C:H Schichtoberfläche wurde mit in-situ Ellipsometrie in Echtzeit verfolgt. Für die Wechselwirkung von CH_3 -Radikalen mit der a-C:H-Oberfläche ergibt sich ein *Haftkoeffizient* von $(1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$. Beim gleichzeitigen Einwirken von atomarem Wasserstoff und Methyl-Radikalen kommt es zu einer Erhöhung des *Haftkoeffizienten* von CH_3 um zwei Größenordnungen auf $(1 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$. Erklärt wird dieser Synergismus mit der Bildung von freien Oberflächenbindungen durch die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff an der Oberfläche durch einfallenden atomaren Wasserstoff. An diesen freien Bindungen können CH_3 -Radikale adsorbieren, was zu einer Erhöhung des Haftvermögens führt. Der Wirkungsquerschnitt für die Addition eines Methyl-Radikals an eine freie Bindung ergibt sich zu: $\sigma_{\text{CH}_3, \text{ Addition}} = 3,8 \text{ \AA}^2$.

¹Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Februar 2000 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

Abstract

The aim of this work was to investigate the microscopic deposition mechanism of neutral radicals which are growth precursors in the plasma deposition of amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H). For this purpose, a beam source was developed which is able to produce large fluxes of thermal radicals. The basic principle is the thermal dissociation of a precursor gas in a resistively heated tungsten capillary. Besides the dissociation of hydrogen, methyl radicals were produced from methane and azomethane as precursor gases. The fluxes were absolutely quantified by angle resolved mass spectrometry.

In the case of hydrogen one achieves at a capillary temperature of 2250 K a flux density of atomic hydrogen of $(2.3 \pm 0.8) \cdot 10^{17} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$ on the beam axis. With methane as precursor gas at a capillary temperature of 1650 K a flux of methyl radicals of $(6 \pm 2) \cdot 10^{14} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is obtained. Using azomethane as precursor and a capillary temperature of 1150 K results in a flux of $(6 \pm 2) \cdot 10^{15} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The angular distribution of the emanating particles is described by a simple model of beam formation due to molecular flow in a limited region of the capillary. The beam intensity on the axis is significantly enhanced compared to a Knudsen emitter. The dissociation of hydrogen can be described by the idea of chemical equilibrium and an effective pressure.

A novel method was developed for the characterisation of the beam of atomic hydrogen. It allows to measure the angular distribution and the absolute flux density very easily. It is based on the erosion of a large-area plasma-deposited a-C:H film at elevated temperature using the known erosion yield. This method is applicable to characterize every other source for atomic hydrogen.

A solution with bayesian probability theory for the general inverse problem of mass spectrometry is provided. It allows for the first time to analyze the calibration measurements simultaneously with the real measurement which is necessary for quantitative analysis of the data. As result of the analysis one obtains not only the concentrations and the cracking patterns of the molecules, but also the confidence interval of the solution.

The interaction of these two radical beams with an a-C:H film surface was investigated in-situ with real-time ellipsometry. During interaction of CH₃ radicals with the a-C:H surface, a *sticking probability* for CH₃ of $(1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ was determined. During the simultaneous interaction of atomic hydrogen and methyl-radicals the *sticking probability* increases by two orders of magnitude to $(1 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$. This synergism can be explained with the formation of dangling bonds at the surface by abstraction of bonded hydrogen due to incoming atomic hydrogen. CH₃ radicals can adsorb at these dangling bonds, leading to an increase of the *sticking probability*. The cross section for the addition of methyl radicals to a free surface site is determined to: $\sigma_{\text{CH}_3, \text{Addition}} = 3,8 \text{ \AA}^2$.

²This report is identical with a thesis under the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in February 2000.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Oberflächenreaktionen beim Wachstum von a-C:H	3
1.2 Produktion und Quantifizierung von intensiven Teilchenstrahlen	6
1.2.1 Herstellung von thermischen Radikalstrahlen hoher Flußdichte	6
1.2.2 Strahlformung bei der Molekularströmung	8
1.3 Nachweis von Radikalen	14
1.3.1 Die Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (ITMS)	14
1.3.2 Die Standard-Massenspektrometrie (MS) – ein inverses Problem	16
2 Theorie	19
2.1 Bayessche Datenanalyse	19
2.1.1 Bedingte Wahrscheinlichkeiten	19
2.1.2 Grundgleichungen der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie	20
2.1.3 Behandlung des Vorwissens: Priorwahrscheinlichkeiten	21
2.1.4 Likelihood-Funktion	22
2.1.5 Metropolis-Methode	23
2.2 Quantitative Auswertung von Massenspektren mit der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie	24
2.2.1 Prinzip des Algorithmus	25
2.2.2 Die Bestimmung der Dichtefunktion	26
3 Experiment	31
3.1 Grundprinzip der thermischen Quelle	31
3.2 Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung des Teilchenflusses	33
3.3 Experiment zum Studium des Schichtwachstums	39

4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Charakterisierung der Teilchenstrahlen	41
4.1.1	Dissoziation von Wasserstoff	41
4.1.1.1	Der Nachweis von atomarem Wasserstoff	41
4.1.1.2	Wechselwirkung von Wasserstoff mit Wolfram	44
4.1.1.3	Methoden der Absolutquantifizierung mit dem QMS	46
4.1.1.4	Der Dissoziationsgrad	47
4.1.1.5	Die Winkelverteilung	50
4.1.1.6	Die Erosionsmethode	54
4.1.1.7	Vergleich QMS — Erosionsmethode	56
4.1.1.8	Einfluß des geheizten Bereichs auf die Winkelverteilung	57
4.1.2	Dissoziation von Methan	59
4.1.2.1	Die Wechselwirkung von Methan mit Wolfram	60
4.1.2.2	Der Nachweis des Methans	61
4.1.2.3	ITMS-Methode zum Methyl-Nachweis	62
4.1.2.4	Standard-Massenspektrometrie zum Methyl-Nachweis	64
4.1.2.5	Die vibratorische Anregung des Methan-Moleküls	66
4.1.2.6	Verunreinigungen im Teilchenstrahl	67
4.1.3	Dissoziation von Azomethan	68
4.1.3.1	Quantifizierung des Methyl Flusses mit der ITMS-Methode	69
4.1.3.2	Konsistente Quantifizierung der Teilchenflüsse	71
4.2	Wechselwirkung der Teilchenstrahlen mit a-C:H	74
4.2.1	Der Haftkoeffizient von Methyl auf a-C:H	74
4.2.2	Die simultane Wechselwirkung von CH ₃ und H	77
4.2.3	Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für Methyl auf a-C:H	81
	Zusammenfassung	86
	A Dichtefunktion für das MCMC Verfahren	I
	B Singular-Value-Decomposition	IX
	C Ellipsometrie	XI
	Literaturverzeichnis	XIII

Einleitung

Die Abscheidung dünner Schichten mit Niedertemperatur-Plasmen spielt in der Industrie für viele Anwendungen wie optische Schutzschichten oder Verschleißschutzschichten, bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen, aber auch in der Grundlagenforschung wie der Kernfusion durch magnetischen Einschluß eine wichtige Rolle. Trotz dieses bedeutenden technologischen Nutzens sind die zugrundeliegenden Wachstumsmechanismen bei der Schichtbildung oft unverstanden. Die direkte Identifizierung des Wachstumsprozesses ist in der Regel durch die Komplexität des Problems unmöglich. Die Speziesverteilung des einfallenden Teilchenflusses ist sehr vielfältig. Neutralteilchen, Ionen, Elektronen, Radikale und Photonen unterschiedlicher Energie treffen auf der Oberfläche auf und können zum Schichtwachstum beitragen. Makroskopische Größen wie die Netto-Wachstumsrate können das Ergebnis verschiedener Wachstumsprecursor sein, die sich untereinander durch Synergismen oder Antisynergismen beeinflussen können. Um die individuellen Prozesse zu identifizieren, werden Modellexperimente benutzt, in denen die Teilchensorten voneinander isoliert mit dem zu studierenden Schichtsystem wechselwirken. Die Wechselwirkung von Ionen mit den aufwachsenden Schichten ist in einem weiten Energiebereich zwischen 50 eV und vielen keV experimentell sowie theoretisch zugänglich und deshalb für viele Schichtsysteme untersucht. Ebenso existiert für die Wechselwirkung von Atomen, wie dem Wasserstoff- oder dem Fluoratom eine breite Datenbasis, da man atomare Radikale relativ einfach durch thermische Dissoziation erzeugen kann. Die Wechselwirkung von niederenergetischen Ionen oder thermischen Molekül-Radikalen ist jedoch oftmals unverstanden. Dies ist begründet durch die Schwierigkeit, speziesreine Teilchenstrahlen aus reaktiven Molekül-Radikalen überhaupt zu erzeugen und diese absolut zu quantifizieren.

Bei der grundlagenorientierten Forschung zum magnetischen Einschluß von Fusionsplasmen ist jedoch der Beitrag von neutralen Radikalen am Schichtwachstum von großer Bedeutung. Vor allem in Bereichen, in denen das heiße Wasserstoffplasma mit der ersten Wand in Kontakt steht, werden durch die Wechselwirkung von hochenergetischen Ionen die mit Graphit ausgekleideten Prallplatten zerstäubt und durch atomaren Wasserstoff erodiert. Auf diese Weise gelangt Kohlenstoff atomar oder in Form von Kohlenwasserstoffen in die Gasphase. In der Plasmarandschicht werden die Teilchen angeregt und ionisiert,

so daß sich aufgrund des Energieverlustes durch die Rekombinationsstrahlung der Plasmarand abkühlt. Außerdem kommt es zur Redeposition der Kohlenwassertoffionen, so daß sich auf der Oberfläche der Graphitkacheln eine amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht aufbaut. Nahe den Prallplatten liegen dann Plasmaparameter vor, die vergleichbar sind mit denen in einem Niedertemperaturplasma. Neutrale Kohlenwasserstoff-Radikale, die in diesem Bereich entstehen, können sich im Gegensatz zu den Ionen unabhängig von den Magnetfeldlinien bewegen und abhängig von ihrer Reaktivität mehrere Wandstöße überleben, bevor sie rekombinieren oder deponieren. Daraus kann sich ein Sicherheitsproblem ergeben, da im späteren Fusionsreaktor nicht mit Protium oder Deuterium, sondern mit radioaktivem Tritium gearbeitet wird. Durch eine endliche *Haftwahrscheinlichkeit* von Kohlenwasserstoffradikalen kann es in plasmaabgewandten Bereichen zur Netto-Deposition von tritiumhaltigen Schichten kommen, so daß sich im Fusionsreaktor ein radioaktives Inventar aufbaut [ANDREW et al. 1999]. Das Entfernen dieser Schichten ist mit sehr großem Aufwand verbunden und kann den wirtschaftlichen Betrieb eines Reaktors beeinträchtigen [FEDERICI et al. 1999]. Es ist deshalb von großem Interesse die tatsächliche *Haftwahrscheinlichkeit* von neutralen Kohlenwasserstoff-Radikalen auf den Wänden zu kennen. Zusätzlich ist aber auch notwendig, die Effekte zu studieren, die auftreten, wenn gleichzeitig mehrere unterschiedliche Teilchensorten auf die Oberfläche treffen, da nicht davon ausgegangen werden kann, daß die Oberflächenprozesse voneinander unabhängig sind.

In dieser Arbeit sollen deshalb am System der amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H oder C:H) wesentliche Wachstumsschritte neutraler Spezies bei der Schichtdeposition in Niedertemperaturplasmen identifiziert werden. Dazu bedient man sich thermischer Einzelteilchen-Strahlexperimente. Ziel ist es, den bis jetzt unbekanntem *Haftkoeffizienten* für das Methyl-Radikal, das in den Modellrechnungen als Precursor für das Schichtwachstum favorisiert wird, zu quantifizieren. Dabei ist mit *Haftkoeffizient* nicht wie in der Oberflächenphysik die bloße *Adsorptionswahrscheinlichkeit* auf der Oberfläche gemeint, sondern im Sinne einer absoluten *Haftwahrscheinlichkeit* der Anteil des einfallenden Teilchenflusses, der tatsächlich zum Schichtaufbau beiträgt. Zusätzlich soll erstmals der direkte Einfluß des atomaren Wasserstoffs auf den Wachstumsprozeß von a-C:H-Schichten gezeigt und absolute Wirkungsquerschnitte für die Reaktionen ermittelt werden. Um quantitative Aussagen treffen zu können wurde dazu eine Quelle für atomaren Wasserstoff und für thermische Methyl-Radikale entwickelt und die Teilchenstrahlen charakterisiert. Die Teilchenflüsse wurden mit der winkelaufgelösten Massenspektrometrie *absolut* bestimmt. Mit diesen quantifizierten Teilchenstrahlen wird die Wechselwirkung mit a-C:H-Oberflächen mit Monolagen-Empfindlichkeit studiert. Als Meßverfahren dient die in-situ-Echtzeit-Ellipsometrie.

Kapitel 1

Grundlagen

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung über die Wechselwirkung von Methyl-Radikalen und atomarem Wasserstoff mit a-C:H-Filmen sowie über die Methoden, diese Radikale zu erzeugen. Weiter werden die Grundlagen erarbeitet, die sowohl zur Beschreibung der verwendeten Radikalteilchenquelle notwendig sind, als auch die quantitative Massenspektrometrie eingeführt, die zur Charakterisierung des Teilchenflusses verwendet wird.

1.1 Oberflächenreaktionen beim Wachstum von a-C:H

Das Schichtsystem a-C:H

Der Oberbegriff a-C:H beschreibt ein Materialsystem, dessen Eigenschaften abhängig von den Depositionsbedingungen einen sehr weiten Bereich überdecken. Der Grund liegt darin, daß Kohlenstoff in diesen Schichten in zwei unterschiedlichen Hybridisierungszuständen vorliegen kann. sp^2 -koordinierter Kohlenstoff dominiert die optischen Eigenschaften des Materials, sp^3 -koordinierter Kohlenstoff kann unter Abwesenheit von Wasserstoff zu einer dreidimensionalen Verknüpfung der Struktur beitragen und deshalb die Härte der Schicht bestimmen. Der in den Filmen gebundene Wasserstoff stellt im Netzwerk immer eine Endgruppe dar und führt deshalb zu einer geringen Vernetzung der Struktur. Es zeigt sich, daß der Gehalt an Wasserstoff mit der Hybridisierung der Kohlenstoffatome in den Filmen und dadurch mit den makroskopischen Größen wie Dichte und Härte stark korreliert ist. Deshalb lassen sich die a-C:H-Schichten grob durch zwei Extremfälle charakterisieren: Man spricht bei sp^3 -reichen Filmen mit einem Wasserstoffgehalt von 50 % und mehr von polymerartigen Schichten und im Gegensatz dazu von harten a-C:H-Filmen oder *diamondlike carbon (DLC)* bei geringem Wasserstoffgehalt (< 30 %) und einem typischen sp^2/sp^3 Verhältnis von 0,6/0,4 [JACOB und MÖLLER 1993]. Ein dominanter Parameter

bei der Deposition dieser Schichten ist die Energie der einfallenden Ionen. Sie zerstäuben und verlagern gebundenen Wasserstoff und beeinflussen damit das H/C-Verhältnis, das die Schichteigenschaften festlegt [JACOB 1998]. Die Ionenenergie bestimmt jedoch nicht allein die Schichteigenschaften. Ein weiterer Parameter ist die Wahl des Quellgases. Die Tatsache, daß selbst für Energien über 100 eV, bei denen die auftreffenden Molekülonen vollständig dissoziiert werden, die Schichteigenschaften sich durch das verwendete Quellgas beeinflussen lassen [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999], legt den Schluß nahe, daß die neutralen Radikale einen wesentlichen Beitrag zum Schichtwachstum leisten.

Wechselwirkung von Methyl mit a-C:H

Bei der Deposition von a-C:H-Schichten aus einem Methan-Niedertemperatur-Plasma wird der Adsorption von Methyl-Radikalen auf der Oberfläche eine Schlüsselrolle zugeschrieben [SUGAI et al. 1990]. Grund ist, daß das Methyl-Radikal, das im Plasma durch direkte elektronenstoß-induzierte Dissoziation von Methan produziert wird [NAKANO et al. 1991], [WINTERS 1975b], für viele Plasmabedingungen das dominante Radikal darstellt [TOYODA et al. 1989], [PECHER und JACOB 1998].

Methyl-Radikale gelten auch bei der Synthese von polykristallinen Diamantschichten als dominante Wachstumsspezies. Sowohl bei der Deposition mit einem mit Wasserstoff stark verdünnten Methanplasma, als auch bei der Abscheidung aus der Gasphase mit dem *hot-filament*-CVD-Verfahren wird die Wachstumsrate durch die Adsorption von Methyl erklärt [HARRIS 1990 a-c], [BOU et al. 1992]. Modellrechnungen weisen bei 1500 K der Adsorption von Methyl auf π -Bindungen bzw. offenen Bindungsplätzen der {001}-Oberfläche von Diamant einen *Haftkoeffizienten* s von 3,8 % bzw. 4,25 % zu [DAWNKASKI et al. 1996]. Die tatsächliche *Haftwahrscheinlichkeit* des Methyl-Radikals auf Diamant oder a-C:H-Schichten wurde bis jetzt jedoch experimentell nicht gemessen. Einfacher zugänglich ist die *Verlustwahrscheinlichkeit* β . Sie ist definiert über die Summe aus der *Haftwahrscheinlichkeit* s und der Wahrscheinlichkeit γ , mit der das Teilchen zu einem nichtreaktiven flüchtigen Produkt reagieren kann: $\beta = \gamma + s$.

Für CH₃-Radikale und höhere Kohlenwasserstoffe wurde die *Verlustwahrscheinlichkeit* erfolgreich bestimmt aus dem zeitlichen Abklingen der Teilchendichte im *afterglow* von gepulsten Plasmen [TOYODA et al. 1989], [SHIRATANI et al. 1997], [PERRIN et al. 1998], dem Abfall der Radikalendichte vor dem Substrat [LOH und CAPELLI 1997] oder der Auswertung der Depositionsprofile in einem Hohlraum [HOPF et al. 1999], [VON KEUDELL et al. 1999]. Man erhält daraus aber nur eine Obergrenze für den *Haftkoeffizienten* s für das Methyl-Radikal von 10^{-3} bis 10^{-2} .

Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit a-C:H

Nicht nur in den Fusionsexperimenten sind die Oberflächen einem Fluß von atomarem Wasserstoff ausgesetzt. Durch die elektronenstoß-induzierte Dissoziation des Kohlenwasserstoffprecursors ist in jedem Depositionsplasma auch atomarer Wasserstoff enthalten. Atomarer Wasserstoff kann aufgrund seiner Reaktivität die Oberfläche von a-C:H-Schichten auf vielfältige Weise verändern. Er kann offene Bindungen an der Oberfläche absättigen und wird dadurch in die Schicht eingebaut. Er kann aber ebenso freie Bindungen schaffen, indem er gebundenen Wasserstoff abstrahiert oder thermisch aktiviert, Kohlenstoff erodiert. Die Wechselwirkung von a-C:H-Schichten mit atomarem Wasserstoff wurde von mehreren Autoren untersucht [KÜPPERS 1995], [VIETZKE et al. 1987] und ist gut verstanden. Die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der chemischen Erosion läßt sich konsistent beschreiben [HORN et al. 1994]. Danach werden in einem ersten Schritt durch das Angebot von atomarem Wasserstoff sp^2 -Bindungen im C:H-Netzwerk aufhydriert und in sp^3 -Gruppen umgewandelt. Die Aufhydrierung besitzt einen Wirkungsquerschnitt von $1,3 \text{ \AA}^2$ und ist temperaturunabhängig. In einem zweiten Schritt entstehen aus diesen sp^3 -koordinierten C-Gruppen durch Wasserstoffabstraktion radikalische C-Gruppen. Der Wirkungsquerschnitt für diese Abstraktion beträgt $0,05 \text{ \AA}^2$. Die entstandene offene Bindung kann entweder von einem weiteren Wasserstoffatom mit einem Wirkungsquerschnitt von $1,3 \text{ \AA}^2$ abgesättigt werden oder unter Abspaltung einer Methyl-Gruppe an einem benachbarten C-Atom zu einer sp^2 -Gruppe thermisch relaxieren. Durch diesen Prozeß kommt es mit steigender Temperatur zum Schichtabtrag. Bei Temperaturen über 600 K ist der erste Schritt der Aufhydrierung von sp^2 -Gruppen aber nur noch eingeschränkt möglich. Die Addition des ersten Wasserstoffatoms führt zu einem radikalischen Zwischenzustand, der thermisch instabil ist und unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms wieder zu einer sp^2 -Bindung relaxieren kann. Bei hohen Temperaturen nimmt deshalb die Erosionsausbeute wieder ab.¹

Wasserstoff ist jedoch nicht nur beim Schichtabtrag von Interesse, sondern spielt auch bei der Deposition von a-C:H-Filmen eine wesentliche Rolle. Von Keudell et al. [1995] konnten zeigen, daß sich bei der Deposition mit einem Methan-Plasma der Verlauf der Depositionsrate mit der Temperatur durch die temperaturabhängige Erosionsrate erklären läßt. Demnach ist der Aufwachs Vorgang eine Konkurrenz zwischen der Deposition von Kohlenwasserstoffen und der Erosion durch atomaren Wasserstoff. Möller et al. haben Wachstumsmodelle vorgeschlagen, in denen die Adsorption von Radikalen nur an freien Oberflächenbindungen geschehen kann. Die Anzahl freier Bindungen an der Oberfläche

¹Dieser H induzierten chemischen Erosion ist die thermische Desorption überlagert. Abhängig von der Schichtstruktur setzt diese Desorption zwischen 600 K und 800 K ein [MARUYAMA et al. 1999].

bestimmt die Wachstumsrate [MÖLLER et al. 1995]. In deren Bild werden diese *active sites* nur durch die Verlagerung durch den Ionenbeschuß erzeugt und können von atomarem Wasserstoff und Kohlenwasserstoff-Radikalen abgesättigt werden. Die Experimente von Shiratani et al. [1997] zeigen, daß die *Verlustwahrscheinlichkeit* von Methyl durch zusätzlichen Ionenbeschuß der Oberfläche um eine Größenordnung ansteigt, und bestätigen damit dieses Bild.

Freie Bindungen an der Oberfläche müssen aber nicht zwangsläufig nur durch energetische Teilchen entstehen, sondern können durch Abstraktionsreaktionen von reaktiven Radikalen wie dem atomarem Wasserstoff geschaffen werden. Aus der Bilanz zwischen dem Verlust von freien Bindungen durch die Addition von atomarem Wasserstoff und dem Schaffen von freien Bindungen durch die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff ergibt sich mit den bekannten Wirkungsquerschnitten im stationären Fall eine endliche Bedeckung von freien Bindungsplätzen. Adsorbiert an diesen freien Plätzen ein kohlenstofftragendes Radikal, so kann es ohne zusätzlichen Ionenbeschuß zum Schichtwachstum kommen. Dieser Mechanismus wird für das Wachstum von Diamant-Schichten durch die Pyrolyse von Wasserstoff und Methan an einem heißen Filament favorisiert [HARRIS 1990]. Der Prozeß wird in Monte-Carlo-Simulationen zum Schichtwachstum von Diamant berücksichtigt, konnte bis jetzt jedoch experimentell noch nicht nachgewiesen werden. Aufbauend auf diesem Aspekt wird in dieser Arbeit nicht nur die *Haftwahrscheinlichkeit* von Methyl-Radikalen auf a-C:H-Oberflächen absolut bestimmt, sondern auch der Einfluß von atomarem Wasserstoff auf die Größe des *Haftkoeffizienten* untersucht.

1.2 Produktion und Quantifizierung von intensiven Teilchenstrahlen

1.2.1 Herstellung von thermischen Radikalstrahlen hoher Flußdichte

Eine Möglichkeit, mit hoher Ausbeute Radikale zu erzeugen, stellt die Dissoziation in einem Niedertemperatur-Mikrowellenplasma dar. Man erreicht im Falle von Wasserstoff in sogenannten *surfatrone* Dissoziationsgrade bis zu 90% [ROUSSEAU et al. 1994], [SLEVIN und STIRLING 1981]. Das Problem ist jedoch, daß energetische Ionen oder Elektronen im Teilchenstrahl nicht zu vermeiden sind und diese die zu untersuchenden Oberflächenreaktionen beeinflussen können. Zusätzlich kommt es zu Verunreinigungen im Strahl, da das Wasserstoffplasma die begrenzenden Wände erodiert, und sich die Erosionsprodukte im Teilchenspektrum wiederfinden. Für Kohlenwasserstoffradikale ist ein Plasma als Quelle ungeeignet, da sich gezeigt hat, daß bereits bei sehr geringen Drücken Ionen-Molekül-

Reaktionen stattfinden [JACOB 1998], die eine Vielzahl von Teilchensorten produzieren, und sich damit kein reiner Radikalteilchenstrahl herstellen läßt. Neben der Dissoziation in einem Plasma, die die hier gestellten Anforderungen nicht erfüllen kann, bietet sich als Option zur Erzeugung von neutralen Radikalen die direkte thermische Dissoziation an einer heißen Oberfläche. Wasserstoff läßt sich bei Temperaturen über 2000 K effektiv dissoziieren. Als Material verwendet man aufgrund des geringen Dampfdrucks bei hohen Temperaturen in der Regel die Metalle Tantal, Rhenium oder Wolfram. Die Produktion von Kohlenwasserstoff-Radikalen ist weitaus komplexer als die einfache thermische Zersetzung des Wasserstoffs. Bei der Dissoziation des Precursormoleküls ist eine Vielzahl von Reaktionen möglich, die zu verschiedenen reaktiven Endprodukten führen. Es ist deshalb notwendig, geeignete Moleküle zu finden, die bevorzugt zu dem gewünschten Radikal thermisch dissoziieren. Zur Produktion von Methyl-Radikalen benutzt man dafür häufig Methyljodid [FOORD et al. 1998] oder metallische Verbindungen wie $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ [MC FADDEN et al. 1969]. Sie haben jedoch den Nachteil, daß neben dem gewünschten Methyl-Radikal auch Metall-Atome entstehen, die ebenfalls eine große *Haftwahrscheinlichkeit* besitzen, und daher solche Teilchenstrahlen für Oberflächenreaktion von Methyl mit a-C:H ungeeignet sind. Eine andere Möglichkeit ist die Pyrolyse von Azomethan $((\text{CH}_3)_2\text{N}_2)$. Es zersetzt sich bei 1150 K vollständig und neben CH_3 -Radikalen entstehen nur stabile Kohlenwasserstoffe und inerte Stickstoffmoleküle [HEYDTMANN und BOGLU 1992], [PENG et al. 1992]. Es wird deshalb in dieser Arbeit als Precursormolekül verwendet. Azomethan ist bei Raumtemperatur instabil und deshalb nicht lagerfähig. Die Herstellung ist aufwendig und gefährlich, so daß als Alternative die Dissoziation von Methan als Quelle für CH_3 untersucht wird, ein Weg, den bereits Eltenton [1947] vorgeschlagen hat.

Die einfachste Form der Pyrolyse ist die Zersetzung an einem heißen Draht (*hot-filament-Verfahren*), ein Verfahren, das seit über 85 Jahren Verwendung findet [LANGMUIR 1914] und heute in der Diamantsynthese weit verbreitet ist [CELIH und BUTLER 1991]. Die Ausbeute an Radikalen ist jedoch gering, da bei dem üblichen Partialdruck von ca. 50 mbar die mittlere freie Weglänge nur wenige Millimeter beträgt. Zusätzlich ist die thermische Belastung der Substrate durch den Sichtkontakt mit den heißen Filamenten für die hier verfolgte Anwendung zu hoch. Polymerartige a-C:H-Schichten sind bereits bei Temperaturen von 600 K thermisch instabil und verändern ihre Stöchiometrie [MARUYAMA et al. 1999], was eine minimale thermische Belastung durch die Quelle voraussetzt. Höhere Ausbeuten ermöglichen Anordnungen, bei denen das Gas in einem geheizten Volumen dissoziiert und nur über eine kleine Öffnung in einer Wand gemäß einer Knudsen-Effusion austreten kann [LAMB und RETHERFORD 1950 + 1951], [FLUENDY et al. 1966], [SAKURAI et al. 1977]. Gleiches gilt für die sogenannten *supersonic jets*, bei denen die Dissoziation in einem

mit Inertgas verdünnten Gasgemisch bei hohem Druck geschieht und die Überschall-Expansion in einer Druckstufe zur Strahlformung ausgenutzt wird [KOHN et al. 1992]. Um in der Depositionskammer genügend große mittlere freie Weglängen sicherstellen zu können, muß man jedoch, ähnlich wie bei Plasmaquellen, die Austrittsöffnung und damit den Durchsatz unvorteilhaft klein wählen oder differentielle Pumpstufen zwischen Quellenraum und Experimentkammer einführen. Dies läßt sich umgehen, wenn man über definierte Strahlformung die Teilchflußdichte entlang der Strahlachse erhöht. Man gestaltet dafür das geheizte Volumen in Form eines dünnen Rohres [EISENSTADT 1965]. Unter Molekularstrahlbedingungen kommt es zu einer ausgeprägten vorwärtsgerichteten Strahlformung.

1.2.2 Strahlformung bei der Molekularströmung

Strahlformung in langen zylindrischen Rohren bei niedrigen Drücken war bereits vor 70 Jahren Gegenstand der Forschung. Erste Arbeiten von Clausing [1930 und 1932] zeigten, daß man mit zylindrischen Rohren bei niedrigen Drücken Teilchenstrahlen erzeugen kann, deren Winkelverteilung deutlich von der einer dünnen Blende abweicht. Aufgrund dieser ausgeprägten Strahlformung erreicht man bei gleichem Hintergrunddruck und damit gleichen Anforderungen an die Pumpleistung eine höhere Intensität auf der Strahlachse gegenüber einem einfachen Kosinus-Emitter. Dieses Richtvermögen wird in der Literatur als *peaking factor* bezeichnet und ist definiert als das Verhältnis der Intensität auf der Achse der Strahlquelle bezogen auf der einer unendlich dünnen Blende. Mit zunehmender Länge der Rohre kommt es zu einer immer stärker vorwärtsgerichteten Strahlformung. Dies kann wie folgt erklärt werden: Mit wachsender Länge des Rohres steigt die Wahrscheinlichkeit, daß Teilchen, die nicht parallel zur Achse das Rohr durchlaufen, durch einen Wandstoß das Rohr wieder durch den Eingang verlassen können. Ausgedrückt wird dies durch die Durchlaufwahrscheinlichkeit W : Für lange Kapillaren ist sie nur definiert durch den Durchmesser D und die Länge L der Kapillare [GOTTWALD 1973]:

$$1/W = 1 + \frac{3}{4} \left(1 + \frac{L}{D}\right). \quad (1.1)$$

Dabei wurde angenommen, daß die Teilchen am Auftreffort an der Kapillaren-Innenwand nicht „optisch“ reflektiert werden, sondern diese diffus wieder verlassen, d.h. jede Richtung ist gleich wahrscheinlich. Für den Teilchenfluß von der Oberfläche ergibt sich daraus eine Kosinusverteilung. Clausing konnte analytisch zeigen, daß unter diesen Bedingungen die Form der Winkelverteilung nur vom Verhältnis zwischen Durchmesser und Länge des Rohres abhängt. Mit der Annahme einer diffusen Reflexion der Teilchen an der Kapillarenwand

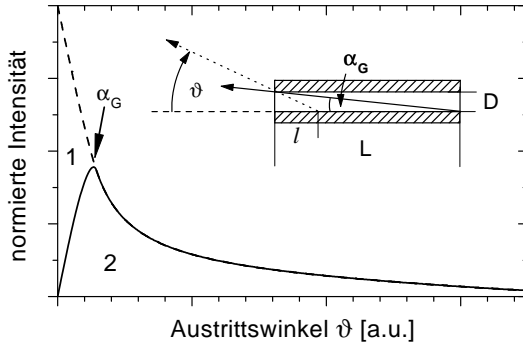


Abbildung 1.1: Grafische Darstellung der Gleichungen (1.2) bis (1.5).

1: direkter Beitrag vom Eingang.

2: Beitrag über Wandstöße.

ergeben sich aus geometrischen Überlegungen [CLAUSING 1930] analytische Ausdrücke für die Winkelverteilung $I(\vartheta)$ der emittierten Teilchen [GOTTWALD 1973]. Man unterscheidet zwischen Beiträgen, die direkt vom Eingang des Rohres stammen (I_{dir}) und welchen, die auf dem Weg durch das Rohr mindestens einen Wandstoß erlebt haben (I_w). Zur Veranschaulichung sind die Beiträge zusätzlich in Abb. 1.1 dargestellt. Zur Einteilung wurde der Grenzwinkel α_G eingeführt: $\alpha_G = \arctan \frac{D}{L}$. Teilchen, deren Austrittswinkel ϑ größer als α_G ist, müssen die Wand gestoßen haben. v_a beschreibt die normierte Teilchenstoßrate am Kapillarenaustritt und wird weiter unten diskutiert.

$0 < \vartheta < \alpha_G$: Mit der Abkürzung $b = \frac{L}{D} \cdot \frac{1}{\tan \vartheta}$ gilt:

$$I_{dir}(\vartheta) = \cos \vartheta \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \{ \arccos b - b \cdot \sqrt{1 - b^2} \}, \quad (1.2)$$

$$I_w(\vartheta) = \frac{1}{\pi} \cdot \cos \vartheta \cdot \{ 2v_a \cdot (b \cdot \sqrt{1 - b^2} + \arcsin b) + \frac{8}{3} \cdot v_a \cdot \frac{1}{\tan \vartheta} \cdot (1 - (1 - b^2)^{\frac{3}{2}}) \}. \quad (1.3)$$

Zum Signal unter dem Winkel ϑ trägt die gesamte Kapillare bei.

$$\underline{\alpha_G < \vartheta < \frac{\pi}{2}}: \quad I_{dir}(\vartheta) = 0. \quad (1.4)$$

$$I_w(\vartheta) = \cos \vartheta \cdot v_a \cdot \left\{ 1 + \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{1}{\tan \vartheta} \right\}. \quad (1.5)$$

Zu beachten ist, daß zum Signal unter dem Winkel ϑ nur ein Teil des Rohres l beiträgt ($l = \frac{D}{\tan \vartheta}$).

Das Röhrchen wurde als Punktquelle angenommen, was für die meisten Fälle, in denen man die Winkelverteilung in großem Abstand vom Kapillarenaustritt aus betrachtet, gut erfüllt ist. Als Grenzfall für ein Rohr mit der Länge Null ergibt sich aus den Ausdrücken für $I(\vartheta)$ folgerichtig die Kosinusverteilung, entsprechend dem Fall einer unendlich dünnen Blende. Die Ausdrücke $I(\vartheta)$ sind so normiert, daß gilt: $I(0) = 1$. Mit dieser Normierung berechnet sich z.B. mit bekannter Flächenstoßrate ν_0 am Eingang und der Querschnittsfläche $R^2\pi$ der Kapillare der Durchsatz an Teilchen Γ zu:

$$\Gamma = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\nu_0}{\pi} R^2\pi I(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = I_0 \cdot 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta. \quad (1.6)$$

$I(\vartheta)$ ist also gleichzusetzen mit der normierten Strahlintensität in der Richtung ϑ in Teilchen pro Sekunde und Steradian. I_0 gibt den Fluß auf der Achse an und läßt sich mit Gl. 1.6 bei bekanntem Durchsatz ausrechnen. In dieser Schreibweise berechnet sich die Flußdichte eines Knudsen-Emitters bei gegebenem Durchsatz Γ aus (siehe auch [DUSHMAN 1962]):

$$I_0^{\cos} = \frac{\Gamma}{\pi} . \quad (1.7)$$

Der *peaking factor* χ als Verhältnis der Intensität I_0 zur Intensität I_0^{\cos} eines Knudsen-Emitters bei gleichem Durchsatz läßt sich damit einfach angeben:

$$\chi = \frac{I_0}{I_0^{\cos}} = \frac{\pi}{2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta} . \quad (1.8)$$

Das Maximum der Flußdichte j_0 auf ein gedachtes Substrat im Abstand r ergibt sich dann zu:

$$j_0 = \frac{I_0}{r^2} = \frac{\chi \cdot I_0^{\cos}}{r^2} = \frac{\chi \cdot \Gamma}{r^2 \pi} \quad (\text{in Teilchen pro Fläche und Zeit}) . \quad (1.9)$$

Bei der Ableitung der Ausdrücke für die Winkelverteilung wurde angenommen, daß die Kapillare einen Gasbehälter mit der Teilchenzahldichte n_0 mit einem zweiten verbindet, in dem die Teilchenzahldichte vernachlässigbar ist, so daß keine Teilchen in den ersten Behälter zurückkehren können. Die Geschwindigkeitsverteilung im ersten Behälter sei isotrop, so daß sich aus der mittleren Teilchengeschwindigkeit \tilde{v} die Flächenstoßrate ν_0 ergibt zu:

$$\nu_0 = \frac{1}{4} \tilde{v} n_0 . \quad (1.10)$$

Die normierte Stoßrate v_a ist daher definiert über die tatsächlich am Rohraustritt herrschende Stoßrate ν_a zur Stoßrate im ersten Behälter ν_0 :

$$v_a = \frac{\nu_a}{\nu_0} . \quad (1.11)$$

Die Beiträge $I_w(\vartheta)$ der Teilchen, die mindestens einen Wandstoß erlebt haben, sind nicht nur durch das Verhältnis des Durchmessers D zur Länge L des Röhrchens bestimmt, sondern hängen auch von dieser normierten Stoßrate v_a am Rohraustritt ab. Daher ist es eine wesentliche Voraussetzung für die Bestimmung der Winkelverteilung, den Dichteabfall entlang der Kapillare und damit die Stoßrate am Austritt richtig zu beschreiben.² Viele Versuche über die Größe der tatsächlichen Stoßrate waren jedoch inkonsistent, da die Integration der Winkelverteilung über den Halbraum abhängig von der Wahl von D/L nicht den tatsächlichen Durchfluß ergaben [JONES et al. 1969], [ZUGENMAIER 1965],

[GIORDEMAINE und WANG 1959] oder die Durchlaufwahrscheinlichkeit nicht unabhängig vom Betrachtungsort in der Kapillare war [ZUGENMAIER 1965], [CLAUSING 1930], [GIORDEMAINE und WANG 1959]. Aufgrund der Massenerhaltung ist dies für den stationären Fall jedoch zwingend notwendig.

Gottwald [1973] konnte durch die iterative Lösung der Clausingschen Differentialgleichungen für Rohre beliebiger Länge die stationäre Verteilung der Stoßrate der Teilchen entlang der Kapillare berechnen und erhielt für v_a einen sehr einfachen Ausdruck: Durch die Einschränkung, daß die Durchlaufwahrscheinlichkeit für die Strahlteilchen an jedem Ort der Kapillare im stationären Fall gleich sein muß, erhält man einen zur Mitte des Rohres punktsymmetrischen Verlauf für die Dichte. Für kurze Rohre ist der Dichtegradient entlang des Rohres konstant, bei längeren Rohren besitzt er in der Mitte einen Minimalwert und nimmt zu beiden Enden hin zu. Gottwald konnte aber zeigen, daß der Dichteabfall wenigstens in der Nähe des Rohrausgangs durch eine lineare Funktion beschrieben werden kann. Dabei verläuft der Gradient so, daß bei linearer Extrapolation der Wert 0 bzw. n_0 in einem Abstand von der Kapillare erreicht wird, der durch den Radius R gegeben ist, wie in Abb. 1.2 illustriert.

Nimmt man einen konstanten Dichtegradienten wie in Abb. 1.2 entlang des gesamten Rohres an, so ist die normierte Stoßrate v_a am Ausgang des Rohres gegeben durch:

$$v_a = \frac{\nu_a}{\nu_0} = \frac{R}{L + D} . \quad (1.12)$$

Gleichung 1.12 ist nicht die einzige Möglichkeit, die Stoßrate zu beschreiben. Ihr wird jedoch hier der Vorzug vor den anderen Vorschlägen gegeben, da sie eine einfache Beschreibung darstellt und sich von den anderen Lösungen nur im Bereich der Meßgenauigkeit von einigen Prozent unterscheidet [TSCHERSICH und VON BONIN 1998], [OLANDER und KRUGER 1970].

Unabhängig von der Wahl für v_a wurde das nach der Theorie von Clausing erwartete maximale Richtvermögen jedoch in vielen Experimenten aus folgendem Grund nicht er-

²Bislang wurden unterschiedliche Ansätze entwickelt: Die Annahme einer verschwindenden Teilchendichte am Rohrausgang und der Teilchendichte n_0 des ersten Gasbehälters am Eingang des Rohres [GIORDEMAINE und WANG 1959], [HANES 1960] waren nicht im Einklang mit den gemessenen Daten. Die von Clausing [1930] ursprünglich vorgeschlagene Abweichung der Stoßraten von ihrem Wert in den jeweiligen Gasbehältern am Rohreingang und -ausgang ist anschaulich zu erklären: Indem Teilchen, vom ersten Behälter in das Rohr eintreten und dieses ohne Wandstoß durchfliegen können, kommt es in der näheren Umgebung des Kapillareneingangs zu einer Reduktion der Teilchendichte und entsprechend am Austritt im zweiten Behälter lokal zu einem Dichteanstieg. Die Stoßrate am Eintritt muß also geringfügig kleiner sein als n_0 und dementsprechend kann sie am Austritt nicht Null sein. Dayton [1958] konnte zeigen, daß die Winkelverteilung der Beiträge in den beiden Kammern komplementär zueinander sind, was diese einfache Vorstellung unterstützt.

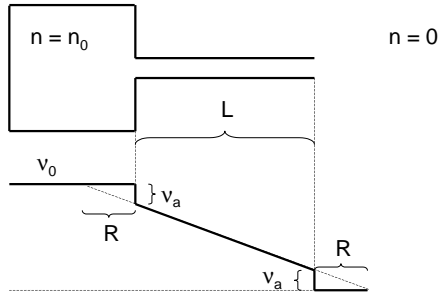


Abbildung 1.2: Grafische Darstellung des Dichtegradienten gemäß der Beschreibung nach Gottwald [1973a].

reicht: Für den Fall der Knudsen-Strömung, bei der die mittlere freie Weglänge größer als der Durchmesser D aber kleiner als die Länge L des Röhrchens ist, wird die Wahrscheinlichkeit, daß Teilchen die Kapillare ohne Stöße in der Gasphase durchlaufen können, verschwindend gering. Man spricht dann vom „*opaque mode*“. Durch diese Teilchenstöße kommt es zu einer Reduktion des *peaking factors*. Freie Molekularströmung liegt aber erst dann vor, wenn die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen wesentlich größer ist als die Länge L des Röhrchens. Man spricht dann vom „*transparent mode*“. In diesem Fall lassen sich die Experimente mit den Clausingschen Formeln beschreiben. Für den Grenzdruck p im Röhrchen erhält man damit folgende Bedingung, abhängig von der Temperatur T und dem Moleküldurchmesser d_m :

$$p \cdot L \ll \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} d_m^2} \quad \text{aus} \quad \lambda \gg L . \quad (1.13)$$

Für Helium bei Raumtemperatur ergibt sich daraus z.B. ein Grenzwert für $p \cdot L$ von 10^{-2} mbar cm. Bei einer angestrebten Stoßrate am Kapillarenaustritt von 10^{19} Teilchen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ erhält man aus Gl. 1.10 mit der allgemeinen Gasgleichung einen Druck in der Größenordnung von 0,1 mbar. Mit Gl. 1.13 folgt daraus eine Länge der Kapillare von unter einem Millimeter. Der Fall der freien Molekularströmung ist daher nur für die Produktion von intensiven Teilchenstrahlen mit Mikrokanal-Molekularstrahlquellen von praktischer Bedeutung [GIORDEMAINE und WANG 1959], [OLANDER 1969], [CAMPBELL und VALONE 1985], nicht aber für den Fall einer einfachen Kapillare. Man hat es dort vielmehr mit dem Fall zu tun, daß freie Molekularströmung nur in einem begrenzten Gebiet am Ausgang der Kapillare vorherrscht.

Giordemaine und Wang [1959] und Zugenmaier [1965] versuchten, den Einfluß der Teilchenstöße in der Gasphase auf den Teilchendurchsatz und die Winkelverteilung zu beschreiben. Aufgrund der Tatsache, daß die Strömung im *opaquen* Bereich immer noch molekular ist (der Strömungswiderstand ist unabhängig vom Druck), kann der Ansatz eines linearen Dichtegradienten verwendet werden. Im Bereich viskoser Strömung gilt dieser Ansatz nicht mehr. Die Ergebnisse lassen sich allerdings dann als Effusion aus einer Kapillare mit redu-

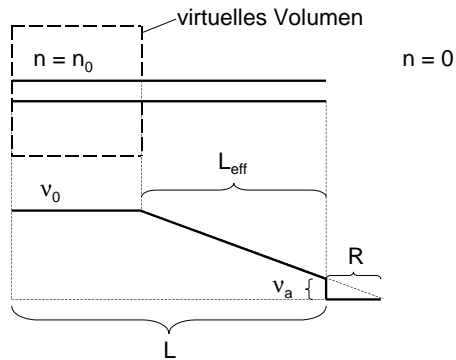


Abbildung 1.3: Grafische Darstellung des Dichteabfalls gemäß der Beschreibung nach Tschersich und von Bonin [1998]. Teilchen starten von einem gedachten Volumen mit einer Kosinusverteilung. Die Länge der strahlformenden Kapillare ist eine effektive Länge L_{eff} .

zierter Länge beschreiben.³ Die Vorstellung ist, daß nur ein begrenzter Teil der Kapillare nahe des Ausgangs zur Strahlformung beiträgt. Tschersich und von Bonin [1998] zeigten in ihrer Arbeit, daß man mit einem einfachen Modell einer effektiven Länge L_{eff} arbeiten kann und sich die Ergebnisse sehr gut beschreiben lassen. Die Größe L_{eff} ist dann aber keine reale Länge mehr, sondern stellt den einzigen freien Parameter dar, mit dem das Modell an die gemessenen Winkelverteilungen angepaßt werden kann. Man beschreibt das Problem so, als ob die Teilchen von einer gedachten Membran im Abstand L_{eff} vom Kapillarenaustritt mit einer Kosinusverteilung starten, von wo die Stoßrate linear zum Austritt abnimmt. Diese Beschreibung ist gleichbedeutend mit der Strömung durch eine Kapillare der Länge L_{eff} aus einem virtuellen Volumen, in dem die Stoßrate ν_0 herrscht, wie in Abb. 1.3 angedeutet. In ersterem Bild macht ein anfänglicher Dichtesprung in der gleichen Größe wie am Rohrausgang keinen Sinn, so daß man gemäß Abb. 1.3 als Startwert an der gedachten Membrane die Stoßrate ν_0 wählt. Für die normierte Stoßrate v_a ergibt sich dann:

$$v_a = \frac{\nu_a}{\nu_0} = \frac{R}{L_{\text{eff}} + R}. \quad (1.14)$$

Zusammen mit den Ausdrücken 1.2 bis 1.5 läßt sich mit der normierten Stoßrate von Gl. 1.14 die Strahlformung in einer Kapillare, bei der Molekularströmung nur in einem begrenzten Bereich am Ausgang vorherrscht, analytisch beschreiben.

³Bei zu hohen Durchsätzen läßt sich jedoch auch dieses Modell nicht mehr anwenden. Kommt man in den Bereich, bei der die mittlere freie Weglänge sehr viel kleiner als der Durchmesser des Rohres ist, so entspannt sich das Gas isentrop. Der Durchsatz ist dann bestimmt durch das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und Volumen. Jones et al. [1969] haben gezeigt, daß der maximale *peaking factor* in diesem Grenzfall dann beschränkt ist. Für zweiatomige Moleküle lassen sich nur Intensitätssteigerungen von 1,5 und für einatomige Gase von 2,0 gegenüber einem Kosinus-Emitter erreichen. Beijerinck und Verster [1975] geben dafür Werte von 1,26 bzw. 1,97 an.

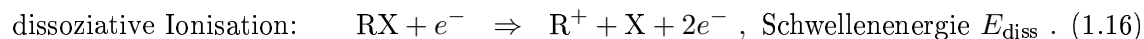
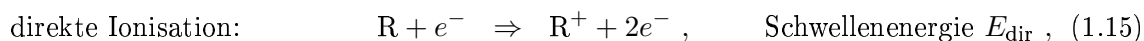
1.3 Nachweis von Radikalen

Zum direkten Nachweis von Radikalen werden oft optische Methoden eingesetzt. Sie erlauben im allgemeinen jedoch nur die Messung liniengemittelter Teilchendichten. Mit der Massenspektrometrie hingegen kann man den absoluten Fluß der Teilchen orts aufgelöst bestimmen. Der eigentliche Nachweis von Neutralteilchen mit einem Massenspektrometer erfolgt über einen Ionisationsprozeß durch Elektronenstoß in einem Ionisationsraum und die anschließende Trennung nach dem Verhältnis von Ladung und Masse in dem darauffolgenden Massenfilter. Dieses Nachweisprinzip bringt aber den Nachteil mit sich, daß bei dem Ionenstoß die Moleküle dissoziieren können, so daß man unterscheiden muß zwischen tatsächlich ins Massenspektrometer eintretende Teilchen und erst im Massenspektrometer selbst entstandene Teilchen.

Der Nachweis von Radikalen mit einem Massenspektrometer kann im Prinzip mit zwei unterschiedlichen Methoden geschehen: dem Nachweis bei geringer Elektronenenergie (~ 10 eV), in der Literatur als Auftrittspotential- oder Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie bezeichnet (ITMS: Ionization Threshold Mass Spectrometry) oder dem Nachweis bei höherer Elektronenenergie (~ 70 eV), im weiteren als „Standard“-Massenspektrometrie (MS) bezeichnet. Im folgenden werden beide Verfahren vorgestellt und ihre Vor- und Nachteile herausgearbeitet.

1.3.1 Die Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (ITMS)

Die Ionisationsschwellenmassenspektrometrie wurde ursprünglich zum Nachweis von Methyl-Radikalen und deren Reaktionskinetik mit anderen Kohlenwasserstoffen entwickelt [ELTENTON 1947]. Bei der ITMS wird die unterschiedliche Schwellenenergie für die direkte Ionisation von Radikalen R und die dissoziative Ionisation der stabilen „Mutter“-Moleküle RX ausgenutzt, um zu unterscheiden, aus welchem Reaktionskanal die nachgewiesenen Ionen R^+ stammen:



Aufgrund der Bindungsenergie der Bindung R-X, die im zweiten Fall zusätzlich aufgebracht werden muß, ist die Schwellenenergie E_{diss} für die dissoziative Ionisation immer größer als die für den direkten Prozeß. Verwendet man eine Elektronenenergie, die kleiner als E_{diss} aber größer als E_{dir} ist, kann das Ion R^+ nur aus dem Radikal entstehen, was eine eindeutige Nachweismethode für das Radikal R darstellt. Der Nachteil ist jedoch, daß die Ionenausbeute in der Regel um mehrere Größenordnungen kleiner ist als bei höheren

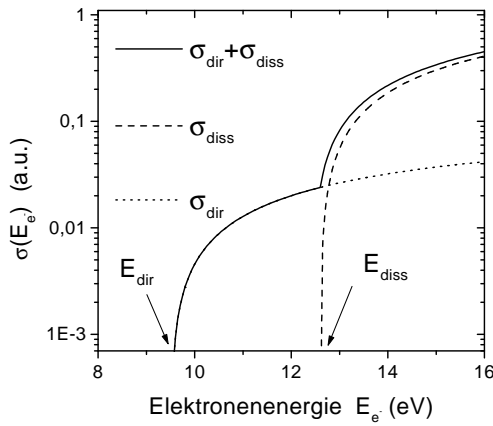


Abbildung 1.4: Prinzip der ITMS: Oberhalb der Schwelle der dissoziativen Ionisation E_{diss} tritt beim Nachweis von Radikalen ein zusätzliches Signal des „Mutter“-Moleküls auf. Unterhalb dieser Schwelle ist das Signal nur noch durch den direkten Nachweis des Radikals bestimmt.

Elektronenenergien, da der Wirkungsquerschnitt für die Stoßionisation in der Nähe der Schwelle sehr klein ist (siehe Abb.1.4).

Bei der Massenspektrometrie im allgemeinen ist das erhaltene Signal proportional der vorhandenen Teilchenzahl im Ionisationsvolumen. Die Proportionalitätskonstante hängt ab vom Elektronenstrom I_{e^-} , dem energieabhängigen Wirkungsquerschnitt für die Stoßionisation $\sigma(E_e)$, der effektiven Transmissionswahrscheinlichkeit der Radikale bis zur Ionenquelle sowie im Massenfilter, der Extraktionswahrscheinlichkeit aus dem Ionisationsraum und dem Nachweisvermögen der Teilchen durch den Detektor. Eine separate Quantifizierung dieser einzelnen Beiträge ist sehr aufwendig und mit großen Fehlern behaftet. Dieses Problem wird umgangen, indem man den Nachweis der Radikale vergleicht mit einer Kalibrierung einer Gassorte K ähnlicher Masse mit bekanntem Wirkungsquerschnitt σ und bekannter Teilchenzahl n [KOJIMA et al. 1989], [KAE-NUNE et al. 1995].

Wird die Elektronenenergie im Ionisator beginnend bei E_{dir} bis E_{diss} verändert, so erhält man ein Signal für das Radikal R, das dem Verlauf des Wirkungsquerschnitts σ_R folgt (siehe Abb. 1.4).⁴ Aus einem Vergleich der Meßdaten mit dem Wirkungsquerschnitt läßt sich ein Skalierungsfaktor α_R bestimmen:

$$\text{Signal}(\text{R}^+) = \alpha_R \cdot \sigma_{\text{R}^+} . \quad (1.17)$$

Die gleiche Messung führt man für das Kalibriergas K mit bekannter Teilchenzahl $n(\text{K})$ aus und erhält daraus den Skalierungsfaktor β_K :

$$\text{Signal}(\text{K}^+) = \beta_K \cdot \sigma_{\text{K}^+} . \quad (1.18)$$

⁴Eine Übereinstimmung ist aber nur dann zu finden, wenn der effektiv zur Ionisation beitragende Anteil des Emissionstroms I_{e^-} aufgrund sich ändernder Potentialverteilungen im Ionisationsraum nicht selbst von der Elektronenenergie abhängt, was mit den gut bekannten Wirkungsquerschnitten für die Stoßionisation von Edelgasen überprüft werden kann.

Die gesuchte Teilchenzahl an Radikalen $n(\text{R})$ ergibt sich mit der bekannten Teilchenzahl $n(\text{K})$ aus dem Quotienten der Skalierungsfaktoren und dem Maximum der partiellen Wirkungsquerschnitte:

$$\frac{n(\text{R})}{n(\text{K})} = \frac{\alpha_{\text{R}}}{\beta_{\text{K}}} \cdot \left(\frac{\sigma_{\text{K}^+}}{\sigma_{\text{R}^+}} \right)_{\text{max}} . \quad (1.19)$$

Dabei wird angenommen, daß sich der Nachweisprozeß des Radikals R von dem des stabilen Moleküls K im Ionisationsraum nicht unterscheidet. Man hat daher sicherzustellen, daß es im Falle des Radikalteilchennachweises zu keinen Verlustprozessen durch Rekombinationsstöße in der Gasphase oder an einer begrenzenden Wand kommt oder chemische Reaktionen an den heißen Filamenten stattfinden. Desweiteren muß man sicherstellen, daß sich die Transmission im Nachweissystem für R^+ und K^+ nicht unterscheidet, was durch die Wahl eines Kalibriergases mit ähnlicher Masse gewährleistet ist.

Weiterhin ist bei der quantitativen ITMS wichtig, daß man als Kalibriermessung nicht einen dissoziativen Ionisationsprozeß sondern ebenso wie beim Nachweis des Radikals selbst einen direkten Ionisationsprozeß verwendet. Bei der dissoziativen Ionisation kann es aufgrund des Franck–Condon–Effekts zu schnellen Fragmenten kommen, deren Extraktionswahrscheinlichkeit aus dem Ionisationsraum sich deutlich von Teilchen mit thermischer Geschwindigkeit unterscheidet und daher die Radikalteilchendichte deutlich überschätzt werden kann [SINGH et al. 2000].

1.3.2 Die Standard–Massenspektrometrie (MS) – ein inverses Problem

Eine zweite Möglichkeit mit einem Quadrupolmassenspektrometer Radikale nachzuweisen, stellt die „gewöhnliche“ Massenspektrometrie dar mit Elektronenenergien typischerweise im Bereich zwischen 50 eV und 100 eV. Der Vorteil dieser Methode ist, daß man sich im Bereich des Maximums des Wirkungsquerschnitts für die Stoßionisation befindet, und die Signale damit deutlich größer sind als im Falle der ITMS. Im Ionisator des Massenspektrometers kommt es in diesem Energiebereich bei der Wechselwirkung der Elektronen mit den Neutralgasteilchen aber nicht nur zur direkten Stoßionisation, sondern auch zur dissoziativen Ionisation und Mehrfachionisation. Zusätzlich kommt es am heißen Filament zur Dissoziation oder Polymerisation von stabilen Molekülen. Beim Nachweisprozeß von neutralen Molekülen entstehen daher neben dem einfach geladenen Ion des „Mutter“-Moleküls eine Reihe von Ionen mit unterschiedlichem Verhältnis von Ladung zu Masse. Abhängig von der Geometrie und den Spannungsverhältnissen im Ionisationsraum entsteht so für jedes eintretende Molekül eine für das Gerät charakteristische Massenverteilung. Da der Prozeß der dissoziativen Ionisation dominiert, entstehen neben dem Ion des „Mutter“-Moleküls im wesentlichen nur leichtere Fragmente. Man spricht deshalb von Fragmentierungsmuster

bzw. *cracking pattern*. Der Detektor des Massenspektrometers liefert also für den Kanal der Masse n das Signal d_n , das sich zusammensetzt aus den Beiträgen c_{ni} , die das charakteristische *cracking pattern* \mathbf{c}_i jeder Molekülsorte i der Teilchenzahl x_i^{abs} vorgibt:

$$d_n = \sum_i c_{ni} \cdot \zeta_i \cdot x_i^{\text{abs}}. \quad (1.20)$$

Dabei entspricht das Fragmentierungsmuster \mathbf{c}_i einer beliebig normierten Massenverteilung, die mit der gerätespezifischen Nachweisempfindlichkeit ζ_i für die jeweilige Teilchensorte zu multiplizieren ist, um die gemessenen Signale in absolute Teilchenzahlen umrechnen zu können. Im folgenden sei hier x_i eine effektive Teilchenzahl, in der diese relative Empfindlichkeit ζ_i für die Teilchensorte i integriert ist:

$$x_i \equiv \zeta_i \cdot x_i^{\text{abs}}. \quad (1.21)$$

In Vektorschreibweise läßt sich das Problem dann vereinfacht wie folgt darstellen:

$$\mathbf{d} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}, \quad (1.22)$$

wobei die N Elemente des Massenvektors $\mathbf{d} = (d_1, d_2, \dots, d_N)^T$ die Intensitäten der gemessenen Massenpeaks sind, der Vektor $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_I)^T$ die effektiven Teilchenzahlen der I Elemente enthält und die Spalten \mathbf{c}_i der Matrix $\mathbf{C} = (\mathbf{c}_1 \dots \mathbf{c}_I)$ die N -Beiträge des Fragmentierungsmusters des jeweiligen Moleküls beschreiben.

Die quantitative Analyse von Gasgemischen, d.h. die Ermittlung der absoluten Teilchenzahlen stellt damit ein inverses Problem dar: Aus einem gemessenen Massenspektrum läßt sich mit der Annahme über die möglichen Teilchensorten und mit der Kenntnis deren Fragmentierungsmuster die Teilchenzahl in dem Gasgemisch berechnen:

$$\mathbf{x} = \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{d}. \quad (1.23)$$

Typische Werte für die Fragmentierungsmuster finden sich in der Literatur für eine Vielzahl von Molekülen [CORNU und MASSOT 1979], [STENHAGEN et al. 1974]. Sie sind jedoch nur als Richtwerte anzusehen und unterscheiden sich je nach Bauart und Betriebsparameter der Ionenquelle von Gerät zu Gerät. Hinzu kommt, daß die Transmission der Ionen im Quadrupolfeld von den spezifischen Einstellungen der Potentiale im Ionisator und am Quadrupolstabsystem abhängt. Ohne die genaue Kenntnis der massenabhängigen Transmission des Massenspektrometers sind die Tabellen daher für quantitative Analysen nicht anwendbar. Vielmehr muß man bei jedem System das Fragmentierungsmuster für Kalibriergase messen und die Nachweisempfindlichkeit bei bekanntem Druck oder Fluß bestimmen. Mit

diesen Kalibriermessungen läßt sich dann versuchen, Aussagen über ein unbekanntes Gasgemisch aus einer massenspektrometrischen Messung zu treffen. Dies gestaltet sich jedoch schwierig, da sowohl die Kalibriermessungen als auch die eigentliche Messung mit einem Fehler ε behaftet ist und damit die Rückwärtsrechnung von

$$\mathbf{d} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{x} + \varepsilon , \quad (1.24)$$

im allgemeinen nicht mehr gelingt.

Bislang ist es üblich, die Massenspektren ohne Berücksichtigung der Fehler mit einer rekursiven Methode auszuwerten [DAGEL et al. 1996]: Beginnend bei der höchsten noch signifikanten Masse, die nur einer Molekülsorte zuzuordnen ist, subtrahiert man sukzessive die aus vorigen Kalibriermessungen bekannten Fragmentierungsmuster, bis alle auftretenden Molekülsorten berücksichtigt sind. Die Intensitäten, die sich keinem Fragmentierungsmuster von stabilen Molekülen zuordnen lassen, werden Radikalen zugeschrieben. Die Absolutquantifizierung geschieht dann in ähnlicher Weise wie im vorigen Abschnitt mit der ITMS-Methode beschrieben, indem man die erhaltenen Signale mit Kalibriermessungen reiner Gase bekannter Teilchendichte vergleicht. Damit gelingt eine ausreichend gute quantitative Bestimmung von einfachen Gasgemischen und von stabilen Molekülen, die einen dominanten Beitrag zum Spektrum liefern. Die Auswertung von komplexen Gasgemischen oder die Identifizierung und Interpretation von stabilen oder radikalischen Spurengasen ist durch die bei dieser Methode auftretende Fehlerfortpflanzung jedoch ohne Aussagekraft. Die Bayessche Wahrscheinlichkeitstheorie bietet eine Möglichkeit, dieses inverse Problem konsistent zu lösen und die Kalibriermessungen zusammen mit der eigentlichen Messung gleichwertig zu behandeln. Sie berücksichtigt die individuellen Fehler der Meßwerte, so daß man als Ergebnis nicht nur die Erwartungswerte der gesuchten Teilchenzahlen und der Fragmentierungsmuster erhält, sondern auch deren Vertrauensintervalle.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Bayessche Datenanalyse

Im letzten Abschnitt wurden die zwei unterschiedlichen Methoden präsentiert, um Radikale mit einem Quadrupolmassenspektrometer nachzuweisen. Dieses Kapitel stellt eine Methode vor, mit der das inverse Problem der quantitativen Massenspektrometrie gelöst werden kann. Die Bayessche Datenanalyse erlaubt es, die für die quantitative Auswertung von Massenspektren nötigen Kalibriermessungen zusammen mit den zu analysierenden Spektren auszuwerten. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie nicht nur Aussagen über die gesuchten Teilchenzahlen ermöglicht, sondern auch über deren Fehler. Gleiches gilt für die besonders bei Radikalen unbekanntem Fragmentierungsmuster. Das Verfahren ist nicht nur auf den Nachweis von Radikalen beschränkt, sondern gilt ganz allgemein für die quantitative Analyse von Gasgemischen. Im ersten Teil werden die für die Analyse notwendigen Grundlagen allgemein eingeführt, im zweiten Teil wird die Rechnung für die gesuchten Teilchenzahlen und die Fragmentierungsmuster explizit dargestellt.

2.1.1 Bedingte Wahrscheinlichkeiten

In der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie wird eine Wahrscheinlichkeit nicht wie in der orthodoxen Statistik als relative Häufigkeit und damit als absolute Größe betrachtet, sondern als Wahrheitsgrad einer Hypothese definiert [SIVIA 1996]. Es gibt keine absoluten Wahrscheinlichkeiten, da sie immer von der genauen Spezifizierung der Hintergrundinformation I abhängen. Dieser Wahrheitsgrad einer Behauptung A wird durch die bedingte Wahrscheinlichkeit $p(A|I)$ ausgedrückt. Eine Normierung ergibt sich über die Summenregel:

$$p(A|I) + p(\bar{A}|I) = 1 , \tag{2.1}$$

wobei \bar{A} das Gegenteil der Behauptung A bedeuten soll. Mit der Produktregel läßt sich die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Behauptungen A und B zugleich gültig sind, durch ihre Einzelwahrscheinlichkeiten ausdrücken:

$$p(A, B|I) = p(A|B, I) \cdot p(B|I) = p(B|A, I) \cdot p(A|I) . \quad (2.2)$$

Die Rechenregeln zur quantitativen Beschreibung wurden von Cox entwickelt [Cox 1946] und sind analog zu den Regeln für Wahrscheinlichkeiten nach der Definition über die relativen Häufigkeiten [SIVIA 1996].

2.1.2 Grundgleichungen der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie

Aufbauend auf diesen beiden Axiomen, lassen sich die beiden Grundgleichungen der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie ableiten:

1) Das Bayessche Theorem:

$$p(A|B, I) = \frac{p(B|A, I) \cdot p(A|I)}{p(B|I)} . \quad (2.3)$$

2) Marginalisierung:

$$p(A|I) = \int p(A, B|I) dB . \quad (2.4)$$

Während in der orthodoxen Statistik nur vorwärts gerichtete Aussagen gemacht werden können, erlaubt die Bayessche Statistik inverse Probleme zu lösen, wie sie in der Datenanalyse vorherrschen. Man ist z.B. daran interessiert, wie gut ein Modell unter Berücksichtigung des Vorwissens die Daten beschreibt. Es sei H eine Hypothese, die man in Verbindung mit den Daten D und dem Vorwissen I überprüfen möchte. Das Bayessche Theorem läßt sich dann schreiben als:

$$p(H|D, I) \propto p(D|H, I) \cdot p(H|I) . \quad (2.5)$$

Es gelingt nun die Rückwärtsrechnung, indem die interessierende Größe $p(H|D, I)$ mit der in der Regel einfach durchzuführenden Vorwärtsrechnung $p(D|H, I)$ verknüpft wird. Die Vorwärtswahrscheinlichkeit $p(D|H, I)$ nennt man dabei *Likelihood*-Funktion. Sie weist den Daten eine Wahrscheinlichkeit zu, für den Fall, daß die Hypothese zutrifft. Diese Wahrscheinlichkeit muß noch mit der Information über das Modell, der sogenannten *Prior*-Wahrscheinlichkeit $p(H|I)$ multipliziert werden. Wichtig dabei ist, daß der *Prior* $p(H|I)$ das Vorwissen über das Problem widerspiegelt und damit unabhängig von den Daten D ist. Die gesuchte Größe $p(H|D, I)$, die die *Likelihood* und den *Prior* miteinander verbindet, nennt man *Posterior*-Wahrscheinlichkeit, weil sie die Wahrscheinlichkeit für die Hypothese nach Durchführung der Messung angibt. Man kann das Bayessche Theorem daher auch als Lernprozeß verstehen, durch den das vor der Messung bekannte *Prior*-Wissen über

die aus den Daten gewonnenen Erkenntnisse in Form der *Likelihood*-Funktion erweitert wird. Der Nenner in Gl. 2.3 bezeichnet man als Evidenz. Er stellt für das hier diskutierte Problem nur eine Normierung dar und wird deshalb im weiteren wie in Gl. 2.5 durch die Proportionalitätsbeziehung ersetzt.

2.1.3 Behandlung des Vorwissens: Priorwahrscheinlichkeiten

Mit der *Prior*-Wahrscheinlichkeit ist es möglich, das bestehende Vorwissen in die Analyse der Daten einfließen zu lassen. Die Information besteht dabei in der Regel aus dem Erwartungswert μ einer Observablen x :

$$\mu = \langle x \rangle = \int x \cdot p(x|I) dx , \quad (2.6)$$

$$\text{mit der Normierung: } \int p(x|I) dx = 1 . \quad (2.7)$$

Je nach Wissensstand lassen sich dabei verschiedene Möglichkeiten für die Spezifizierung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p(x|I)$ unterscheiden. Die im weiteren verwendeten kann man wie folgt einteilen:

A) Es existiert kein detailliertes Vorwissen:

Um keine Lösung des Problems zu bevorzugen, wählt man eine flache, von der Observablen x unabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Normierungsbedingung führt im betrachteten Intervall zu folgender Form:

$$p(x|I) = \frac{1}{x_{max} - x_{min}} = \text{konst.} \quad \text{mit} \quad x_{min} < x < x_{max} . \quad (2.8)$$

B) Es ist nur der Erwartungswert der Observablen bekannt:

Im allgemeinen gibt es unendlich viele Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die zum gleichen Erwartungswert führen können. Um bei der Spezifikation der Verteilung über den Erwartungswert hinaus keine weitere Zusatzinformation einfließen zu lassen, wählt man die Verteilung mit der größten Unsicherheit, die mit der Normierung vereinbar ist. Als ein Maß für diese Unbestimmtheit kann man die Shannon-Entropie S benutzen [SHANNON 1948]:

$$S = - \sum p(x|I) \cdot \ln(p(x|I)) . \quad (2.9)$$

Maximiert man die Entropie unter den zwei Nebenbedingungen von Gl. 2.6 und Gl. 2.7 nach dem Jaynesschen Prinzip [JAYNES 1983], so ergibt sich als Verteilung für x [SIVIA 1996]:

$$p(x|\mu, I) = \frac{1}{\mu} \cdot \exp(-x/\mu) . \quad (2.10)$$

C) Der Erwartungswert der Observablen sowie dessen Fehler ε sind bekannt:

Die Standardabweichung σ ist definiert über den Erwartungswert der quadratischen Abweichung des Wertes vom Mittelwert:

$$\sigma^2(x_i) = \langle (x_i - \langle x_i \rangle)^2 \rangle = \langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2 . \quad (2.11)$$

Nimmt man die Kenntnis der Standardabweichung σ als weitere Nebenbedingung in das Jaynessche Prinzip auf:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \sigma^2 , \quad (2.12)$$

so ergibt sich für diesen Fall:

$$p(x|\mu, \sigma, I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) . \quad (2.13)$$

Die Gaußsche Normalverteilung ist also die zweiparametrische Verteilung mit größter Entropie.

D) Der Erwartungswert, deren Fehler und der Definitionsbereich sind bekannt:

Für viele Anwendungen läßt sich als Zusatzinformation noch ausnützen, daß bei einer geeigneten Normierung die Observablen nur in einem begrenzten Intervall $[0,1]$ definiert sind. Man verwendet dann dort als Verteilungsfunktion nicht die Gauß-Verteilung, sondern die sogenannte beta-Verteilung [GELMAN et al. 1995]:

$$p(x|\mu, \sigma, I) = \frac{1}{Z} \cdot x^{a-1} \cdot (1-x)^{b-1} , \quad (2.14)$$

mit

$$Z = \frac{\Gamma(a) \cdot \Gamma(b)}{\Gamma(a+b)} , \quad a = \frac{(1-\mu)\mu - \sigma^2}{\sigma^2} \cdot \mu \quad \text{und} \quad b = \frac{(1-\mu)}{\mu} \cdot a .$$

Sie besitzt Nullstellen an den Intervallgrenzen und für $a, b > 1$ keine Singularitäten.

2.1.4 Likelihood-Funktion

Die *Likelihood*-Funktion $p(D|H, I)$ beschreibt die Vorwärtsrechnung, nämlich die Wahrscheinlichkeit, die vorliegenden Daten D zu messen, unter der Voraussetzung, daß die Hypothese zutrifft. Die Fehler ε sind definiert über die Abweichung zwischen den gemessenen Daten D und dem vom Modell vorhergesagten Wert M :

$$\varepsilon = D - M . \quad (2.15)$$

Sie erlauben es, einen expliziten Ausdruck für $p(D|H, I)$ anzugeben. Kennt man das erste und das zweite Moment der Verteilungsfunktion der Fehler

$$\langle \varepsilon \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \varepsilon^2 \rangle = \sigma^2 ,$$

so läßt sich ebenso wie im Fall des *Priors* (C) die Gaußsche Verteilungsfunktion als Funktion mit der höchsten Entropie und folglich mit dem niedrigsten Grad an Zusatzinformation herleiten:

$$p(D|H, I) = p(\varepsilon|\mu = 0, \sigma, I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot \exp\left(-\frac{(D - M)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.16)$$

2.1.5 Metropolis-Methode

Ziel der Datenanalyse ist es oft, neben dem gesuchten Wert x einer physikalischen Größe auch eine Fehlerangabe dafür zu erhalten. Man ist also am Erwartungswert $\langle x \rangle$ sowie dessen Standardabweichung $\sigma(x)$ interessiert. Sie berechnen sich nach Gl. 2.6 und Gl. 2.11 ganz allgemein aus dem r -ten Moment der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x|I)$:

$$\langle x^r \rangle = \frac{\int x^r \cdot p(x|I) dx}{\int p(x|I) dx} \quad \text{mit } r = 1, 2. \quad (2.17)$$

Die Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x|I)$ geschieht mit den Grundgleichungen der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie. Eine analytische Lösung ist damit aber im allgemeinen nicht möglich. Eine numerische Lösung der Fragestellung erhält man mit Hilfe von Monte-Carlo-Methoden, indem man das Problem durch die Modellierung von Zufallsgrößen löst. Man würfelt dabei eine Anzahl von N zufälligen Ereignissen x gemäß der von der Problemstellung vorgegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x|I)$:

$$\{x\}_{n=1, N}.$$

Das r -te Moment der Verteilung ergibt sich dann einfach über die Summe *aller* Einzelergebnisse $\{x\}_n$ aus:

$$\langle x^r \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N (\{x\}_n)^r. \quad (2.18)$$

Die hier verwendete Metropolis-Methode [METROPOLIS et al. 1953] basiert auf einem *random walk* durch den Phasenraum von $p(x|I)$, wobei die erzeugten Zufallsgrößen x nicht unabhängig voneinander sind. Es handelt sich vielmehr um einen Markov-Chain-Monte-Carlo-Prozeß (MCMC), bei dem der jeweils folgende Wurf, der die Zufallsgröße $\{x\}_{n+1}$ erzeugt, von dem aktuellen Wert $\{x\}_n$ abhängt [GILKS et al. 1996]. Die Entscheidung, ob der neue Wert als Startwert akzeptiert oder verworfen wird, steuert die sogenannte *Dichtefunktion* ρ . Überprüft wird bei jedem Markov-Durchlauf n für die aktuelle Zufallszahl $\{x\}_n$ der Wert der *Dichtefunktion*. Ist der Funktionswert für $\{x\}_n$ größer als für $\{x\}_{n-1}$, so wird der Wurf akzeptiert und der Wert zur Summe in Gl. 2.18 hinzugezählt. Ist dies nicht der Fall, so wird der Wert trotzdem nicht verworfen. Man bildet den Quotient q aus

den beiden Funktionswerten

$$q = \frac{p(\{x\}_n | I)}{p(\{x\}_{n-1} | I)} \quad (2.19)$$

und vergleicht ihn mit einer im Intervall $]0,1]$ gezogenen Zufallszahl. Falls q größer als diese Zufallszahl ist, wird der neue Wert $\{x\}_n$ ebenfalls akzeptiert und als neuer Startwert gewählt. Dadurch ist bei einer multimodalen Verteilung die Möglichkeit gegeben, sich aus einem etwaigen Nebenmaximum herauszubewegen. Ist q kleiner als die Zufallszahl, wird der ursprüngliche Wert $\{x\}_{n-1}$ anstatt des aktuellen Wertes $\{x\}_n$ erneut als Startwert benutzt. Unabhängig vom Ergebnis des Vergleichs wird jedoch der Wert von $\{x\}$ bei jedem Wurf zur Summe in Gl. 2.18 hinzugezählt und kein Wert verworfen. Die Sprungweite von einer Zufallszahl $\{x\}_n$ zur nächsten $\{x\}_{n+1}$ stellt man dabei so ein, daß nur die Hälfte der Würfe akzeptiert werden. Dadurch ist garantiert, daß man den Phasenraum am effektivsten absucht. Die *Dichtefunktion* ρ entspricht der normierten Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho = \frac{p(x|I)}{\int p(x|I) dx} \quad (2.20)$$

aus Gl. 2.17. Da beim Metropolis-Verfahren nur die relative Änderung der Dichtefunktion interessiert, welche die neue Zufallsgröße im Vergleich zur alten bewertet, muß die Normierung selbst nur existieren, jedoch nicht bekannt sein.

2.2 Quantitative Auswertung von Massenspektren mit der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie

Ziel der quantitativen Analyse von Massenspektren ist es, die Teilchenzahlen der Moleküle in einem Gasgemisch zu bestimmen, sowie eine Fehlerangabe für den gefundenen Wert zu erhalten. Man ist daher für jede Spezies i am Erwartungswert der Teilchenzahl $\langle x_i \rangle$ sowie dessen Standardabweichung $\sigma(x_i)$ interessiert. Im Fall des Nachweises von Radikalen ist man zusätzlich auch an den n Beiträgen c_{ni} jeder Spezies i zum Fragmentierungsmuster \mathbf{c}_i und deren Fehler interessiert.

Diese Größen sollen aus der Messung eines Gasgemisches \mathbf{d}_g berechnet werden. Sowohl die für die quantitative Analyse notwendige Anzahl von $J-1$ Kalibriermessungen $\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_{J-1}$, als auch die Unsicherheiten $\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_{J-1}$ aller Meßwerte sollen dabei in die Auswertung mit einbezogen werden. Die gesamte zu untersuchende Gruppe von Messungen \mathbf{D} setzt sich also zusammen aus der eigentlichen Messung des Gasgemisches \mathbf{d}_g sowie den $J-1$ Kalibriermessungen für die in dem Gasgemisch vermuteten stabilen Spezies. Die Vorwärtsrechnung läßt sich damit wie folgt darstellen:

$$\mathbf{d}_j = \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_j + \boldsymbol{\varepsilon}_j \quad \text{für } j = 1, \dots, J. \quad (2.21)$$

Über die Elemente c_{ni} hat man nur ein begrenztes Vorwissen, das der Algorithmus bei seiner Auswertung berücksichtigen soll. Die exakte *cracking*-Matrix \mathbf{C} ist nicht bekannt und soll neben den Teilchenzahlen x_{ij} berechnet werden.

2.2.1 Prinzip des Algorithmus

Die Erwartungswerte und die Fehler für die Teilchenzahlen sowie für die Matrixelemente selbst werden mit der in Kap. 2.1.5 beschriebenen Metropolis-Methode bestimmt. Dabei besteht die Aufgabe darin, eine sinnvolle Zufallsgröße für das Problem zu finden und deren Wahrscheinlichkeitsverteilung zu spezifizieren. Als Zufallsgröße wählt man die Fragmentierungsmuster \mathbf{c}_i der Moleküle. In der analytischen Chemie ist das Fragmentierungsmuster so definiert, daß das Ion mit höchster Intensität den Wert 1000 zugeordnet bekommt [CORNU und MASSOT 1979]. Aus der Beziehung 1.20 erkennt man jedoch, daß die Summe aller Beiträge c_{ni} einer Teilchensorte i zum Fragmentierungsmuster \mathbf{c}_i beliebig normiert werden kann. Man kann die Normierungskonstante wie bereits die Nachweisempfindlichkeit ζ_i in x_i aufnehmen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird die Summe aller Beiträge zum Fragmentierungsmuster eines Moleküls gleich eins gesetzt:

$$\sum_{n=1}^N c_{ni} \equiv 1 . \quad (2.22)$$

Der Erwartungswert $\langle x_i \rangle$, den man ausrechnet, entspricht dann nicht der tatsächlichen Teilchenzahl, sondern dem Erwartungswert des Produkts aus Teilchenzahl und effektiver Nachweiswahrscheinlichkeit. Mit dieser Art der Normierung hat man eine einfache Vorschrift gefunden, die Zufallszahlen zu generieren: Man erzeugt gleichverteilte Kombinationen aus n Zahlen, deren Summe eins ergibt. Dazu würfelt man n -dimensionale Vektoren, die vom Koordinatenursprung zur Hyperebene im ersten Quadranten zeigen und deren Endpunkte auf der Hyperebene gleichverteilt sind. Die Summe der n Komponenten ist dann gleich eins, wenn die Hyperebene die Achsen im Abstand eins vom Ursprung schneidet. Die Menge der möglichen Kombinationen muß noch dahingehend eingeschränkt werden, daß das neu entstandene Fragmentierungsmuster \mathbf{C} zu positiven Teilchenzahlen führt, ansonsten wird es verworfen und eine neue Kombination gewürfelt.

Mit der funktionalen Abhängigkeit $f(\mathbf{C})$ der gesuchten Größe von der *cracking*-Matrix kann man sich mit Hilfe der für die Problemstellung zutreffenden Wahrscheinlichkeitsverteilung p aus den Zufallszahlen die gesuchten Erwartungswerte bestimmen:

$$\langle f(\mathbf{C}) \rangle = \int f(\mathbf{C}) \cdot p \, d\mathbf{C} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N f(\{\mathbf{C}\}_n) . \quad (2.23)$$

Will man z.B. mit Gl. 2.23 die Erwartungswerte der Teilchenzahlen berechnen so ergibt sich der dafür notwendige Ausdruck mit: $f(\mathbf{C}) = \mathbf{x} = \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{d}$. Ist man am Fragmentierungsmuster interessiert, ist in Gl. 2.23 als funktionale Abhängigkeit die Identität einzusetzen: $f(\mathbf{C}) = \mathbf{C}$.

Zur Berechnung der Erwartungswerte wird das Programm N -mal durchlaufen. Bei jedem Durchlauf arbeitet man die Matrix spaltenweise ab. Nachdem eine neue Spalte \mathbf{c}_i gewürfelt wurde, berechnet man sich mit $f(\mathbf{C})$ den Beitrag zur Summe in Gl. 2.23. Zusätzlich wird der aktuelle Wert der *Dichtefunktion* ρ bestimmt. Mit diesem ρ wird entschieden, ob die aktuelle Spalte beim nächsten Programmdurchlauf als neuer Startwert akzeptiert wird oder nicht. Anschließend würfelt man neue Werte für \mathbf{c}_{i+1} und verfährt analog, bis alle Spalten neu besetzt sind.

Aufgabe bleibt es jetzt noch, die zur jeweiligen Fragestellung zugehörige *Dichtefunktionen* ρ des Metropolis-Algorithmus zu bestimmen. Dies wird im folgenden mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie gezeigt.

2.2.2 Die Bestimmung der Dichtefunktion

a) Die Vorwärtsrechnung

Für den Fall unabhängiger Messungen mit normalverteilten Fehlern läßt sich für das vorliegende Problem (Gl. 2.21) die Vorwärtsrechnung für eine Einzelmessung j mit der in Gl. 2.16 beschriebenen Form der *Likelihood*-Funktion darstellen:

$$p(\mathbf{d}_j | \mathbf{C}, \mathbf{x}_j, \boldsymbol{\sigma}_j, I) = \frac{1}{\prod_{n=1}^N (\sqrt{2\pi} \sigma_{n,j})} \cdot \exp\left(-\sum_{n=1}^N \frac{(d_{n,j} - \sum_i c_{ni} \cdot x_{i,j})^2}{2\sigma_{n,j}^2}\right). \quad (2.24)$$

Will man alle Messungen gleichzeitig behandeln, so kann man mit Hilfe der Produktregel (Gl. 2.2) und der logischen Unabhängigkeit der individuellen Messungen zeigen, daß sich die Gesamtwahrscheinlichkeit für J Messungen als Produkt aus den Einzelwahrscheinlichkeiten schreiben läßt:

$$\begin{aligned} p(\mathbf{D} | \mathbf{C}, \mathbf{X}, \boldsymbol{\Sigma}, I) &= p(\mathbf{d}_1 \dots \mathbf{d}_J | \mathbf{C}, \mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_J, \boldsymbol{\sigma}_1 \dots \boldsymbol{\sigma}_J, I) = \\ &= p(\mathbf{d}_1 | \mathbf{C}, \mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_J, \boldsymbol{\sigma}_1 \dots \boldsymbol{\sigma}_J, I) \cdot \\ &\quad \cdot p(\mathbf{d}_2 \dots \mathbf{d}_J | \mathbf{d}_1, \mathbf{C}, \mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_J, \boldsymbol{\sigma}_1 \dots \boldsymbol{\sigma}_J, I) = \\ &= \dots \dots \dots = \\ &= \prod_j p(\mathbf{d}_j | \mathbf{C}, \mathbf{x}_j, \boldsymbol{\sigma}_j, I). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Behandlung der Meßfehler:

In vielen Fällen der Datenauswertung ist es schwierig, das tatsächliche Fehlerniveau absolut anzugeben. Die relativen Ungenauigkeiten zwischen den einzelnen Massenpeaks lassen

sich jedoch oft gut bestimmen. Um das Ergebnis der Datenanalyse nicht durch ein falsch eingeschätztes Fehlerniveau zu beeinflussen, kann ein zusätzlicher Parameter ω eingeführt werden, der eine Diskrepanz zwischen dem wahren Fehler σ_n und dem vom Experimentator angegebenen Fehler s_n berücksichtigen soll:

$$\boldsymbol{\sigma} = \omega \cdot \mathbf{s} . \quad (2.26)$$

ω wird dabei durch eine zweiparametrische Verteilungsfunktion, die sogenannte inverse Gammafunktion, beschrieben [GELMAN et al. 1995]:

$$p(\omega|a, \gamma, I) = \frac{2a^\gamma}{\Gamma(\gamma)} \cdot \frac{1}{\omega^{2\gamma+1}} \cdot \exp\left(-\frac{a}{\omega^2}\right) . \quad (2.27)$$

Die beiden Parameter a und γ werden durch folgende Vorgaben bestimmt:

- A) Das vom Experimentator angegebene Fehlerniveau wird im Mittel als korrekt angenommen, d.h.

$$\langle \omega \rangle = \sqrt{a} \cdot \frac{\Gamma(\gamma - 1/2)}{\Gamma(\gamma)} \equiv 1 .$$

- B) Die zulässige Abweichung zwischen wahren und angegebenem Fehler $Var(\omega)$ legt dann a und γ fest:

$$Var(\omega) = \frac{a}{\gamma - 1} - 1 .$$

In der *Likelihood* spiegelt sich das wie folgt wider:

$$p(\mathbf{d}_j | \mathbf{C}, \mathbf{x}_j, \omega, \mathbf{s}_j, I) = \frac{1}{\prod_{n=1}^N (\sqrt{2\pi} \omega s_{n,j})} \cdot \exp\left(-\sum_{n=1}^N \frac{(d_{n,j} - \sum_i c_{ni} \cdot x_{i,j})^2}{2\omega^2 s_{n,j}^2}\right) , \quad (2.28)$$

bzw. in Matrixschreibweise:

$$p(\mathbf{d}_j | \mathbf{C}, \mathbf{x}_j, \omega, \mathbf{s}_j, I) = \frac{1}{\prod_{n=1}^N (\sqrt{2\pi} \omega s_{n,j})} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2} (\mathbf{d}_j - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_j)^T \mathbf{s}_j^{-2} (\mathbf{d}_j - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_j)\right) . \quad (2.29)$$

Diese Form der *Likelihood* wird im weiteren verwendet, um die Rückwärtsrechnung für die gesuchten Teilchenzahlen durchzuführen.

b) Das Vorwissen

Der *Prior* für die Fragmentierungsmuster ergibt sich mit der Unabhängigkeit der Einzelbeiträge und der Produktregel zu:

$$p(\mathbf{C}) = \prod_{ni} p(c_{ni}) . \quad (2.30)$$

Für $p(c_{ni})$ wird die *beta*-Verteilung (Gl. 2.14) gewählt, da die Elemente des Fragmentierungsmusters nur im Intervall $[0,1]$ definiert sind.

c) Erwartungswert der Teilchenzahlen

Um den Erwartungswert der Teilchenzahlen einer Messung zu berechnen, ist das Integral

$$\langle \mathbf{x}_k \rangle \propto \int \mathbf{x}_k \cdot \rho \, d\mathbf{x}_k \quad (2.31)$$

zu lösen. Die Marginalisierungsregel (Gl. 2.4) liefert folgenden Ausdruck, um die Teilchenzahlen \mathbf{x}_k der Einzelmessung k im Lichte der ganzen Gruppe an Datenvektoren \mathbf{D} zu berechnen:

$$\rho = p(\mathbf{x}_k | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I) = \int p(\mathbf{X} | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I) \, d\mathbf{x}_{j \neq k} . \quad (2.32)$$

Mit Hilfe des Bayesschen Theorems und der Marginalisierungsbedingung, die es erlaubt das Vorwissen über die Elemente der Fragmentierungsmuster $p(\mathbf{C} | I)$ und über das Fehler-niveau der Daten $p(\omega | I)$ mit einzubeziehen, findet man einen Ausdruck, der es ermöglicht, die Erwartungswerte der Teilchenzahlen und deren Fehler zu bestimmen. Dabei wird zur Integration über die Teilchenzahlen ein flacher, uninformativer *Prior* $p(\mathbf{x}_j | I) = \text{konst.}$ aus Gl.2.8 gewählt. Wie im Anhang A.1 aufgeführt, erhält man als Ergebnis:

$$\langle \mathbf{x}_k \rangle \propto \int \mathbf{x}_{0,k} \cdot p(\mathbf{C} | I) \cdot \frac{1}{\{a + 1/2 \sum_j R_j\}^\gamma} \cdot \prod_j |\det \mathbf{Q}_j|^{-1/2} \, d\mathbf{C} . \quad (2.33)$$

Die für den Metropolis Algorithmus notwendige *Dichtefunktion* ρ ergibt sich damit zu:

$$\rho = p(\mathbf{C} | I) \cdot \{a + 1/2 \sum_j R_j\}^{-\gamma} \cdot \prod_j |\det \mathbf{Q}_j|^{-1/2} . \quad (2.34)$$

Wobei gilt:

$$\mathbf{x}_{0,j} = \sum_i \frac{1}{\lambda_{i,j}} \mathbf{v}_{i,j} \cdot (\mathbf{u}_{i,j}^T \cdot \mathbf{d}_j^*), \quad (2.35)$$

$$R_j = \mathbf{d}_j^{*T} \left(\mathbf{1} - \sum_i \mathbf{u}_{i,j} \cdot \mathbf{u}_{i,j}^T \right) \mathbf{d}_j^* \quad \text{und} \quad (2.36)$$

$$\mathbf{Q}_j = \sum_i \lambda_{i,j}^2 \cdot \mathbf{v}_{i,j} \cdot \mathbf{v}_{i,j}^T \quad \text{bzw.} \quad \det \mathbf{Q}_j = \prod_i \lambda_{i,j}^2 . \quad (2.37)$$

Zur Abkürzung wurden die Fehler in die Daten und die Fragmentierungsmuster aufgenommen:

$$\mathbf{C}_j^* = \mathbf{s}_j^{-1} \cdot \mathbf{C} \quad \text{und} \quad \mathbf{d}_j^* = \mathbf{s}_j^{-1} \cdot \mathbf{d}_j . \quad (2.38)$$

\mathbf{u}_i und \mathbf{v}_i sind dabei die orthonormalen Eigenvektoren und λ_i die dazugehörigen singulären Werte von \mathbf{C}^* . Mit dieser Zerlegung [PRESS et al. 1992] kann man \mathbf{C}^* darstellen als (siehe Anhang B):

$$\mathbf{C}_j^* = \sum_i \lambda_{i,j} \cdot \mathbf{u}_{i,j} \cdot \mathbf{v}_{i,j}^T . \quad (2.39)$$

Der Erwartungswert der Teilchenzahlen der Messung j berechnet sich mit der *Dichtefunktion* ρ aus folgendem Zusammenhang:

$$\langle \mathbf{x}_j \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N \{ \mathbf{x}_{0,j} \}_n . \quad (2.40)$$

d) Fehler der Teilchenzahlen

Die Fehler $\sigma(x_{i,k})$ der Teilchenzahlen x_i der k -ten Messung berechnen sich aus dem Integral:

$$\sigma^2(x_{i,k}) = \langle x_{i,k}^2 \rangle - \langle x_{i,k} \rangle^2 \propto \int \{ x_{i,k}^2 - \langle x_{i,k} \rangle^2 \} \cdot p(x_{i,k} | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I) dx_{i,k} . \quad (2.41)$$

Es ergibt sich, wie im Anhang A.2 ausgeführt, daß man die Erwartungswerte der Fehler der Teilchenzahlen mit der gleichen *Dichtefunktion* ρ wie die Teilchenzahlen selbst berechnen kann. Der im Metropolis Algorithmus zu verwendende Ausdruck lautet:

$$\sigma^2(x_{i,k}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \left\{ a + 1/2 \sum_j R_j \right\} \cdot \sum_l \frac{v_{il,k}^2}{\lambda_{l,k}^2} + \mathbf{x}_{0,k}^2 \right\}_n - \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N \{ \mathbf{x}_{0,i,k} \}_n \right)^2 . \quad (2.42)$$

e) Erwartungswert und Fehler der Fragmentierungsmuster

Ist man zusätzlich zu den Teilchenzahlen $x_{i,k}$ an den Fragmentierungsmustern c_{ni} der beteiligten Spezies interessiert, so läßt sich der Algorithmus einfach erweitern. Das erste und zweite Moment der Verteilung ist gegeben durch:

$$\langle c_{ni}^r \rangle \propto \int c_{ni}^r \cdot p(\mathbf{C} | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I) d\mathbf{C} . \quad (2.43)$$

Die Rückwärtswahrscheinlichkeit $p(\mathbf{C} | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I)$, an der man in diesem Fall interessiert ist, läßt sich wieder mit dem Bayesschen Theorem ausdrücken (Gl. 2.5):

$$p(\mathbf{C} | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I) \propto p(\mathbf{D} | \mathbf{C}, \mathbf{S}, I) \cdot p(\mathbf{C}, I) . \quad (2.44)$$

Die Marginalisierungsbedingung erlaubt, das Vorwissen über die Teilchenzahlen $p(\mathbf{x}_j|I)$ und über das Fehlerniveau der Daten $p(\omega|I)$ einzubeziehen:

$$p(\mathbf{D}|\mathbf{C}, I) = \prod_j \int \int p(\mathbf{d}_j, \mathbf{x}_j, \omega, |\mathbf{C}, I) d\omega d\mathbf{x}_j . \quad (2.45)$$

Die Anwendung der Produktregel liefert dann:

$$p(\mathbf{D}|\mathbf{C}, I) = \prod_j \int \int p(\mathbf{x}_j|I) \cdot p(\omega|I) \cdot p(\mathbf{d}_j|\mathbf{x}_j, \mathbf{C}, \omega, \mathbf{s}_j, I) d\omega d\mathbf{x}_j . \quad (2.46)$$

Mit einem uninformativen *Prior* für $p(\mathbf{x}_j|I)$ und Gl. 2.29 kann man die Integration über \mathbf{x}_j ausführen und erhält:

$$\begin{aligned} p(\mathbf{D}|\mathbf{C}, \mathbf{S}, I) &= \int \frac{1}{\omega^{2\gamma+1}} \cdot \exp\left(-\frac{a}{\omega^2}\right) \cdot \prod_j \exp\left[-\frac{R_j}{2\omega^2}\right] \cdot \prod_j |\det \mathbf{Q}_j|^{-1/2} d\omega \propto \\ &\propto \left\{a + 1/2 \sum_j R_j\right\}^{-\gamma} \cdot \prod_j |\det \mathbf{Q}_j|^{-1/2} . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ergibt sich damit zu:

$$p(\mathbf{C}|\mathbf{D}, \mathbf{S}, I) \propto p(\mathbf{C}|I) \cdot \left\{a + 1/2 \sum_j R_j\right\}^{-\gamma} \cdot \prod_j |\det \mathbf{Q}_j|^{-1/2} , \quad (2.48)$$

was genau der *Dichtefunktion* ρ aus Gl. 2.34 entspricht. Im Metropolis-Algorithmus berechnet sich also der Erwartungswert der Beiträge der Fragmentierungsmuster und deren Fehler über die Momente der Verteilung nach folgender Gleichung:

$$\langle c_{ni}^r \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N (\{c_{ni}\}_n)^r . \quad (2.49)$$

Resumee

Mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie lassen sich mit einer numerischen Methode aus dem Massenspektrum eines Gasgemisches zusammen mit einer Menge von $J - 1$ Kalibrierspektren gleichzeitig nicht nur die Erwartungswerte und die Fehler der Teilchenzahlen der J Spezies, sondern auch die Erwartungswerte und die Fehler der zugehörigen Fragmentierungsmuster konsistent bestimmen.

Kapitel 3

Experiment

Dieses Kapitel befaßt sich zunächst mit dem Grundprinzip der Radikalteilchenquelle und beschreibt im weiteren den experimentellen Aufbau, mit dem die Quelle absolut quantifiziert wurde und den zweiten Aufbau, in dem die Wachstumsstudien durchgeführt wurden.

3.1 Grundprinzip der thermischen Quelle

Mit Hilfe der Quelle soll die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff und Kohlenwasserstoff-Radikalen thermischer Energie mit amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H) untersucht werden. Ziel ist es, ein genaueres mikroskopisches Verständnis der Prozesse beim Wachstum solcher Schichten zu ermöglichen. Aufgrund dieser Aufgabenstellungen ergeben sich folgende Anforderungen an das Konzept der Quelle:

- Damit die eindeutige Identifizierung von Oberflächenreaktionen später auch gelingt, ist es notwendig, einen „speziesreinen“ Radikalteilchenstrahl zu erzeugen, d.h. es darf nur eine einzige reaktive Spezies mit definierter Energie entstehen.
- Die erreichbare Flächenstoßrate an Radikalen soll in einer Größenordnung liegen, die mit der in einem typischen Depositions-Plasma vorherrschenden vergleichbar ist. Messungen an einem Methan-Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasma ergaben einen Fluß in der Größenordnung von $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [PECHER und JACOB 1998]. Der Fluß an atomarem Wasserstoff soll vergleichbar sein.
- Der Druck im Rezipienten muß so gering wie möglich gehalten werden, um Teilchenstöße in der Gasphase ausschließen zu können.

Als am besten geeignet erscheint das Prinzip der thermischen Dissoziation in einer geheizten Wolfram-Kapillare, wie es von van Zyl und Gealy [1986] und Bischler und Bertel [1993]

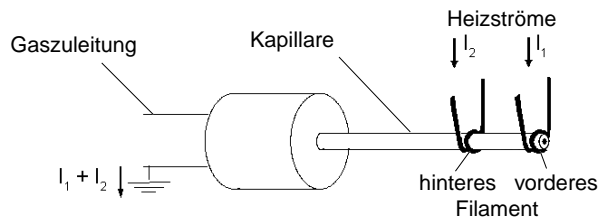


Abbildung 3.1: Grundprinzip der thermischen Quelle. Zwei Wolframdrähte ($\varnothing=0,4$ mm) dienen als Stromzuführung für die Wolfram-Kapillare (Länge=50 mm, Wandstärke=0,3 mm, Innendurchmesser=1,0 mm), die an einem Ende mit der geerdeten Gasversorgung verbunden ist.

verwirklicht wurde. Wie sich in einem ersten Versuch jedoch herausstellte, entstehen bei dem Prinzip der Elektronenstoßheizung, das von diesen Autoren angewendet wurde, bei hohem Teilchendurchsatz energetische Teilchen in einem nicht tolerierbaren Ausmaß, so daß hier eine andere Art der Heizung eingesetzt wurde: die direkte, resistive Heizung der Kapillare.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Anordnung ist in Abb. 3.1 schematisch gezeigt: Die Kapillare ist an einem Ende mit der geerdeten Gasversorgung verbunden, am anderen Ende befinden sich zwei elektrische Stromzuführungen. Über diese beiden Kontakte, in Abb. 3.1 als Filamente bezeichnet, läßt sich unabhängig voneinander Strom zuführen, der durch die Kapillare abfließt. Die Filamente bestehen aus dünnen Wolfram-Drähten, die mit eineinhalb Windungen um die Kapillare gewickelt sind. Die elektrische Kontaktierung zur Kapillare erfolgt dabei nur durch die mechanische Spannung. Die Filamente selbst sind über Quetschverschraubungen mit massiven Kupferstangen verbunden, die als Stromzuleitungen dienen. Die Kapillare ist am anderen Ende in einen wassergekühlten, geerdeten Kupferblock eingebettet. Die Stromabfuhr geschieht über die Kühlleitungen. Mit einer handelsüblichen Vakuumverschraubung ist das Ende der Kapillare mit der Gaszuleitung verbunden. Eine wassergekühlte Kupferblende 1 mm vor der Spitze der Kapillare dient als Strahlungsschutz für die zu behandelnden Proben. Das Grundprinzip dieser resistiven Quelle wurde von Horn, Kammler und Kappel entwickelt und patentiert [1999]. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Anordnung mit zwei getrennten Stromzuführungen erlaubt eine Variation der Ausdehnung des geheizten Bereichs der Kapillare sowie des Temperaturgradienten entlang der Kapillare und gibt damit die Möglichkeit, sowohl die mittlere Verweilzeit der Teilchen im geheizten Volumen als auch die Winkelverteilung der Dissoziationsprodukte zu beeinflussen, wie später gezeigt wird. Die gesamte Anordnung der Quelle ist mit 30 mm Durchmesser möglichst kompakt gehalten und läßt sich daher an jede Vakuumapparatur an einen genormten Flansch der Größe CF 35 anbringen. Die

Heizung der Kapillare erfolgt durch drei Prozesse:

- direkte Leistungsdeposition im heißen Teil der Kapillare aufgrund des dort hohen elektrischen Widerstandes
- Wärmeleitung von den heißen Filamenten
- Strahlung der Filamente.

Je nach Temperatur und Dimensionierung der Kapillare und der Filamente verschiebt sich der relative Beitrag zwischen diesen drei Anteilen. Während sich bei geringer Temperatur die Kapillare stärker erhitzt als die Filamente und damit der erste Prozeß alleine vorherrscht, dominiert vor allem bei dünnen Filamenten und hohen Temperaturen aufgrund der T^4 -Abhängigkeit die Strahlung der heißen Filamente. Die Dimensionen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Quelle sind in Abb. 3.1 aufgeführt. Bei einem Strom von 2×40 A ergibt sich eine Maximaltemperatur von 2550 K.

3.2 Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung des Teilchenflusses

Sowohl für atomaren Wasserstoff als auch für Methyl-Radikale findet man in der Literatur die Beschreibung einer Reihe von Quellen, die auf der thermischen Dissoziation in einer heißen Kapillare basieren. Zu Beginn dieser Arbeit existierten in der Literatur jedoch keine quantitativen Angaben über tatsächliche Flußdichten an Radikalen, die mit solchen Quellen erreicht werden. Aufgabe dieser Arbeit war es zu versuchen, für eine Quelle für atomaren Wasserstoff und für Methyl-Radikale die Flußdichte als Funktion des Abstands von der Quelle absolut zu quantifizieren. Dazu ist es notwendig, neben dem Teilchendurchsatz und dem Dissoziationsgrad auch die Winkelverteilung der austretenden Teilchen zu bestimmen. Aus dem Durchsatz und dem Dissoziationsgrad erhält man den absoluten Fluß in den Halbraum. Die Kenntnis der Winkelverteilung erlaubt es, lokal die Flußdichte zu berechnen. Als Meßmethode wurde die winkelaufgelöste Massenspektrometrie angewendet. Der Aufbau zur Charakterisierung und Quantifizierung des Teilchenflusses ist in Abb. 3.2 gezeigt. Die Quelle ist an eine UHV-Kammer mit einem Basisdruck $< 3 \cdot 10^{-10}$ mbar angeflanscht und mit einer evakuierbaren Gasversorgung verbunden. Stabile Gase werden über einen für N_2 kalibrierten Flowcontroller (MKS M330) geregelt, Azomethan wird aus einem Festkörperkomplex in einem beheizbaren Reservoir thermisch freigesetzt. Der Flußregler erlaubt die Dosierung bei konstantem Durchsatz oder die Regelung bei konstantem Druck

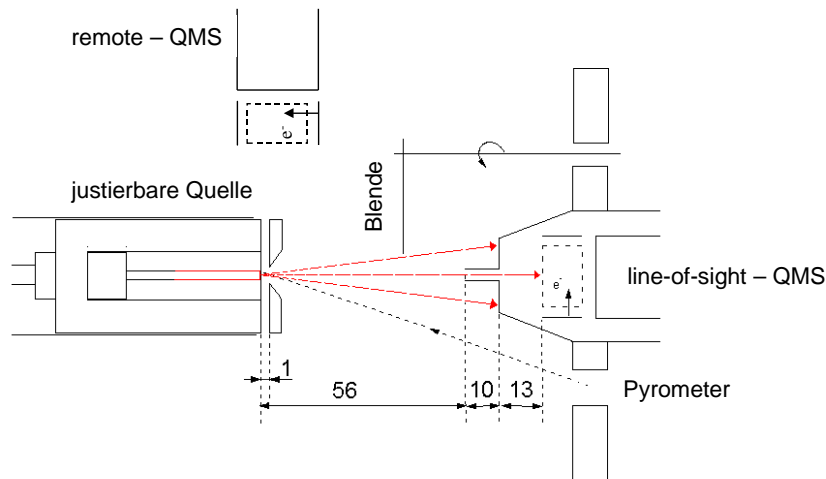


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Charakterisierung des Teilchenstrahls. Abstände in mm.

in der Gaszuleitung. Dazu ist in der Gasleitung ein Kapazitätsmanometer integriert, dessen Signal als Regelgröße dient. Zusätzlich erlaubt die unabhängige Druckmessung, die Funktion des Flußreglers oder den Leitwert der Anordnung zu überprüfen. Der Regler ist beschränkt auf 1 sccm, das entspricht $4,5 \cdot 10^{17}$ Teilchen pro Sekunde. Bei diesem Durchsatz stellt sich abhängig von der Gasart ein maximaler Druck in der Kammer von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar ein. Über einen Justierbalg kann die Quelle gegenüber der Eintrittsöffnung in eine zweite UHV-Kammer (QMS-Kammer) ausgerichtet werden. Direkt hinter der Eintrittsöffnung dieser differentiell gepumpten zweiten Kammer befindet sich in axialer Richtung der zylindrische Ionisationsraum des Massenspektrometers (Typ: HIDEN Halo 205). Im Ionisator werden Elektronen von einem parallel zum eintretenden Teilchenstrahl gespannten Filament thermisch emittiert und in den Ionisationsraum beschleunigt. Um störende Beiträge wie chemische Reaktionen an den Filamenten oder Raumladungseffekte möglichst zu reduzieren, wurde der Elektronenstrom auf ein Minimum von $50 \mu\text{A}$ reduziert. Die Energie der Elektronen kann zum direkten Nachweis von Radikalen zwischen 7 eV und 100 eV variiert werden. Die geladenen Ionisationsprodukte werden mit einer Spannung von 5 V axial in das Quadrupolstabsystem beschleunigt, massenselektiert und mit einem Faraday-Auffänger oder einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher-Detektor (SEM) nachgewiesen. Der Nachweis der Radikalteilchen gelingt aufgrund der höheren Sensitivität nur mit dem SEM. Der Vervielfacher am HIDEN Halo 205 arbeitet nicht im Einzelpulsmodus, sondern dient nur als Stromverstärker. Veränderungen der Oberfläche des SEM beeinflussen deshalb die Ausbeute an Sekundärelektronen und damit die Empfindlichkeit. Der Vergleich von zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommenen Signalen ist deshalb nur in Verbindung mit

zeitgleich aufgenommenen Referenzmessungen möglich.

Atomarer Wasserstoff besitzt auf reinen metallischen wie auch mit a-C:H-Schichten bedeckten Oberflächen eine hohe *Verlustwahrscheinlichkeit* im Bereich zwischen 0,2 und 0,5 [WOOD und WISE 1958], [KAE-NUNE et al. 1996], [BOH et al. 1997], [VIETZKE et al. 1999]. Er ist damit im Gegensatz zu molekularem Wasserstoff nicht in der Lage, einen Partialdruck im Ionisationsvolumen aufzubauen. Kommt es zu Wandstößen mit geometrischen Begrenzungen im Strahlengang, so nimmt die Nachweiseffizienz für atomaren Wasserstoff ab, die Nachweiswahrscheinlichkeit für stabile Spezies steigt jedoch, je geringer die Pumpleistung in dem Bereich ist. Im einen Fall handelt es sich dann um eine Flußmessung der Teilchen, die in axialer Richtung den Ionisationsraum einmal durchfliegen, im anderen Fall um eine Partialdruckmessung von Teilchen, die das Ionisationsvolumen beliebig oft passieren können. Um den zweiten Beitrag so klein wie möglich zu halten, muß man die Pumpleistung für stabile Spezies erhöhen. Der ursprünglich gekapselte zylindrische Ionisationsraum wurde deshalb durch eine offene Konstruktion ersetzt. Zusätzlich wird die Kammer des Massenspektrometers mit zwei seriell geschalteten Turbomolekularpumpen evakuiert, was die Rückdiffusion von Wasserstoff verhindern soll und damit das erreichbare Kompressionsverhältnis erhöht. Um zusätzlich den Gasballast so gering wie möglich zu halten, ist die Eintrittsöffnung in diese zweite Kammer in Form einer 10 mm langen Kapillare mit 1 mm Durchmesser gestaltet. Man erreicht damit, daß Teilchen, die ungerichtet in die Kammer des Massenspektrometers gelangen, eine Leitwertbegrenzung spüren. Die Durchlaufwahrscheinlichkeit W beträgt für diese Teilchen nur 10 %, d. h. 90 % der diffus durch den Eingang eintretenden Teilchen verlassen die Kapillare wieder durch den Eingang und treten nicht in den Ionisationsraum ein. Strahlteilchen, die direkt in axialer Richtung durch die Kapillare hindurchtreten, erfahren keine Leitwertbegrenzung, für sie wirkt die Kapillare nur wie eine Blendenöffnung. Man erreicht damit eine deutliche Reduktion des Untergrundes. Bei dem maximalen Gasdurchsatz von 1 sccm gelingt eine Druckreduktion um drei Größenordnungen, es stellt sich in der QMS-Kammer ein Druck von ca. $3 \cdot 10^{-8}$ mbar ein. Um das Untergrundsignal direkt zu messen, wird die Strahlkomponente mit einem Shutter ausgeblendet. Abhängig von der Gassorte ergibt sich ein Untergrundsignal von ca. 5 % des Signals mit offenem Shutter, wie in Abb. 3.3a exemplarisch gezeigt. Um die Winkelverteilung der austretenden Teilchen zu messen, kann die gesamte QMS-Kammer um den Kapilarenaustritt der Quelle um $\pm 20^\circ$ aus der Strahlachse geschwenkt werden. Aus der Geometrie ergibt sich eine Winkelauflösung von 1° .

Datenerfassung mit dem QMS

Alle Signale, die in dieser Arbeit ausgewertet wurden, sind im sogenannten Profile-Modus

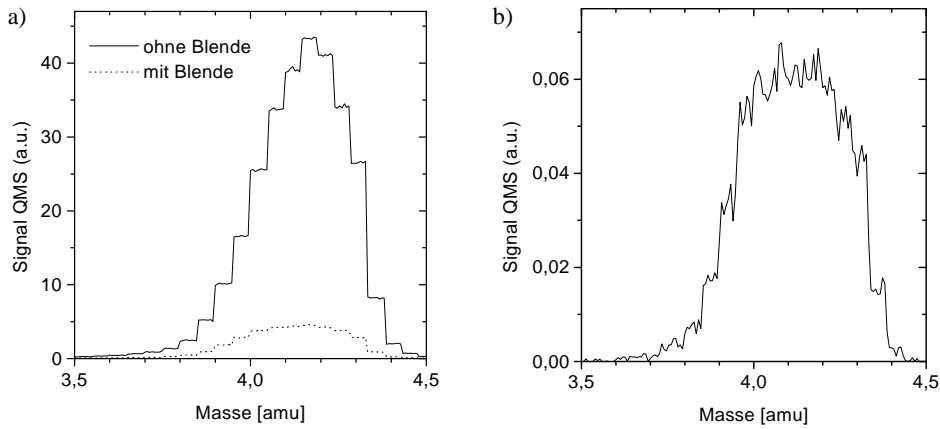


Abbildung 3.3: Veranschaulichung des sogenannten Profile-Modus des Massenspektrometers.

a) Der Untergrundbeitrag bei geschlossener Blende wird für die Auswertung der Signalintensitäten vom Meßwert bei offener Blende abgezogen. b) Bei niedriger Signalintensität nimmt das Rauschniveau deutlich zu.

des Massenspektrometers aufgenommen worden. Dabei stimmt das Gerät die Masse diskontinuierlich durch, wie in Abb. 3.3a an einem Beispiel gezeigt, wobei die Anzahl an Meßpunkten auf 301 beschränkt ist. Der minimale Massenabstand ist elektronisch auf 0,05 amu beschränkt. Für die gewählte Breite für das Massenfenster von 2 amu wird daher für jeden Massenwert die Intensität 7 mal gemessen. Trägt man die Signale wie in Abb. 3.3 gezeigt auf, so ergibt sich ohne Signalrauschen eine Stufenfunktion. Auf diese Weise erkennt man deutlich das zunehmende Rauschen bei abnehmender Intensität. Es wird zum einen durch die Zählstatistik, zum anderen aber auch durch störende Effekte wie die weiche Röntgenstrahlung oder dem inhärenten Verstärkerrauschen hervorgerufen. Um für alle Signale diese Überprüfung durchführen zu können, wurden die interessierenden Massenbereiche mit einer Fensterbreite von 2 amu abgearbeitet. Zusätzlich kann dadurch der Empfindlichkeitsbereich für jede Masse individuell eingestellt werden, und der nutzbare dynamische Bereich nimmt zu. Zur Kontrolle von zeitlichen Driften wurde zusätzlich ein Gesamtspektrum mit einer größeren Breite des Massenfensters aufgenommen.

Jede Messung wurde einmal mit und einmal ohne Blende im Strahlengang durchgeführt. Aus der Differenz der beiden Messungen erhält man ein Signal, das proportional zum Teilchenfluß ist. Die Potentiale am Stabsystem wurden so eingestellt, daß es im Massenbereich bis 30 amu in linearer Auftragung zu keiner sichtbaren Überlappung der Signale einzelner Massen kommt. Aufgrund der Abhängigkeit der Signalbreite von der Masse wurde als Meßwert die Signalthöhe der Peaks verwendet. Bei schlechter Zählstatistik wurde zusätzlich für die relative Intensitätsänderung einer einzelnen Masse in Abhängigkeit eines

äußeren Parameters wie etwa dem Winkel zur Strahlachse oder der Elektronenenergie im Ionisator die Fläche unter den Peaks verwendet. Die Mittenlage der Peaks wurde etwas aus ihrer ursprünglichen Lage verschoben, um die Peakform von Masse 1 besser zu erkennen.¹ Trotzdem können die Signale für Masse 1 nur in sehr begrenztem Ausmaß verwendet werden. Bei jedem Quadrupolmassenspektrometer kommt es beim Nulldurchgang der HF-Amplitude zu einem ungehinderten Durchtreten aller Ionen im Stabsystem unabhängig von ihrer Masse. Dieses Signal ist bei dem verwendeten Gerät nicht von dem Signal der Teilchen mit Masse 1 zu unterscheiden. Masse 1 spiegelt damit im wesentlichen eine integrierte Intensität über alle Massen wider. Ausnahme ist die ITMS-Methode, da bei 14 eV Elektronenenergie nur H⁺-Ionen aus der direkten Ionisation von H₂ entstehen können. Aus diesem Grund wird bei den Messungen, bei denen auf den Nachweis von atomarem Wasserstoff Wert gelegt wird nicht Protium, sondern das schwerere Isotop Deuterium verwendet. Ein zweites, baugleiches Massenspektrometer befindet sich in der Hauptkammer (remote-QMS siehe Abb. 3.2). Es mißt im Gegensatz zum differentiell gepumpten QMS nicht den Fluß, sondern die Partialdrücke der Spezies im Kessel: Da Strahlteilchen den Ionisator dieses MS nur über Wandstöße erreichen, thermalisieren die Teilchen auf dem Weg dorthin. Damit kann die Massenbilanz stabiler Moleküle mit höherer Genauigkeit gemessen werden als mit dem line-of-sight-Massenspektrometer, bei dem man mehrere Effekte wie Geschwindigkeit oder Winkelverteilung der Teilchen des Gasstrahls gleichzeitig berücksichtigen muß.

Temperaturmessung

Die Temperatur der Kapillare wird mit einem Fadenstrahlpyrometer schräg von vorne durch die Blende oder senkrecht zur Achse entlang der Außenwand gemessen. Mißt man auf der Wolframoberfläche, so ist die gemessene Temperatur T_0 mit der Emissivität von Wolfram ϵ_w zu korrigieren. Wird hingegen in der Austrittsöffnung gemessen, so hat man es mit einem schwarzen Strahler zu tun und muß keine Korrektur vornehmen. In beiden Fällen ist jedoch die Transmission τ_f des Beobachtungsfensters zu berücksichtigen, die im vorliegenden Fall zu 0,92 bestimmt wurde. Die tatsächliche Temperatur T berechnet sich dann aus [TINGWALDT und KUNZ 1967]:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{\lambda}{hc} \ln(\epsilon_w \cdot \tau_f) . \quad (3.1)$$

Für den betrachteten Spektralbereich zwischen 400 und 700 nm wurde für ϵ_w ein Wert von 0,46 verwendet. Ein Vergleich der so ermittelten Temperaturen ergibt eine Reproduzier-

¹Dies ist ein rein technisches Problem des verwendeten QMS, da dessen elektronische Datenerfassung erst bei der Masse 1,0 startet und man bei korrekter Mittenlage der Signale nur die Hälfte des Peaks bei 1 amu sehen könnte.

barkeit von $\pm 20^\circ\text{C}$. Aus einem Vergleich mit unterschiedlichen Pyrometern erhält man je nach Temperaturbereich eine absolute Genauigkeit zwischen 20°C und 50°C .

Fluß- oder Partialdruckmessung?

Bevor man beginnt, die Teilchenstrahlen zu quantifizieren, muß festgestellt werden, ob mit dem differentiell gepumpten QMS der Fluß der Teilchen direkt gemessen wird, oder ob man einen Partialdruck mißt, der sich durch Wandstöße im Ionisator aus dem einfallenden Teilchenfluß aufbaut. Im ersten Fall ergibt sich mit zunehmender Kapillarentemperatur T bei einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung eine Zunahme der Teilchengeschwindigkeit gemäß:

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}. \quad (3.2)$$

Damit sinkt bei einer Flußmessung die Verweilzeit im Ionisator und die Nachweiswahrscheinlichkeit nimmt ab. Im zweiten Fall kann man davon ausgehen, daß die Teilchen durch die Wandstöße thermalisieren und daher die Nachweiswahrscheinlichkeit nicht beeinflusst wird. Ein Vorexperiment soll klären, welcher der beiden Fälle zutrifft. Dazu wurde durch die Kapillare Helium bei einem konstanten Vordruck von 0,8 mbar in der Gasleitung dosiert und die Kapillarentemperatur variiert. Mit dem remote-QMS wurde der Partialdruck von Helium im Kessel gemessen, der dem Durchsatz direkt proportional ist. Mit dem line-of-sight-QMS wurde bei jeder Temperatur zusätzlich zur Signalthöhe die Winkelverteilung gemessen. Aus ihr läßt sich, wie in Kap. 1.2.2 gezeigt, der *peaking factor* berechnen. Mit steigender Kapillarentemperatur sinkt der Partialdruck im Kessel zuerst, um dann bei höheren Temperaturen monoton zuzunehmen. Da der Versuch bei konstantem Druck p_i in der Gasleitung durchgeführt wurde, bedeutet dies, daß der Leitwert der Kapillare mit steigender Temperatur zuerst ab- und dann zunimmt.

Abbildung 3.4 zeigt den normierten Signalverlauf, wie er mit dem line-of-sight-QMS gemessen wurde. Beginnend bei Raumtemperatur, kommt es zu einer stetigen Signalabnahme.

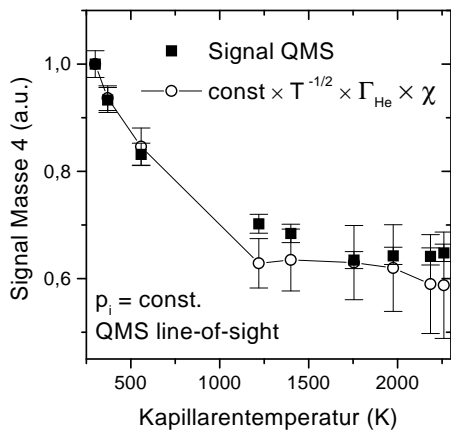


Abbildung 3.4: Bei konstantem Helium-Vordruck p_i in der Gasleitung variiert das line-of-sight-Signal mit der Kapillarentemperatur. Der Verlauf läßt sich durch die sich ändernde Winkelverteilung, den Durchsatz und die Geschwindigkeitskorrektur gemäß der Kapillarentemperatur T der Teilchen anpassen.

Es wurde versucht, den Verlauf des Signals qualitativ zu erklären. Dazu wurde die absolute Flußänderung, die durch die Leitwertvariation hervorgerufen wird, aus der Meßung mit dem remote-QMS bestimmt, mit den aus den Winkelverteilungen gewonnenen *peaking*-Faktoren χ gewichtet und auf den Wert bei Raumtemperatur normiert. Nur mit einem zusätzlichen Faktor \sqrt{T} läßt sich der Signalverlauf anpassen. Die Annahme, es handelt sich bei den folgenden Messungen um Flußmessungen, erscheint damit gerechtfertigt.

3.3 Experiment zum Studium des Schichtwachstums

Aufbau

Mit einem zweiten experimentellen Aufbau konnte die Wechselwirkung der quantifizierten Teilchenstrahlen mit amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstofffilmen studiert werden. Es handelt sich dabei ebenso um eine UHV-Apparatur mit einem Basisdruck von einigen 10^{-10} mbar. Wie in Abb. 3.5 gezeigt, können zwei separate Teilchenstrahlen auf der Probenoberfläche simultan wechselwirken. Dazu ist eine Quelle senkrecht zur Probenoberfläche an die Kammer angeflanscht, eine zweite unter einem Winkel von 45° . Beide Quellen sind mit einer evakuierbaren Gasversorgung verbunden. Ebenso wie in dem Aufbau zur Charakterisierung des Teilchenflusses können stabile Gase über einen Flußregler dosiert werden. Für den Betrieb mit Azomethan ist ein Ofen mit der Gasleitung verbunden, um Azomethan aus einem Festkörperkomplex thermisch freizusetzen. Über eine evakuierbare Schleusenkammer können Proben zu einem beweglichen Probenhalter transferiert werden. Durch Strahlungsheizung kann die Substrattemperatur zwischen Raumtemperatur und 700 K variiert werden. Die Temperatur wird durch ein Thermoelement am Probenhalter gemessen.

Substrate

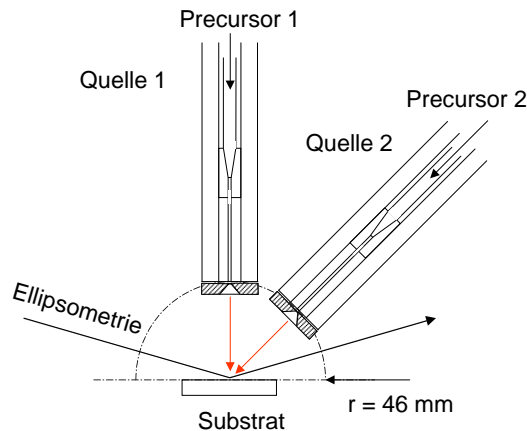


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die Adsorptionsexperimente.

Die Proben bestehen aus kristallinen Silizium-Substraten, auf die mit einem Niedertemperatur-Plasma dünne, wasserstoffarme a-C:H-Schichten aufgebracht worden sind. Es handelt sich bei den Schichten um sogenannte „harte“ a-C:H-Filme. Details des experimentellen Aufbaus zur Schichtdeposition finden sich bei Annen et al. [1998].

Ellipsometrie

Als Meßmethode wird die Echtzeit-in-situ-Ellipsometrie verwendet. Das Meßprinzip der Ellipsometrie beruht auf der Änderung des Polarisationszustandes einer Lichtwelle bei der Reflexion am untersuchenden Medium [AZZAM und BAHARA 1988]. Im Falle der Untersuchung dünner Schichten auf einem reflektierenden Substrat wird dazu monochromatisches, linear polarisiertes Licht an der Probe reflektiert und anschließend seine Polarisation gemessen. Mit einem *rotating analyzer ellipsometer* (RAE) [ASPNES und STUDNA 1975], [COLLINS 1989] wurde während des Wachstums die Änderung der optischen Eigenschaften des Schichtsystems mit einem Helium-Neon-Laser bei einer Wellenlänge von 632,8 nm verfolgt. Der Einfallswinkel des monochromatischen Lichtes zur Probennormalen beträgt 74,85°. Für jeden Meßpunkt wurde über 50 Umdrehungen des Analysators gemittelt, woraus sich eine Zeitauflösung von 3,8 s ergibt. Das verwendete Ellipsometer erlaubt eine Bestimmung der optischen Antwort des Systems mit atomarer Schichtdicken-Auflösung. Die Größe, die in einer ellipsometrischen Messung bestimmt wird, ist die Änderung des Polarisationszustandes bei der Reflexion an der Probe. Sie ist definiert durch die komplexe Zahl

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} . \quad (3.3)$$

Die Reflexionskoeffizienten r_p und r_s parallel und senkrecht zur Einfallsebene sind definiert über die Komponenten der Feldstärke-Vektoren E der einfallenden und der reflektierten Welle. Üblicherweise drückt man die Zahl ρ durch die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ aus:

$$\boxed{\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}} \quad \text{mit} \quad \Psi \in [0^\circ, 90^\circ], \Delta \in [0^\circ, 360^\circ] . \quad (3.4)$$

Zur Auswertung der gemessenen ellipsometrischen Winkel ψ und Δ verwendet man ein optisches Modell, das das Schichtsystem bestehend aus Substrat, eventuellem Interface und der aufwachsenden oder erodierenden Schicht beschreibt (siehe Anhang C). Parameter des Modells sind der komplexe Brechungsindex des jeweiligen Materials und dessen Dicke. Aus der Anpassung des Modells an die Messung lassen sich diese Werte mit großer Genauigkeit bestimmen. Aus der zeitlichen Abfolge der Meßpunkte erhält man zusätzlich noch die Aufwachs- bzw. Erosionsrate.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zuerst die experimentellen Resultate diskutiert, die für die Charakterisierung der Teilchenstrahlen für atomaren Wasserstoff und Methyl-Radikale durchgeführt wurden. Der letzte Abschnitt beschreibt die Ergebnisse der Wechselwirkung der quantifizierten Radikalstrahlen mit α -C:H-Schichten.

4.1 Charakterisierung der Teilchenstrahlen

4.1.1 Dissoziation von Wasserstoff

4.1.1.1 Der Nachweis von atomarem Wasserstoff

In der Literatur finden sich unterschiedliche Wege, atomaren Wasserstoff nachzuweisen. Neben den optischen Methoden, die in der Mehrzahl nur liniengemittelte Dichten liefern, gibt es eine Reihe von Methoden, die es erlauben, den gerichteten Fluß von atomarem Wasserstoff zu bestimmen. In den meisten Fällen weist man ihn jedoch nicht direkt nach, sondern indirekt wie etwa durch die Rekombinationswärme auf reinen Metalloberflächen [BRENNER 1969] oder durch die Adsorption auf kristallinen Oberflächen bis zur bekannten Sättigungsbedeckung [BORNSCHEUER et al. 1993]. In solchen Fällen muß die Wirkung bereits sehr genau bekannt sein, denn die Aussagekraft hängt stark davon ab, wie exakt man die Prozesse kennt. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Methoden findet sich bei Harvey und Fehrenbach [1983]. Oft geschieht der Nachweis mit einem Massenspektrometer. Aber auch hier wird aufgrund experimenteller Schwierigkeiten der Nachweis in den meisten Fällen nicht direkt, sondern nur indirekt geführt. Man adsorbiert atomaren Wasserstoff auf reaktiven Metalloberflächen und quantifiziert die Menge an Wasserstoff, der bei der anschließenden thermischen Desorption in Form von molekularem Wasserstoff die Oberfläche

verläßt. Die damit prinzipiell mögliche Bestimmung der Winkelverteilung ist aber aufgrund der notwendigen Detektorfläche in der Auflösung beschränkt. Man muß bei dem Verfahren jedoch sicherstellen, daß man bei geringen Bedeckungsgraden arbeitet, da sonst die Adsorptionsrate nicht mehr direkt proportional zum Fluß ist. Eibl et al. haben kürzlich als erste eine thermische Quelle, die nach dem Bertel-Prinzip arbeitet [BISCHLER und BERTEL 1993], u.a. mit dieser Methode erfolgreich quantifiziert [EIBL et al. 1998]. Im Gegensatz zu den geringen Flüssen in deren Arbeit würde die im vorliegenden Fall angestrebte Flußdichte auf das Substrat von $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu sehr kurzen Expositionszeiten führen, die ohne weiteren apparativen Aufwand nicht zu kontrollieren wären.

Die exakte Behandlung der thermischen Dissoziation in einer heißen Kapillare war zu Beginn der Arbeit in der Literatur nicht zu finden. In vielen Arbeiten über die Erzeugung von atomarem Wasserstoff wird der Prozeß durch die Gleichgewichts-Dissoziation beschrieben [BISCHLER und BERTEL 1993], [VITURRO und WEISER 1986], [SUGAYA und KAWABE 1991]. Im Fall der Dissoziation in der heißen Kapillare ist der Druck entlang der Kapillare jedoch eine komplizierte Funktion der Temperatur und des Durchsatzes. In der Literatur finden sich deshalb unterschiedliche Annahmen über den mittleren Druck: Viturro und Weiser messen den Druck in der Kammer, in die der Wasserstoff auströmt, Bischler und Bertel berechnen den Druck am Kapillarenaustritt. Eibl et al. haben gezeigt, daß letzteres mit deren experimentellen Ergebnissen im Widerspruch steht [1998]. Aufgrund der Tatsache, daß atomarer Wasserstoff sehr reaktiv ist und daher mit dem Massenspektrometer nur schwer nachzuweisen ist [WALRAVEN und SILVERA 1982], findet man nur sehr wenige Arbeiten, die atomaren Wasserstoff mit dem Massenspektrometer direkt nachweisen. Tschersich z.B. gelang der Nachweis mit gewöhnlicher Massenspektrometrie [1998], Hsu und Tung [1992] und Kae-Nune et al. [1995] mit der ITMS-Methode. In dieser Arbeit wurde versucht, mit den beiden letztgenannten Methoden atomaren Wasserstoff direkt zu messen. Hierbei wurde aufgrund der vorher erwähnten Probleme des Massenspektrometers beim Nachweis von Masse 1 Deuterium statt Protium verwendet. In Abb. 4.1 sind für die ITMS-Methode und die Standard-MS exemplarisch Spektren gezeigt.

Unterhalb der Schwelle der dissoziativen Ionisation von Wasserstoffmolekülen (siehe Tab. 4.1), bei einer Elektronenenergie von 14 eV ist das Signal auf Masse 2 nur durch die direkte Stoßionisation von D-Atomen aus dem Strahl bestimmt. Bei kalter Kapillare ist deshalb kein Signal zu detektieren. Bei 2250 K Kapillarentemperatur läßt sich atomares Deuterium eindeutig nachweisen. Es gibt keinen Untergrundbeitrag. Blendet man den Strahl aus, so mißt man kein Signal. Eine Verfälschung des Signals kann sich nur durch angeregte Moleküle ergeben, für die die Schwellenergie erniedrigt ist. Der Beitrag ist aber mit dem Signal auf Masse 4 für die direkte Ionisation von D_2 abzuschätzen und, wie man in

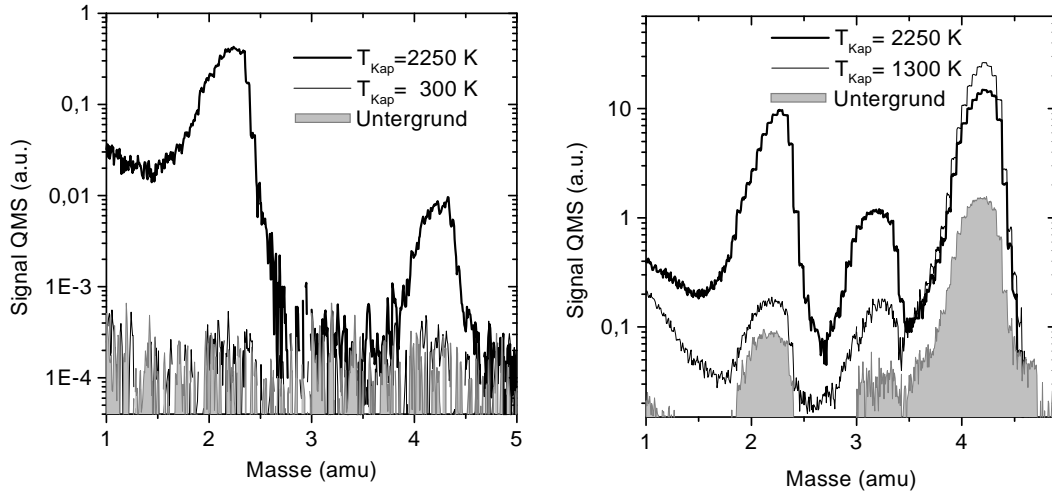


Abbildung 4.1: Nachweis von atomarem Deuterium mit dem Massenspektrometer. Linkes Bild: ITMS-Methode, Nachweis bei $E_{e^-} = 14$ eV. Rechtes Bild: Standard-MS-Methode, Nachweis bei $E_{e^-} = 70$ eV.

Abb. 4.1 erkennt, in guter Näherung vernachlässigbar. Das Signal auf Masse zwei spiegelt also direkt die Flußdichte von D im Teilchenstrahl wider.

Bei einer Elektronenenergie von 70 eV setzt sich das Signal auf Masse zwei aus mehreren Anteilen zusammen. Zusätzlich zu dem Signal aus der direkten Ionisation von D aus dem Teilchenstrahl überlagern sich Beiträge aus dem Untergrund und dem Strahl durch die dissoziative Ionisation von D_2 und der direkten Ionisation von H_2 , das als Verunreinigung im Deuterium enthalten ist (Reinheit D_2 : 99,8 %). Anteile, die durch die Ionisation von HD entstehen, werden im weiteren vernachlässigt. Beiträge des Untergrunds lassen sich durch eine Messung mit der Blende im Strahlengang bestimmen. Aus einer Messung bei einer niedrigen Kapillarentemperatur (1300 K), bei der noch keine Dissoziation stattfindet, bestimmt man den Beitrag von D_2 und H_2 . Bei der verwendeten Abstimmung des Massenspektrometers erhält man einen Wert für das Signalverhältnis von Masse 2 zu Masse 4 von 4 %. Durch die Subtraktion des so bestimmten Anteils und des Untergrundbeitrages ergibt sich das Signal für das atomare Deuterium im Strahl.

Ion	Reaktion	Schwellenenergie	Wirkungsquerschnitt	Referenz
D^+	$D + e^- \Rightarrow D^+ + 2e^-$	13,6 eV	$6 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$	[SHAH et al. 1987]
D^+	$D_2 + e^- \Rightarrow D^+ + \dots$	18,06 eV	$1 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$	[DOSE et al. 1999]
H_2^+	$H_2 + e^- \Rightarrow H_2^+ + 2e^-$	15,43 eV	$1 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$	[DOSE et al. 1999]

Tabelle 4.1: Reaktionskanäle, Schwellenenergien und deren partielle Wirkungsquerschnitte bei $E_{e^-} = 70$ eV, die für den Nachweis von atomarem Deuterium wichtig sind.

Mit dem remote-QMS konnte atomares Deuterium mit beiden Methoden nicht nachgewiesen werden. Um in den Ionisationsraum zu gelangen, müssen die Atome mehrere Wandstöße vollführen, wo sie mit großer Wahrscheinlichkeit rekombinieren. Aufgrund dieser hohen *Verlustwahrscheinlichkeit* kommt es weder zu einer Änderung in den relativen Signalintensitäten zwischen Masse 2 und 4, noch zu einer Änderung im Partialdruck.

Zusätzlich zum direkten Nachweis mit dem QMS wurde eine einfache indirekte Methode entwickelt, die es erlaubt, die Strahlformung und die absolute Quantität an atomarem Wasserstoff aus den QMS-Messungen zu überprüfen. Sie basiert auf der Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit a-C:H-Filmen und wird am Ende dieses Kapitels behandelt. Bevor die Absolutquantifizierung erläutert wird, soll jedoch zuerst die Frage geklärt werden, wie der Dissoziationsprozeß von Wasserstoff in der Wolfram-Kapillare zu beschreiben ist.

4.1.1.2 Wechselwirkung von Wasserstoff mit Wolfram

Zur Dissoziation von Wasserstoff wird fast ausschließlich Wolfram verwendet, da es nicht nur das Metall mit dem höchsten Schmelzpunkt von 3650 K und dem niedrigsten Dampfdruck ist, sondern auch weil es eine geringe Löslichkeit für Wasserstoff selbst bei sehr hohen Temperaturen besitzt und keine Hydride bildet. Die Bindungsenergien und die Adsorptionzustände von Wasserstoff auf Wolfram-Einkristalloberflächen sind in der Literatur sehr gut untersucht [JEHN 1976]. Das Verhalten für polykristalline Proben ist jedoch stark von der Beschaffenheit und der Oberflächenstruktur der Probe abhängig. Die für die benutzte Kapillare tatsächlich vorherrschende Adsorptionskinetik kann man in einem Vorversuch mit einem Gasgemisch aus D_2 und H_2 demonstrieren: Abb. 4.2 zeigt den Verlauf der Massen 2, 3 und 4, wie sie mit dem line-of-sight-Massenspektrometer mit 70 eV Elektronenenergie gemessen wurden. Zusätzlich wurde der Verlauf von Masse 1 und 2 bei 14 eV gemessen, um die atomaren Spezies H und D zu identifizieren. Ein Gemisch aus Deuterium und Was-

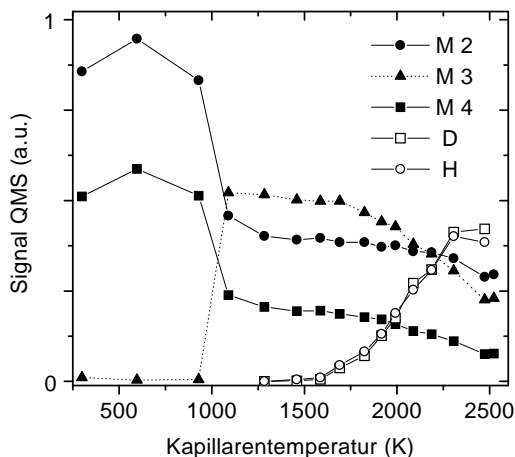


Abbildung 4.2: Das Experiment mit einem Gasgemisch aus H_2 und D_2 zeigt: Wasserstoff adsorbiert dissoziativ. Oberhalb von 1000 K verläßt Wasserstoff die Kapillarenwand nicht nur als H_2 und D_2 sondern als HD . Atomare Spezies desorbieren jedoch erst ab 1500 K.

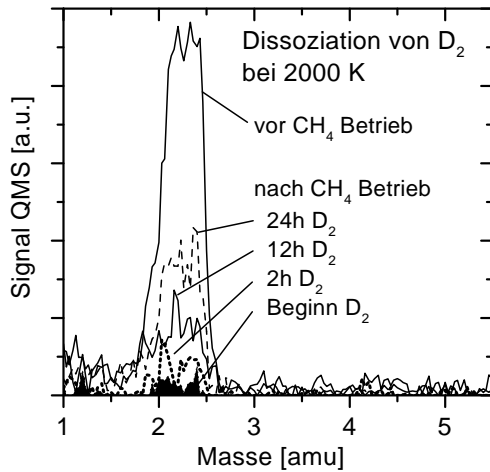


Abbildung 4.3: Nach einer Kohlenstoffbelegung der Kapillarenwand ist die Aktivität des Wolframs, Wasserstoff zu dissoziieren, stark vermindert. Glühen in Wasserstoff läßt die Aktivität langsam wieder ansteigen.

Wasserstoff im Mischungsverhältnis 1:1 wurde mit einem Fluß von 0,1 sccm dosiert und dabei die Temperatur der Kapillare erhöht. Bereits bei 1000 K tritt HD^+ als dominantes Ion auf, ohne daß H oder D im Strahl nachweisbar wäre. Dissoziation findet erst oberhalb von 1500 K statt. HD wird also nicht in der Gasphase aus den Atomen gebildet, sondern muß Produkt einer Oberflächenreaktion sein. Der Grund ist, daß Wasserstoff auf polykristallinem Wolfram dissoziativ adsorbiert. Es kommt bei Raumtemperatur zu einer vollständigen Bedeckung mit atomarem Wasserstoff. Die Desorption von Molekülen tritt erst oberhalb von 1000 K ein. Bei noch höherer Temperatur schließlich kann der adsorbierte Wasserstoff auch als Atom desorbieren.

Die Aussage dieses Experiments ist von Bedeutung für den Einsatz der Quelle zur thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoff-Radikalen: Nur bis zu Temperaturen unter 1500 K kann man davon ausgehen, daß Wasserstoff die Quelle nicht atomar verläßt, sondern nur als Molekül. Diese Aussage gilt für reines Wolfram. Befindet sich auf der Wolframoberfläche Kohlenstoff, so ist die Dissoziation stark eingeschränkt. Winters et al. zeigten, daß bei Temperaturen bis 2100 K die Bedeckung mit Kohlenstoff eine Reduzierung der Wasserstoff-Dissoziation mit sich bringt und daß auf reinem Graphit Wasserstoff nicht nachweisbar dissoziiert [WINTERS et al. 1994]. Gleiche Aussagen finden sich bei Sommer [1990]. Aktuelle Experimente von Vietzke et al. [1999] zeigen, daß 90 % der Wasserstoffmoleküle bei der Reflexion auf heißem Graphit (über 1400 K) keine Energie mit der Oberfläche austauschen. Abbildung 4.3 zeigt den Einfluß der Kohlenstoffbelegung der Kapillare. Nach einem zwei-stündigen Betrieb der Quelle mit Methan bei 1700 K Kapillarentemperatur bildet sich in der Kapillare eine kohlenstoffhaltige Schicht durch die CH_4 -Pyrolyse. Als Folge davon ist anschließend die Dissoziation von D_2 um mehr als eine Größenordnung geringer als vor dem Kohlenstoffbetrieb. Erst nach mehreren Stunden regeneriert sich die Oberfläche, so daß die Aktivität wieder zunimmt. Dieses Regenerieren in Wasserstoffatmosphäre ist zurückzuführen

ren auf die Entfernung des Karbids von der Oberfläche und ist aus der Herstellung von harten Wolframcarbid-Legierungen bekannt [BONDARENKO und PAVLOTSKAYA 1997]. Es ist deshalb außerordentlich wichtig, die Kapillare sorgfältig auszugasen und zu reinigen, um eine möglichst reine Wolframoberfläche zu erhalten. Als zuverlässige Methode hat sich die Vorreinigung in Propanol, Aceton und destilliertem Wasser mit anschließendem Glühen in Wasserstoffatmosphäre über einen Tag herausgestellt. Abwechselnder Betrieb einer Quelle mit Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff ist nicht praktikabel.

4.1.1.3 Methoden der Absolutquantifizierung mit dem QMS

Es bieten sich zwei Möglichkeiten an, den Fluß an atomarem Deuterium zu quantifizieren: Ein Weg ist, das gemessene Signal an atomarem Deuterium $S(D)$ mit Referenzsignalen zu kalibrieren, wie in der quantitativen Massenspektrometrie üblich und in Kapitel 1.3 erläutert. Dazu kann für den vorliegenden Fall als Referenzsignal für D molekularer Wasserstoff verwendet werden. Die absolute Flußdichte an molekularem Wasserstoff $j(H_2)$ bestimmt man sich aus einer Kalibriermessung, bei der die Signalhöhe $S(H_2)$ auf der Strahlachse für bekannten Durchsatz an H_2 zusammen mit der dazugehörige Winkelverteilung gemessen wird. Die Kapillarentemperatur T muß so gering sein, daß noch keine Dissoziation stattfindet. Aus dem Vergleich der absoluten Flußdichte und der gemessenen Signalhöhe für diese Kalibriermessung läßt sich die absolute Flußdichte $I_0(D)$ von molekularem Deuterium auf der Strahlachse aus dem Signal $S(D)$ bestimmen. Gemäß Gl. 1.19 erhält man mit den Maxima der partiellen Wirkungsquerschnitte für die Stoßionisation für die Kalibriermessung $H_2 + e^- \Rightarrow H_2^+ + 2e^-$ und für den Nachweis des Radikals $D + e^- \Rightarrow D^+ + 2e^-$ (siehe Tab. 4.1) unter Berücksichtigung der sich mit der Temperatur ändernden Nachweiseffizienz (siehe Abb. 3.4) die Flußdichte an atomarem Deuterium aus:

$$I_0(D) = \frac{S(D)}{S(H_2)} \cdot \frac{\sigma_{H_2^+}}{\sigma_{D^+}} \cdot \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot I_0(H_2) . \quad (4.1)$$

Es ergibt sich für eine Kapillarentemperatur von $T = 2250$ K und einem Durchsatz von Deuterium von $0,33$ sccm eine Flußdichte von $2 \cdot 10^{16} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Art der Quantifizierung ist jedoch nur eingeschränkt zulässig. Für den Fall des atomaren Deuteriums ist vor allem die Prämisse, daß sich das Radikal und das Referenzgas im Ionisationsraum und auf dem Weg dorthin identisch verhalten, nicht erfüllt. Wie in Kap. 3.2 bereits ausgeführt, ist atomarer Wasserstoff sehr reaktiv und kann durch Wandstöße auf dem Weg in den Ionisator rekombinieren. Zusätzlich baut es im Gegensatz zu molekularem Wasserstoff keinen stationären Partialdruck im Ionisator auf. Die so durchgeführte Quantifizierung kann deshalb nur als Untergrenze verwendet werden.

Im speziellen Fall der Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls bietet sich eine zweite Möglichkeit der Quantifizierung an, die dieses Problem der Kalibrierung umgeht und deshalb im weiteren verfolgt werden soll: Man mißt den Dissoziationsgrad und die Winkelverteilung unabhängig voneinander, nicht als absolute, sondern als relative Größen.

4.1.1.4 Der Dissoziationsgrad

Um die Absolutkalibrierung mit einer Referenzmessung zu umgehen, wird die Temperatur T der Kapillare so weit erhöht, bis es zu einer Sättigung des mit dem Massenspektrometer gemessenen Signals kommt. Diesem Sättigungswert wird vollständige Dissoziation zugeordnet. Der absolute Fluß an atomarem Deuterium ist dann gleich dem zweifachen Durchsatz an molekularem Deuterium. Um vollständige Dissoziation bei tolerierbaren Temperaturen zu erreichen, muß der Druck in der Kapillare und damit der Durchsatz möglichst gering sein. In Abb. 4.4 sind für zwei unterschiedliche Durchsätze an molekularem Deuterium der Signalverlauf für atomares Deuterium zwischen Raumtemperatur und 2500 K gezeigt. Die Daten sind bei einer Elektronenenergie von 70 eV gemessen und der bei Raumtemperatur gemessene Beitrag der dissoziativen Ionisation von molekularem Deuterium ist ebenso abgezogen worden wie der bei geschlossenem Shutter aufgenommene Untergrund. Bei einer Ionisationsenergie von 14 eV ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Kurven. Die Daten sind mit einem Faktor $1/\sqrt{T}$ multipliziert, um die abnehmende Aufenthaltszeit im Ionisator mit steigender Geschwindigkeit der Teilchen zu berücksichtigen. Bei etwa 1600 K setzt merkliche Dissoziation ein, die schließlich über 2500 K einen Sättigungswert erreicht, der vollständiger Dissoziation entspricht. Die Schwelle für die Dissoziation schiebt für geringeren Durchsatz und damit geringerem Druck in der Gaszuleitung zu nied-

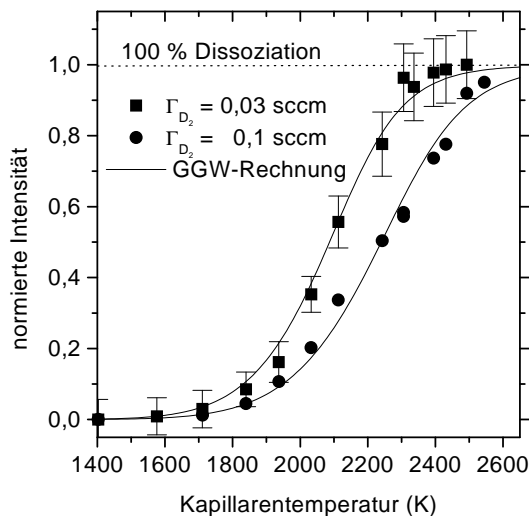


Abbildung 4.4: Normierter Signalverlauf von atomarem Deuterium mit der Temperatur für zwei unterschiedliche Gasdurchsätze. Oberhalb von 2500 K kommt es zur Sättigung des Signals, der man vollständige Dissoziation zuordnen kann.

rigeren Temperaturen, wie man dies für das chemische Gleichgewicht zwischen D und D_2 erwartet. Die Dissoziation in der geheizten Kapillare kann man jedoch nicht *a priori* mit dem chemischen Gleichgewicht beschreiben, da die Teilchen, wie in dem Vorexperiment gezeigt, an der Wand und nicht in der Gasphase dissoziieren, und es sich nicht um einen geschlossenen Hohlraum handelt, in dem die Teilchen genügend lange verweilen können, um zu thermalisieren. Murphy [1989] berechnete für verschiedene Verhältnisse von Länge und Radius der Kapillare abhängig vom Austrittswinkel die Anzahl an Wandstößen. Für die hier verwendete Anordnung ergibt sich, daß nur sehr wenige Teilchen nahe der Strahlachse mehr als fünf Wandstöße erlebt haben. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit von Wasserstoff beim Stoß mit einer heißen Wolframoberfläche liegt jedoch nur im Bereich zwischen 0,1 und 0,3 [SMITH und FITE 1962], so daß mehrere Stöße notwendig sind, um einen hohen Dissoziationsgrad zu erzielen.

Es soll trotzdem versucht werden, den Dissoziationsprozeß mit der Gleichgewichts-Dissoziation zu beschreiben, um damit den gemessenen Signalverlauf zu erklären. Aus der Beziehung



ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante nach dem chemischen Gleichgewicht:

$$K_p(T) = \frac{[p_D]^2}{[p_{D_2}]} \quad (p \text{ in bar}) . \quad (4.3)$$

Sie ist nur bestimmt aus dem Verhältnis der Partialdrücke p_D und p_{D_2} und unabhängig vom Gesamtdruck p und ist deshalb nur eine Funktion der Temperatur. Der Verlauf kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [BARIN 1995]:

$$\log(K_p(T)) = -23700/T + 6,35 \quad (T \text{ in Kelvin}) . \quad (4.4)$$

Der Dissoziationsgrad sei folgendermaßen definiert: Dissoziiert von einer gegebenen Anzahl von N_0 Molekülen der Anteil α , so sind nur noch $(1 - \alpha)N_0$ Moleküle vorhanden. Gleichzeitig entstehen $2\alpha N_0$ Atome, so daß die Gesamtteilchenzahl jetzt $(1 + \alpha)N_0$ beträgt. Mit dieser Definition ergibt sich für die Partialdrücke p :

$$p_{D_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot p \quad \text{und} \quad p_D = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot p \quad \text{bzw.} \quad p_{D_2} = \frac{1 - \alpha}{2\alpha} \cdot p_D . \quad (4.5)$$

Durch einsetzen von Gl. 4.5 in Gl. 4.3 erhält man dann einen Ausdruck für den Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur T (in Kelvin) und dem Absolutdruck p (in bar):

$$\alpha(p, T) = \sqrt{\frac{K_p(T)}{4p + K_p(T)}} . \quad (4.6)$$

Aus den Messungen ergibt sich, daß sich die Winkelverteilung der Teilchen bei einer Kapillarentemperatur zwischen 1400 K und 2500 K nur schwach ändert. Mit der Näherung einer konstanten Winkelverteilung ist die gemessene Strahlintensität proportional zum Teilchendurchsatz. Unter der einfachsten Annahme einer isotropen Geschwindigkeitsverteilung beim Eintritt in die Kapillare berechnet sich der Durchsatz Γ im Bereich der Molekularströmung aus der Teilchengeschwindigkeit \bar{v} und der Dichte n mit der Querschnittsfläche der Kapillare $R^2\pi$ für die Teilchensorte x aus:

$$\Gamma_x = \frac{1}{4} n_x \bar{v}_x \cdot R^2 \pi \cdot W . \quad (4.7)$$

Aufgrund der Massenerhaltung gilt:

$$\Gamma_{D_2}(T_0) = \frac{1}{2} \cdot \Gamma_D(T) + \Gamma_{D_2}(T) . \quad (4.8)$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Gamma_{D_2}(T_0) &= \frac{1}{2} \cdot \Gamma_D(T) + \underbrace{\frac{1}{4} n_{D_2} \bar{v}_{D_2} \cdot R^2 \pi \cdot W}_{\Gamma_{D_2}(T)} , \\ &= \frac{1 - \alpha}{2\alpha} \frac{\bar{v}_{D_2}}{\bar{v}_D} \cdot \Gamma_D(T) \end{aligned} \quad (4.9)$$

und mit

$$\frac{\bar{v}_{D_2}}{\bar{v}_D} = \frac{1}{\sqrt{2}} :$$

$$\Gamma_D(T) = \frac{2\sqrt{2}\alpha}{1 - \alpha + \sqrt{2}\alpha} \cdot \Gamma_{D_2}(T_0) . \quad (4.10)$$

Bei dieser Ableitung wurde angenommen, daß die Durchlaufwahrscheinlichkeit W für molekularen und atomaren Wasserstoff identisch ist.

Will man mit Gl. 4.10 den Verlauf der Signale in Abb. 4.4 nachvollziehen, so bleibt noch die Frage zu klären, wie der sich mit der Temperatur ändernde Druck zu spezifizieren ist. Eibl et al. haben unter der Annahme einer isotropen Geschwindigkeitsverteilung am Ausgang des Rohres einen Druck berechnet (siehe auch [BISCHLER und BERTEL 1993]) und damit einen expliziten Ausdruck für den Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von diesem Druck und der Temperatur des Röhrchens angegeben [1998]. Die Annahme, die Geschwindigkeitsverteilung am Ausgang des Rohres sei isotrop, ist jedoch nicht gerechtfertigt [BEIJERINCK und VERSTER 1975]. Der Dissoziationsgrad variiert nur schwach mit dem Druck, aber deutlich mit der Temperatur. Deshalb kann man in erster Näherung annehmen, daß die sich mit der Temperatur ändernden Druckverhältnisse in der Kapillare nicht wesentlich auf die Dissoziation auswirken. Unter dieser Annahme beschreibt Gl. 4.10 den Signalverlauf von atomarem Wasserstoff, den man erhält, wenn bei konstantem Durchsatz die Kapillarentemperatur erhöht wird.

In Abb. 4.4 ist die Berechnung gemäß Gl. 4.10 für die zwei unterschiedlichen Durchsätze

als durchgezogene Linie eingezeichnet. Man erhält für beide Fälle eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Daten und Modellkurve. Der Druck, der in der Berechnung des Dissoziationsgrades eingeht, wurde dabei als Fitparameter verwendet. Er ist damit ein effektiver Druck und entspricht keinem realen Druck. Nach der Modellvorstellung von Tschersich und von Bonin [1998] zur Strahlformung in der heißen Kapillare (siehe Abb. 1.3) ist er gleichzusetzen mit einem Druck, der in einem virtuellen Volumen vor der strahlformenden Kapillare herrscht. Aufgrund der komplexen Vorgänge in der Kapillare läßt sich auch kein Näherungswert für diesen Druck berechnen. Dieser effektive Druck sollte jedoch geringer sein als der am Eingang der Kapillare tatsächlich herrschende Druck p_i . Im Experiment ergibt sich für den Durchsatz von 0,03 sccm ein Druck p_i von 0,15 mbar, die Anpassung in Abb. 4.4 ergibt 0,01 mbar; für den Durchsatz von 0,1 sccm mißt man einen Druck p_i von 0,32 mbar, die Anpassung in Abb. 4.4 ergibt 0,06 mbar. Tschersich konnte bei seiner Anordnung ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und dieser Modellbeschreibung finden, dosierte jedoch bei konstantem Druck in der Gaszuleitung anstelle von konstantem Durchsatz durch die Kapillare [TSCHERSICH 2000].

4.1.1.5 Die Winkelverteilung

Die Winkelverteilung von Radikalen, wie sie aus einer heißen Kapillare austreten, war zu Beginn dieser Arbeit in der Literatur weder experimentell bestimmt noch theoretisch beschrieben. Viele Autoren haben nur Abschätzungen verwendet, wie etwa van Zyl und Gealy [1986], die annahmen, die Winkelverteilung der atomaren Spezies sei mit der der gemessenen molekularen Spezies identisch oder wie Bischler [1993], die die Theorie der Strahlformung ohne experimentellen Nachweis auf ihr Problem angewandt hat. Wie in Kapitel 1.2.2 ausgeführt, ist die Strahlformung in einem langen Rohr seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung. Die Strahlformung bei der Molekularströmung läßt sich jedoch nicht so ohne weiteres auf den Fall einer heißen Kapillare übertragen. Chemische Reaktionen wie die gewünschte Dissoziation auf der inneren Wand und der Temperaturgradient entlang der Kapillare lassen eine Abweichung von der Strahlformung bei Raumtemperatur erwarten. Die Grundvoraussetzung für die Beschreibung der Strahlformung nach Clausing, nämlich die diffuse Reflexion des atomaren Wasserstoffs an der heißen Wolframoberfläche, ist der Arbeit von Smith und Fite zufolge jedoch gut erfüllt [1962]. Bei den verwendeten Durchsätzen ist die Bedingung der Molekularströmung nur in einem begrenzten Teil der Kapillare gültig. Am Eingang der Kapillare ist die Strömung noch stoßdominiert, wohingegen vor dem Austritt Molekularströmung herrscht. Deshalb erscheint das Modell einer effektiven Länge der Kapillare, wie es Tschersich und von Bonin [1998] vorgeschlagen haben, um die Winkelverteilung des atomaren Wasserstoffs zu beschreiben, als am sinnvollsten.

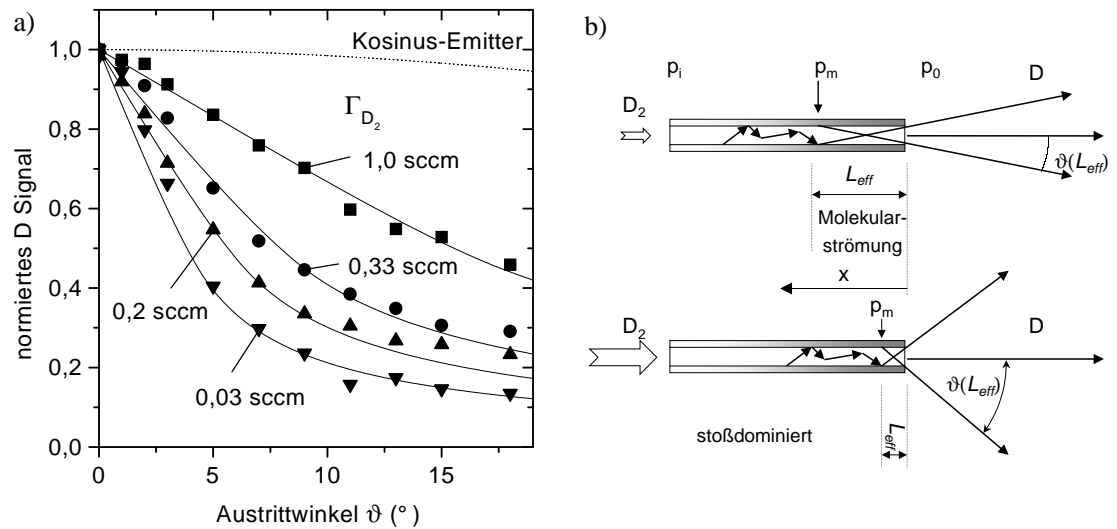


Abbildung 4.5: a) Normierte Winkelverteilungen von atomarem Deuterium für unterschiedliche Gasdurchsätze bei 2250 K Kapillarentemperatur. b) Einfluß des Durchsatzes auf die Winkelverteilung: Mit steigendem Durchsatz nimmt der Druck p_i zu. Als Folge wandert der Grenzdruck für die Molekularströmung p_m näher zum Ausgang, die Winkelverteilung wird flacher.

Abbildung 4.5a zeigt für unterschiedliche Durchsätze an molekularem Deuterium die gemessenen Winkelverteilungen für das austretende atomare Deuterium. Die Winkelverteilungen wurden mit der ITMS-Methode bestimmt und sind normiert dargestellt. Die Kapillarentemperatur betrug für die gezeigten Fälle 2250 K. Für den geringsten Durchsatz ist die Winkelverteilung sehr spitz und wird mit zunehmendem Durchsatz immer flacher. Selbst für den größten Durchsatz ist die Strahlform jedoch deutlich stärker ausgeprägt als die eines Knudsen-Emitters, die zur Verdeutlichung zusätzlich in Abb. 4.5a eingezeichnet ist. Anschaulich läßt sich dies wie folgt erklären (siehe Abb. 4.5b): Durch die vorgegebene Geometrie kommt es mit steigendem Durchsatz zu einem höheren Druck p_i am Eingang der Kapillare. Das führt zu einem steileren Druckgradienten in der Kapillare und damit befindet sich der Ort, an dem der Grenzdruck p_m für die Molekularströmung unterschritten wird, näher am Ausgang. Als Konsequenz nimmt die effektive Länge, in der Strahlformung stattfindet, ab und die Winkelverteilung wird breiter.

In Abb. 4.5a ist zusätzlich zu den Meßpunkten der Verlauf des Signals eingezeichnet, wie man es mit den analytischen Ausdrücken 1.2 bis 1.5 und einem linearen Dichtegradienten nach Gl. 1.14 erhält. Als freier Parameter zur Anpassung zwischen Messung und Modell wurde die effektive Länge L_{eff} benutzt. Es ergibt sich für alle Durchsätze eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Die gefundenen Werte für L_{eff} sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Die Anpassung mit dieser analytischen Funktion erlaubt es, die gemessenen Winkelverteilungen bis 90° zu extrapolieren. Aus der Integration über den

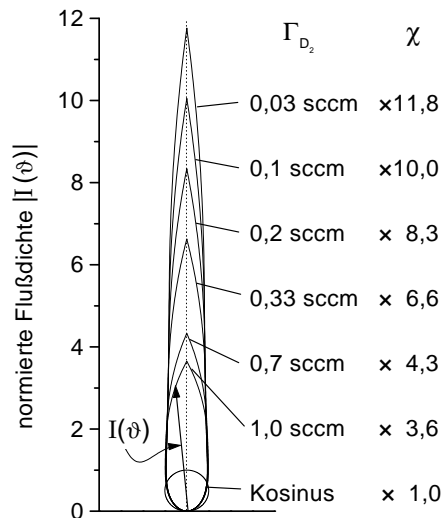


Abbildung 4.6: Darstellung der Winkelverteilung in einem Vektordiagramm. Die Kurven sind auf die Flußdichte normiert, die man mit einem Knudsen-Emitter bei gleichem Gasdurchsatz auf der Strahlachse erreichen würde.

Halbraum erhält man dann gemäß Gl. 1.8 den *peaking factor*, der den Gewinn an Intensität gegenüber einem Knudsen-Emitter ausdrückt. Zur Veranschaulichung dieses Gewinns, sind die angepaßten Winkelverteilungen in Abb. 4.6 zusätzlich in einer Vektorgrafik gezeigt. Sie sind auf der Strahlachse auf die Intensität normiert, die ein Kosinus-Emitter bei gleichem Durchsatz erzielen würde. Man sieht in dieser Auftragung deutlich den Vorteil der Kapillare bei geringem Durchsatz gegenüber einem Hohlraum mit einer Blendenöffnung.

Zusammen mit diesem *peaking factor* χ läßt sich aus dem jeweiligen Durchsatz an molekularem Deuterium $\Gamma(D_2)$ und dem gemessenen Dissoziationsgrad α die absolute Flußdichte bestimmen. Mit Gl. 4.10 und Gl. 1.7 ergibt sich:

$$I_0 = \chi \cdot \frac{2\sqrt{2}\alpha}{1 - \alpha + \sqrt{2}\alpha} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \Gamma(D_2) \quad (\text{in Teilchen rad}^{-1}\text{s}^{-1}). \quad (4.11)$$

Bei einer Kapillarentemperatur von 2250 K ergibt sich daraus für einen Durchsatz von 0,33 sccm eine Flußdichte von: $I_0 = (2,2 \pm 0,8) \cdot 10^{17} \text{ rad}^{-1}\text{s}^{-1}$. Der Wert ist damit um eine Größenordnung höher als der zuvor mit der H_2 -Kalibrierung bestimmte Wert (siehe Kap. 4.1.1.3). Es bestätigt sich damit die Erwartung, daß aufgrund der Reaktivität von atomarem Deuterium bei der konventionellen Kalibrierung des Massenspektrometers der tatsächliche Fluß unterschätzt wird.

In Abb. 4.7 ist der Signalverlauf für atomares Deuterium in Abhängigkeit vom Durchsatz an D_2 für eine Kapillarentemperatur von 2250 K aufgetragen. Man erkennt, daß eine Erhöhung des Durchsatzes über 0,33 sccm zu keiner wesentlichen Steigerung der Flußdichte auf das Substrat führt. In dem Maße, wie der Durchsatz zunimmt, fällt der *peaking factor* und der Dissoziationsgrad aufgrund des steigenden Drucks. Aus dieser Messung läßt sich nun

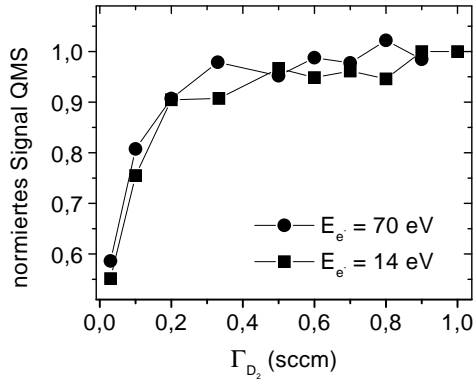


Abbildung 4.7: Variation des D-Signals mit dem Durchsatz an D_2 bei einer Kapillarentemperatur von 2250 K.

umgekehrt zusammen mit dem vorher bestimmten *peaking factor* der Dissoziationsgrad auch für die hohen Durchsätze angeben, bei denen die maximale Temperatur von 2550 K nicht zur vollständigen Dissoziation ausreicht und deshalb die Methode der Kalibrierung nicht angewendet werden konnte. In Tab. 4.2 sind für sechs verschiedene Durchsätze die ermittelten Werte für den Dissoziationsgrad α , die effektive Länge L_{eff} , den *peaking factor* χ und die Absolutflußdichten I_0 und j_0 zusammengestellt.

Es bleibt festzustellen, daß bei dieser direkten Quantifizierung des Teilchenstrahls nur der Durchfluß an molekularem Wasserstoff absolut bekannt sein muß. Der Dissoziationsgrad und die Winkelverteilung gehen nur als relative Größen ein, die keine Kalibrierung des Massenspektrometers voraussetzen.

Die für Deuterium gefundenen Ergebnisse können qualitativ auf Protium übertragen werden. Die absoluten Werte für den Dissoziationsgrad und die Winkelverteilung weichen geringfügig voneinander ab, da bei gleicher Kapillarentemperatur die thermische Geschwindigkeit von D um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner ist als für H. Um auch den Fluß von atomarem Wasserstoff absolut zu quantifizieren, wurde eine unabhängige Meßmethode entwickelt, die

$\Gamma(D_2)$ (sccm)	p_i (mbar)	α (%)	L_{eff} ($\times D$)	χ	I_0 ($\times 10^{17} \text{rad}^{-1} \text{s}^{-1}$)	j_0^* ($\times 10^{16} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
0,03	0,2	97	13	11,8	$1,3 \pm 0,5$	$0,61 \pm 0,25$
0,1	0,4	54	11	10,0	$1,8 \pm 0,5$	$0,84 \pm 0,25$
0,2	0,8	35	9	8,3	$2,0 \pm 0,7$	$0,97 \pm 0,30$
0,33	1,4	27	7	6,6	$2,2 \pm 0,8$	$1,02 \pm 0,30$
0,7	3,2	20	4,3	4,3	$2,2 \pm 0,8$	$1,04 \pm 0,35$
1,0	4,6	16	3,5	3,6	$2,3 \pm 0,8$	$1,07 \pm 0,35$

Tabelle 4.2: Ergebnis der Quantifizierung für atomares Deuterium bei 2250 K Kapillarentemperatur (*in 46 mm Entfernung vom Kapillarenaustritt).

im folgenden Abschnitt erläutert wird.

4.1.1.6 Die Erosionsmethode

Als unabhängige Meßmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit ein indirektes Verfahren zum Nachweis von atomarem Wasserstoff entwickelt. Es basiert auf der Erosion von amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstofffilmen durch atomaren Wasserstoff bei erhöhter Temperatur. Ein großflächiger a-C:H-Film wird vor der Quelle positioniert. Durch die thermisch aktivierte Erosion kommt es zum Schichtabtrag durch Bildung von flüchtigem CH₃ und CH₄ als dominante Erosionsprodukte [VIETZKE et al. 1987]. Die erodierte Schichtdicke ist der lokal angebotenen Fluenz an atomarem Wasserstoff direkt proportional. Aus der Messung der Erosionstiefe kann man daher direkt auf das Profil des Wasserstoffstrahls schließen. Mit der Erosionsausbeute, die der Literatur zu entnehmen ist, und der bekannten Kohlenstoffdichte der Schicht, läßt sich zusätzlich zur Winkelverteilung der Teilchen auch der absolute Fluß an Wasserstoff angeben. Vietzke et al. geben bei einer Substrattemperatur von 470 K eine Erosionsausbeute pro einfallendem Wasserstoffatom von 4 % an [1987], Horn einen Wert von 1 % [1994]. Die Charakterisierung des Teilchenstrahls wird damit bei diesem Verfahren auf eine einfache Schichtdickenmessung reduziert. Das Detektionslimit für atomaren Wasserstoff ist nur durch die Expositionszeit und die Meßgenauigkeit für die Erosionsrate begrenzt. Die Winkelauflösung ergibt sich aus der Geometrie der Anordnung bzw. aus der Ortsauflösung für die Messung der erodierten Schichtdicke. Es gibt eine Vielzahl von Meßmethoden, die Schichtdicke zu bestimmen, so z.B. die Auswertung der Interferenzfarben [WINTER 1987] oder mit einem Profilometer. Der Genauigkeit wegen wurde hier ein ex-situ-Ellipsometer verwendet.

Die Erosionsmessungen wurden in der UHV-Kammer durchgeführt, die für die Wachstumsstudien aufgebaut wurde. Die verwendeten harten a-C:H-Schichten wurden mit einem Methan-Plasma auf der getriebenen Elektrode einer Hochfrequenzentladung (13,57 MHz) auf polykristallinem Silizium deponiert. Details des experimentellen Aufbaus zur Schichtdeposition finden sich bei Annen et al. [1998]. Um wasserstoffarme, temperaturbeständige Schichten zu erhalten, wurde bei einem relativ geringen Druck von 0,02 mbar und einer Substratvorspannung von -200 V deponiert. Typische Schichtdicken lagen im Bereich von 100 nm. Die Stöchiometrie der Schichten wurde mit Ionenstrahlanalysen bestimmt.

Kohlenstoffdichte	H/C Verhältnis	Dichte	Brechungsindex	Absorption
$(9,2 \pm 0,9) \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$	0,41	$1,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	2,2	0,15

Tabelle 4.3: *Eigenschaften der Erosionsproben.*

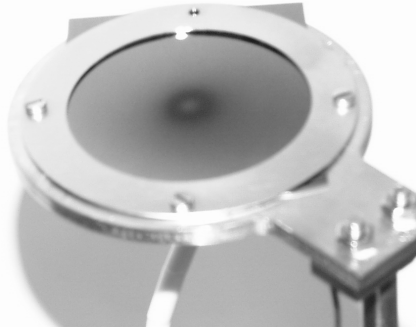


Abbildung 4.8: Aufnahme einer erodierten harten a-C:H Schicht. Bereits mit bloßem Auge ist der Schichtabtrag erkennbar.

Proton Enhanced cross section Scattering (PES) mit 1,5 MeV H^+ in Rückwärtsstreuung diente zum Nachweis des Kohlenstoffs, *Elastic Recoil Detection* (ERD) mit 2,6 MeV He^+ in Vorwärtsstreuung zur Quantifizierung des Wasserstoffs [BOUTARD et al. 1988+1989]. Zur Auswertung wurden aktuelle Wirkungsquerschnitte von Baglin et al. [1992] und Amerikas et al. [1993] verwendet. Die Schichtdicke und die optischen Konstanten wurden vorher in einem unabhängigen Experiment bestimmt. Dazu wurde der Abtrag einer gleichzeitig mit der Erosionsprobe deponierten Schicht mit einem Sauerstoff-Plasma mittels Ellipsometrie in-situ verfolgt. Durch das Sauerstoffplasma kommt es zu einem Schichtabtrag aber zu keiner Veränderung der Schichteigenschaften [LANDKAMMER 1999], so daß aus der Anpassung der Meßwerte mit einem optischen Modell die Schichtdicke und der Brechungsindex der Erosionsprobe bestimmt werden können. Mit dieser Schichtdicke ergibt sich aus der PES-Messung die für die Erosionsausbeute wichtige Kohlenstoffdichte zu $(9,2 \pm 0,9) \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$. Weitere Schichteigenschaften sind in Tab. 4.3 zusammengefaßt. Es handelt sich bei den Schichten um typische „harte“ a-C:H-Filme, in der Literatur meist als *diamonddlike carbon (DLC)* bezeichnet.

Die Schichten wurden auf einen beweglichen Probenhalter geklemmt und im Abstand von 46 mm vor die Quelle positioniert. Der Substrathalter ist aus Kupfer gefertigt und wird mit einem Mantelheizleiter resistiv geheizt. Die Temperatur wird mit einem in den Substrathalter eingeklebten Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen und durch Regulieren des Heizstroms auf 650 K gehalten.

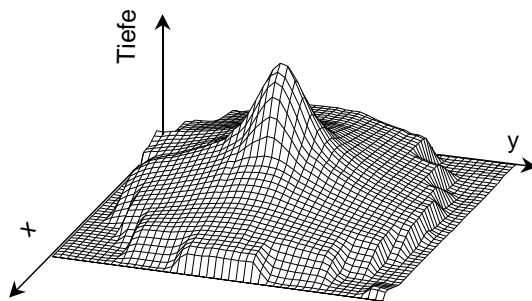


Abbildung 4.9: Schichtdickenvariation der erodierten a-C:H-Schicht von Abb. 4.8. In y-Richtung wurde über den Durchmesser von 50 mm mit einer Auflösung von 0,2 mm gescannt. Die Stufen in x-Richtung sind durch die beschränkte Anzahl von 12 Scans gegeben.

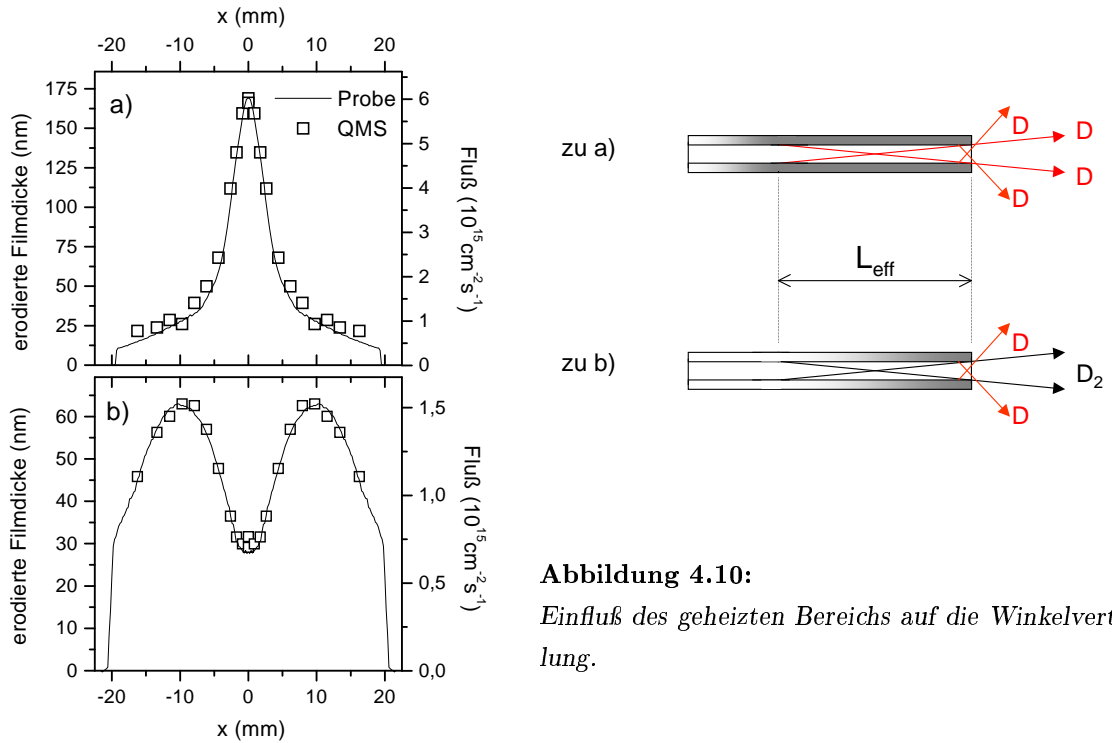
Setzt man die a-C:H-Schicht bei 650 K dem Fluß an atomarem Wasserstoff aus, so kommt es zur thermisch aktivierten, chemischen Erosion und damit abhängig vom lokal auftretenden Fluß zum Schichtabtrag. Abb. 4.8 zeigt eine harte a-C:H-Schicht von 100 nm Dicke, die für 45 Minuten einem Strahl an atomarem Deuterium ausgesetzt war. Man erkennt anhand der Interferenzfarben in der Aufnahme bereits mit bloßem Auge, daß es zu einem Schichtabtrag gekommen ist, wobei sich im Zentrum der Schicht, die gegenüber der Kapillarenöffnung positioniert war, ein Maximum andeutet. Der Schichtabtrag wurde mit einem ex-situ-Ellipsometer quantifiziert. In Abb. 4.9 ist die Auswertung der erodierten a-C:H-Schicht von Abb. 4.8 gezeigt. Wie bereits auf dem Photo zu sehen, findet der größte Materialabtrag in der Mitte der Probe statt. Mit zunehmendem Abstand von der Mitte und damit größeren Winkeln zur Normalen nimmt die Erosionstiefe deutlich ab. Als Nullpunkt in Abb. 4.9 wurde die Schichtdicke unter der kreisrunden Maske gewählt, unter der es zu keiner Erosion gekommen ist. Die Auswertung ergibt einen Schichtabtrag im Zentrum von 57,5 nm, was einer Anzahl an Kohlenstoffatomen von $5,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ entspricht. Mit der bekannten Ausbeute aus der Literatur zwischen 1 % und 4 % ergibt sich daraus eine Flußdichte an atomarem Deuterium von $(0,5 - 2) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Mit dem QMS wurde der Fluß an atomarem Deuterium bei identischen experimentellen Bedingungen, d.h. bei einem Durchsatz von 0,33 sccm an molekularem Deuterium und einer Temperatur von 2250 K, zu $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Aus der gemessenen Kohlenstoffdichte ergibt sich umgekehrt daraus eine Ausbeute von $(2 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$ erodierten Kohlenstoffatomen pro einfallendem Deuteriumatom, was mit den Literaturwerten sehr gut übereinstimmt.

4.1.1.7 Vergleich QMS — Erosionsmethode

Die Erosionsmethode wurde nicht nur entwickelt, um die Quelle für H^0 zu quantifizieren, sondern auch um auf einfache Weise die Strahlform der Quelle überprüfen zu können. Aufgrund der Tatsache, daß die Quelle in einer anderen Apparatur quantifiziert wurde, als sie zum Studium der Wachstumsmechanismen eingesetzt wird, kann es prinzipiell zu Abweichungen in der Strahlform kommen. Gleiches gilt bei einem eventuellen Wechsel der Kapillare.

In Abb. 4.10a ist das Ergebnis einer mit der Erosionsprobe und einer mit dem Massenspektrometer gemessenen Winkelverteilung gezeigt. Die Temperatur der Kapillare betrug in beiden Fällen 2250 K und der Durchsatz an molekularem Deuterium 0,03 sccm. Zu beachten ist, daß für den Vergleich die mit dem QMS gemessene Flußdichte von sphärischer auf ebene Geometrie umgerechnet werden muß, da sich das Massenspektrometer auf einem Kreisbogen um den Kapillarenaustritt bewegt, wohingegen das Erosionsprofil auf der

**Abbildung 4.10:**

Einfluß des geheizten Bereichs auf die Winkelverteilung.

ebenen Probe gemessen wird. Der Vergleich in Abb. 4.10a zeigt eine perfekte Übereinstimmung zwischen den mit den unterschiedlichen Methoden gemessenen Winkelverteilungen. Das zeigt nicht nur, daß die Quantifizierung der Quelle auf die Depositionskammer übertragbar ist, sondern demonstriert auch die gute Anwendbarkeit der Erosionsmethode. Man hat damit eine einfache Möglichkeit gefunden, die Winkelverteilung und den Absolutfluß einer Quelle für atomaren Wasserstoff zu messen.

Unter der Annahme, daß die Ausbeute der chemischen Erosion für Deuterium und Protium identisch ist, läßt sich mit dieser Methode der H^0 -Fluß beim Betrieb mit Wasserstoff bestimmen. Bei den experimentellen Bedingungen von 0,1 sccm Durchsatz und 2100 K Kapillarentemperatur, die später für die Wachstumsexperimente verwendet werden, ergibt sich auf das Substrat in 46 mm Abstand eine Flußdichte von $(4 \pm 1) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4.1.1.8 Einfluß des geheizten Bereichs auf die Winkelverteilung

In Abb. 4.10b ist ebenfalls ein Vergleich der Messung der Winkelverteilung für atomares Deuterium mit der Erosionsprobe und dem MS gezeigt. Gegenüber Abb. 4.10a ist in diesem Fall bei gleichem Teilchendurchsatz und gleicher Spitztemperatur der Kapillare nur die Ausdehnung des geheizten Bereichs verändert worden. Im Vergleich zu dem spitzen Profil im oberen Bild liegt im unteren Fall ein deutliches Hohlprofil vor. Die Möglichkeit, daß sich unter bestimmten Umständen ein Hohlprofil ausbildet, wurde bereits von Van

Zyl und Gealy [1986] erwähnt und von Tschersich und von Bonin [1998] ansatzweise experimentell gefunden. Eibl et al. [1998] sagten mit ihrer Monte-Carlo-Simulation ebenfalls ein Hohlprofil voraus, konnten es aufgrund der schlechten Winkelauflösung ihrer Meßmethode aber experimentell nicht bestätigen.

Die Existenz eines Hohlprofils läßt sich mit dem hier formulierten Modell der Strahlformung sehr einfach erklären: Entscheidend für die Strahlformung ist der Bereich der Kapillare mit der effektiven Länge L_{eff} , in der Molekularströmung herrscht. Für kleine Winkel zur Strahlachse gibt es Anteile im Strahl, die Wandstöße in L_{eff} erfahren haben und welche, die L_{eff} ohne Wandstoß passieren können (siehe Abb. 1.1). Nahe der Strahlachse ist der Anteil dieser direkten Teilchen am größten. Im Falle der Winkelverteilung von atomarem Deuterium bedeutet dies, daß nahe der Strahlachse nur dann atomares Deuterium vorhanden ist, wenn dies bereits vor dem Bereich L_{eff} , in dem Molekularströmung einsetzt, gebildet wird. Reduziert man die geheizte Länge der Kapillare soweit, daß die Dissoziation von D_2 erst im Bereich der Molekularströmung einsetzen kann, so ist ein Hohlprofil die Folge. Um dies zu vermeiden, muß der geheizte Bereich also wesentlich größer als der Bereich der Molekularströmung sein. Für Strahlquellen, die bei sehr geringem Durchsatz arbeiten und deshalb die gesamte Kapillare zur Strahlformung nutzen, bleibt als Ausweg nur, den Kapillarenquerschnitt zu Beginn des geheizten Bereichs so zu gestalten, daß die Strahlteilchen heiße Wände stoßen müssen. Dazu kann man woll- oder schwammartige Konstruktionen aus Wolfram verwenden [SHAH et al. 1987], was sicherstellt, daß auch auf der Strahlachse atomare Spezies emittiert werden.

Eine weitere Schlußfolgerung aus dieser Tatsache ist, daß die Maximaltemperatur der Kapillare nicht notwendigerweise an der Spitze herrschen muß. Im Bereich der Molekularströmung kommt es zu keinen Rekombinationsstößen in der Gasphase, so daß der Dissoziationsgrad auch dann nicht fällt, wenn die Temperatur zur Spitze hin etwas abnimmt. Dies hat den Vorteil, daß die Temperaturbelastung der Probe durch die kühlere Kapillarenspitze deutlich geringer ist (Strahlungsleistung $\propto T^4$) und die Sublimation von Wolfram in Richtung der Probe vermindert werden kann. Aus diesem Grund wurden alle in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse für atomares Deuterium mit einer inhomogenen Temperaturverteilung durchgeführt. Diese erreicht man mit der verwendeten Quelle durch eine symmetrische Einspeisung des Stroms über die beiden Filamente. Es fließt dann im vorderen Bereich der Kapillare zwischen den beiden Filamenten nur die Hälfte des Stroms, der vom hinteren Filament durch die Kapillare zur Erde hin abfließt. Bei 2×40 A erreicht man z.B. eine Maximaltemperatur von 2550 K in der Nähe des zweiten Filaments, die Temperatur der Spitze beträgt nur 2250 K. An der Spitze ist damit der Wolfram-Dampfdruck mit $1,2 \cdot 10^{-9}$ mbar um fast zwei Größenordnungen reduziert und

damit noch tolerierbar.

Das Vorhandensein dieses Hohlprofils bietet zusätzlich eine Möglichkeit, die für viele Anwendungen ausdrücklich gewünscht ist: ein kastenartiges Profil, mit einem möglichst flachen Bereich nahe der Strahlachse und steilen Gradienten am Rand. Betrachtet man sich die Extremfälle in Abb. 4.10, so wird deutlich, daß man mit der in dieser Arbeit entwickelten Quelle diesen Idealfall einfach erreichen kann: Durch das Verändern der Heizströme kann die Ausdehnung des geheizten Bereichs variiert werden, um für den jeweiligen Durchsatz das gewünschte Profil zu erreichen. Bei fester Temperaturverteilung läßt sich ebenfalls eine flache Winkelverteilung erreichen, wenn man den Durchsatz und damit den Bereich der Molekularströmung entsprechend verändert.

Resumee

Es bleibt also festzuhalten: Die Dissoziation von atomarem Wasserstoff in einer heißen Wolfram–Kapillare läßt sich durch das chemische Gleichgewicht mit einem effektivem Druck beschreiben. Die Winkelverteilung kann man mit dem Modell der Molekularströmung in einem begrenzten Bereich der Länge L_{eff} der Kapillare beschreiben. Die Absolutquantifizierung ist ohne Absolutkalibrierung des Massenspektrometers möglich. Die Anwendung einer thermischen Quelle macht nur dann Sinn, wenn der geheizte Bereich der Kapillare die effektive Länge L_{eff} übersteigt. Ansonsten kommt es zu einem deutlich ausgeprägten Hohlprofil.

4.1.2 Dissoziation von Methan

Im folgenden Abschnitt wird das Verfahren diskutiert, um mit der Quelle CH_3 -Radikale durch die thermische Dissoziation von Methan herzustellen.

Die Bindungsenergie des Wasserstoffatoms im Methanmolekül ist mit 4,37 eV nur unwesentlich kleiner als im Wasserstoffmolekül (4,52 eV) [HERZBERG 1966]. Dies läßt vermuten, daß die für die effiziente Dissoziation nötige Temperatur ebenso im Bereich von 2000 K liegen muß. Simulationsrechnungen mit den aus der Verbrennungsschemie bekannten Reaktionsraten zeigen jedoch, daß man bei diesen Temperaturen nicht nur Methyl–Radikale, sondern, abhängig von der Verweilzeit der Teilchen im Reaktionsvolumen, auch andere Radikale und höhere Kohlenwasserstoffe erzeugt [VON KEUDELL 1996]. Um die Produktion von Methyl zu bevorzugen, muß die Verweilzeit kurz gehalten werden, und um Rückreaktionen durch Stöße in der Gasphase zu vermeiden, muß der Druck möglichst gering sein.

Es bleibt jedoch die Frage offen, ob die Pyrolyse von Methan in dem heißen Wolfram-Röhrchen in der Gasphase geschieht, bei dem die Wand nur als Wärmebad dient, oder ob es durch Wandreaktionen zur Dissoziation kommt, so daß die Reaktionsraten aus der Verbrennungsschemie nicht anwendbar sind.

4.1.2.1 Die Wechselwirkung von Methan mit Wolfram

Yates et al. [1971] und Winters [1974] untersuchten mit Photoelektronen-Spektroskopie die Wechselwirkung von Methan mit Wolfram-Kristallen bzw. polykristallinem Wolfram im Temperaturbereich zwischen 77 und 2600 K. Methan adsorbiert demnach bei Raumtemperatur auf polykristallinem Wolfram bis zu einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche [SCHÜHLER und OELHAFEN 1996]. Bei höheren Temperaturen kommt es zum Wachstum von kohlenstoffhaltigen Schichten, erklärbar durch die dissoziative Chemisorption bei Temperaturen über 600 K [1975]. Hörz und Lindenmaier [1974] untersuchten die Wechselwirkung von Methan mit Niob und Tantal und erklärten ihre Ergebnisse mit der gleichen Modellvorstellung. Demnach adsorbiert Methan bei diesen Metallen zuerst auf der Oberfläche und spaltet dann in vier aufeinanderfolgenden Schritten die Wasserstoffatome ab, die in die Gasphase desorbieren. Abhängig von der Temperatur, bleibt das Kohlenstoffatom an der Oberfläche oder diffundiert ins Volumenmaterial und wird dort in Form von Karbiden gebunden. Der ratenbestimmende Schritt ist die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms, der durch die vibratorische Anregung der ersten Schwingungsniveaus des Methans eingeleitet wird [WINTERS 1976], [KAY und COLTRIN 1988]. Das Methan-Molekül besitzt in diesem Bild eine endliche Aufenthaltszeit auf der Oberfläche, so daß die Vorstellung, die heiße Wand fungiert als Wärmebad, gerechtfertigt ist. Methyl kann entweder direkt von der heißen Oberfläche desorbieren oder es entsteht aus einem angeregten Methan-Molekül, das die Oberfläche verläßt. Die Tatsache, daß es gleichzeitig zu einem Verlust von Methan durch Diffusion und Deposition von Kohlenstoff kommt, darf jedoch nicht vernachlässigt werden. Die Reaktionswahrscheinlichkeit wird bei einer Temperatur von 1450 K zwischen $6 \cdot 10^{-4}$ [WINTERS 1976] und $1 \cdot 10^{-3}$ [YATES und MADEY 1971] angegeben. Abhängig von Temperatur und Druck liegt eine reine Wolframoberfläche vor oder eine mit Kohlenstoff verunreinigte Oberfläche. Mit steigendem Druck nimmt die Stoßrate und damit der Zufluß von Kohlenstoff auf die Wolframoberfläche zu. Mit zunehmender Temperatur kommt es zur Diffusion ins Volumenmaterial und zur Sublimation von Kohlenstoff, so daß die Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff abnimmt [WINTERS 1975a]. Gleichzeitig ist jedoch die Reaktionswahrscheinlichkeit auf reinen Wolframoberflächen größer als auf mit Kohlenstoff verunreinigten, so daß es bei hohen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit zum Versagen des Materials kommt. Aus der Diamantabscheidung nach dem *hot-filament*-Verfahren ist bekannt,

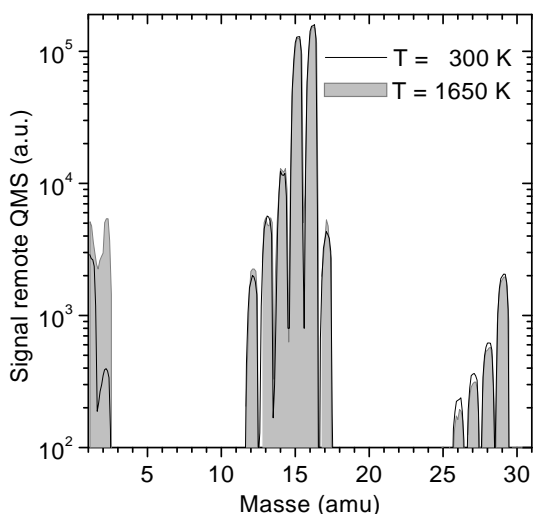


Abbildung 4.11: Bei einer Kapillarentemperatur von 1650 K sind mit dem remote-QMS keine höheren Kohlenwasserstoffe nachzuweisen. Das gemessene Spektrum unterscheidet sich von dem bei kalter Kapillare nur in einem höheren Wasserstoffsignal, was indirekt auf die Pyrolyse von Methan schließen läßt. Zu beachten: Die sichtbaren Signale der höheren Kohlenwasserstoffe sind auf Verunreinigungen im Gas bzw. auf die Pyrolyse des Methans im Ionisator zurückzuführen.

daß sich beim Glühen von Wolfram in Kohlenstoffatmosphäre durch die Karbidisierung des Materials die makroskopischen Größen wie Leitfähigkeit und Dichte [OKOLI et al. 1991] ändern. Das Material wird spröde und verändert seine Form. Entstehen bei der Dissoziation des Precursors haftfähige Radikale, so kann es auch bei geringen Temperaturen zur Deposition von Kohlenstoffschichten auf der Wolframoberfläche kommen. Neuere Arbeiten zeigen eine eintretende Karbidisierung bereits bei 900 K [LUTHIN und LINSMEIER 2000], so daß bei der Verwendung von Wolfram als Filament- und als Kapillarenmaterial die Temperatur möglichst gering gehalten werden sollte.

Breibt man die Quelle mit Methan, so ist damit zu rechnen, daß sich kohlenstoffhaltige Schichten auf der Wolframoberfläche aufbauen. Es ist zu prüfen, ob sich nach einer Anlaufphase die Reaktionswahrscheinlichkeit auf einen konstanten Wert einstellt.

4.1.2.2 Der Nachweis des Methans

Erste Experimente mit Methan zeigten, daß sich bis zu Temperaturen von 1200 K die mit dem remote-QMS aufgezeichneten Signale nicht ändern. Erst darüber kommt es zur Dissoziation. In dieser zurückgezogenen Position läßt sich jedoch auch dann kein Methyl nachweisen. Es ist weder ein Signalanstieg auf den Massen 12 bis 15 zu finden, noch mit einer Elektronenenergie unter der Schwelle der dissoziativen Ionisation des Methans bei Masse 15 ein Signal zu detektieren. Mit steigender Temperatur wird aber Wasserstoff als Produkt nachgewiesen, was indirekt auf die Pyrolyse von Methan schließen läßt.

Bei Temperaturen über 1700 K kommt es zu einem starken Anstieg des Wasserstoffsignals in der UHV-Kammer und es entstehen höhere Kohlenwasserstoffe mit einem Anteil am Partialdruck von einigen Prozent. Eine Massenbilanz aus den Signalen des in der UHV-Kammer plazierten remote-QMS zeigt, daß bei dieser Temperatur Kohlenstoff entweder

bereits in der Kapillare oder im Rezipienten deponiert wird. Nach einigen Betriebsstunden kommt es bei konstantem Durchsatz zu einem merklichen Druckanstieg in der Gaszuleitung, der auf eine Beschichtung der Innenwand der Kapillare zurückzuführen ist.

Diese Belegung der Kapillarenwand mit Kohlenstoff wurde mit zwei Experimenten gezeigt: Indirekt läßt sich die Kohlenstoffschicht nachweisen über die verminderte Aktivität, Wasserstoff zu dissoziieren. Wie in Abb. 4.3 bereits gezeigt, ist nach einem Betrieb der Quelle mit Methan bei 1700 K Kapillarentemperatur und einem Vordruck in der Gaszuleitung von einigen mbar die Fähigkeit, nachfolgend Wasserstoff zu dissoziieren, stark eingeschränkt. Direkt wurde die Kohlenstoffbelegung dadurch nachgewiesen, daß Sauerstoff durch die Kapillare dosiert wurde. Über einer Temperatur von 800 K kommt es zur chemischen Erosion, die durch einen starken Signalanstieg bei 44 amu für CO_2 und bei 28 amu für CO begleitet ist. Bei der Dissoziation von Methan in der Kapillare ist also bei den hier verwendeten Durchsätzen darauf zu achten, daß die Temperatur unter 1700 K bleibt. Im weiteren wird deshalb mit einer Maximaltemperatur von 1650 K gearbeitet. Wie in Abb. 4.11 zu sehen, entstehen bei dieser Temperatur noch keine höheren Kohlenwasserstoffe, es ist gegenüber der kalten Kapillare lediglich ein deutlich erhöhtes Wasserstoffsignal zu sehen. Das Wasserstoffsignal bleibt über mehrere Stunden unverändert, so daß bei dieser Kapillarentemperatur von 1650 K von einer konstanten Produktionsrate für CH_3 ausgegangen werden kann. Aus dem Signalanstieg für Wasserstoff läßt sich mit einer Referenzmessung mit reinem Wasserstoff eine Obergrenze für den Anteil an Methyl-Radikalen bestimmen. Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen dem Zufluß an Wasserstoff und dem Wasserstoffpartialdruck im Kessel entspricht der Signalanstieg einem Zufluß von $3 \cdot 10^{-3}$ sccm. Der Zufluß an Methan betrug bei dem in Abb. 4.11 gezeigten Experiment 0,72 sccm, so daß nur 4 % des Methans dissoziiert sein können.

4.1.2.3 ITMS-Methode zum Methyl-Nachweis

Der eindeutige Nachweis der Methyl-Radikale gelingt mit dem line-of-sight-QMS mit der ITMS-Methode. In Abb. 4.12 ist für einen Durchsatz von 0,72 sccm der Verlauf des Signals der Masse 15 mit der Elektronenenergie für zwei unterschiedliche Temperaturen der Kapillare gezeigt. Bei Raumtemperatur ist nur ein Signal über 12,5 eV, der Schwellenenergie für die dissoziative Ionisation von Methan, zu detektieren. Bei 1650 K läßt sich zusätzlich unterhalb diesem Schwellwert bis zu einer zweiten Schwelle bei 9,5 eV CH_3^+ nachweisen. Diese zweite Schwelle gilt für die direkte Ionisation von Methyl-Radikalen, so daß das Signal zwischen 9,5 und 12,5 eV eindeutig dem Methyl-Radikal zuzuordnen ist (siehe Tab. 4.4). Tarnovsky et al. [1996], Wang et al. [1988] und Baiocchi et al. [1984] haben den Verlauf des Wirkungsquerschnitts für die direkte Stoßionisation des Methyl-Radikals bestimmt. Ihre

Angaben unterscheiden sich untereinander nur geringfügig. Die Autoren geben einen Fehler für den Absolutwert von 20 % an. In Abb. 4.12 ist zusätzlich zu den Meßwerten der Verlauf

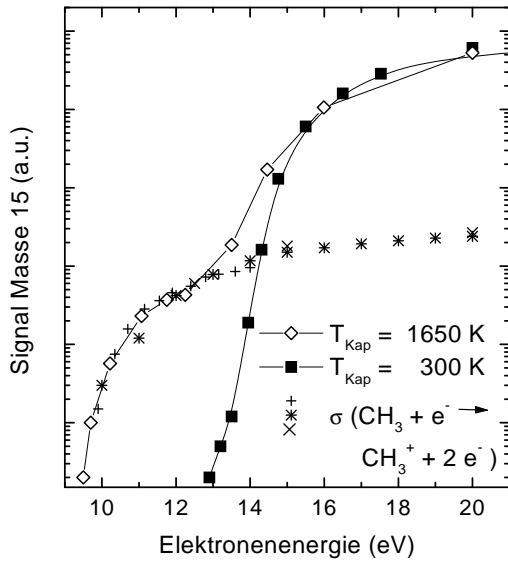


Abbildung 4.12: Logarithmische Auftragung der Intensität für Masse 15 für zwei Temperaturen der Wolfram-Kapillare. Unterhalb der Schwelle der dissoziativen Ionisation tritt nur ein CH_3^+ -Signal bei heißer Kapillare auf. Eine Anpassung des Verlaufs des Wirkungsquerschnitts an die Meßkurve in diesem Bereich ergibt den für die Quantifizierung notwendigen Skalierungsfaktor (+ [TARNOVSKY et al. 1996], * [WANG et al. 1988], × [BAIOCCHI et al. 1984]).

des Wirkungsquerschnitts aus den drei Literaturquellen angegeben. Zur Anpassung sind die Wirkungsquerschnitte mit einem Faktor k_{CH_3} skaliert worden. Die Übereinstimmung zwischen dem Verlauf des Meßsignals und der Wirkungsquerschnitte ist sehr gut, die für die drei Literaturquellen ermittelten Skalierungsfaktoren unterscheiden sich nur um 5 %. Methyl-Radikale besitzen im Gegensatz zu atomarem Wasserstoff eine geringe *Verlustwahrscheinlichkeit* zwischen 10^{-2} und 10^{-3} [PERRIN et al. 1998], [SHIRATANI et al. 1997], so daß der Nachweisprozeß im Ionisator mit dem eines stabilen Moleküls gleichgesetzt werden kann. Zusammen mit einer Referenzmessung läßt sich deshalb die Flußdichte für Methyl-Radikale, wie in Kap. 1.3.1 beschrieben wurde, absolut quantifizieren. Als Referenzsignal wurde die direkte Stoßionisation von Methan verwendet. Die Auswirkung des Massenunterschieds auf die Transmissionswahrscheinlichkeit ist vernachlässigbar. Methan wurde bei einem Durchsatz von 0,07 sccm durch die kalte Kapillare dosiert und die Signalhöhe für das CH_4^+ -Ion, genauso wie in Abb. 4.12 für das Methyl-Radikal gezeigt, in

Ion	Reaktion	E_S	σ_p	Referenz
CH_3^+	$\text{CH}_3 + e^- \Rightarrow \text{CH}_3^+ + 2e^-$	9,5 eV	$1,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$	siehe Abb. 4.12
CH_3^+	$\text{CH}_4 + e^- \Rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e^- + \dots$	14,3 eV	$1,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$	[DOSE et al. 1999]
CH_4^+	$\text{CH}_4 + e^- \Rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e^- + \dots$	12,6 eV	$1,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$	[DOSE et al. 1999]

Tabelle 4.4: Reaktionskanal, Schwellenenergie E_S und partieller Wirkungsquerschnitt σ_p bei 70 eV für die direkte Stoßionisation von Methyl und Methan und die dissoziative Ionisation von Methan.

Abhängigkeit von der Elektronenenergie gemessen. Da die Nachweiswahrscheinlichkeit der Teilchen mit deren Geschwindigkeit abnimmt, muß das bei 1650 K Kapillarentemperatur gemessene CH_3 -Signal gegenüber dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Signal um den Wert $\sqrt{T_{\text{CH}_3}/T_{\text{CH}_4}} = 2,35$ korrigiert werden (siehe Abb. 3.4). Aus der Anpassung des Signalverlaufs mit dem für die direkte Stoßionisation von Methan gültigen Wirkungsquerschnitt [DOSE et al. 1999], [TARNOVSKY et al. 1996] ergibt sich der Skalierungsfaktor k_{CH_4} . Aufgrund der Tatsache, daß die Maxima der Wirkungsquerschnitte für die direkte Stoßionisation von Methan und Methyl gleich groß sind, erhält man die Flußdichte an Methyl-Radikalen nach Gl. 1.19 direkt aus dem Verhältnis der Skalierungsfaktoren:

$$\Gamma_{\text{CH}_3} = \frac{k_{\text{CH}_3}}{k_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{\sigma_{\text{CH}_4}}{\sigma_{\text{CH}_3}} \cdot \Gamma_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_3}}{k_{\text{CH}_4}} \cdot \Gamma_{\text{CH}_4} . \quad (4.12)$$

Es ergibt sich damit eine Flußdichte von Methyl-Radikalen im Abstand von 46 mm zur Kapillarenöffnung von $(3 \pm 1) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Der Fehler ist gegeben durch den Fehler der Wirkungsquerschnitte von 20 %, dem Fehler bei der Anpassung der Winkelverteilung von 25 % und dem Meßfehler der QMS-Signale von 2 %. Dieser Flußdichte entspricht ein Anteil von Methyl-Radikalen im Teilchenstrahl von 4 ‰. Dieser Anteil ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der aus der Zunahme des H_2 -Signals im Rezipienten abgeschätzt wurde (siehe voriger Abschnitt).

4.1.2.4 Standard-Massenspektrometrie zum Methyl-Nachweis

Im Widerspruch zu diesem geringen Dissoziationsgrad erscheint das Ergebnis der Messung mit dem QMS im Strahlengang bei gleichen Quellenparametern: Ein Vergleich der bei kalter Kapillare und bei 1650 K aufgenommenen Spektren zeigt eine deutliche Änderung der Signale. In Abb. 4.13 ist ein Ausschnitt aus den Spektren gezeigt. Die Elektronenenergie im

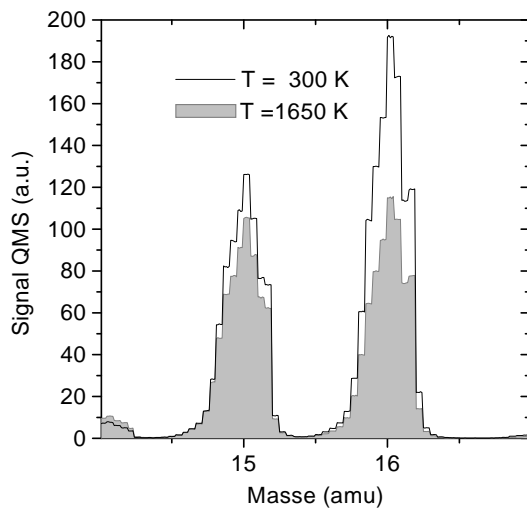


Abbildung 4.13: Das mit dem line-of-sight-QMS gemessene Spektrum verändert sich deutlich mit der Kapillarentemperatur. Relativ zu Masse 16 steigt das Signal auf Masse 15, das bei kalter Kapillare bereits durch die Fragmentierung von Methan in der Ionenquelle vorhanden ist.

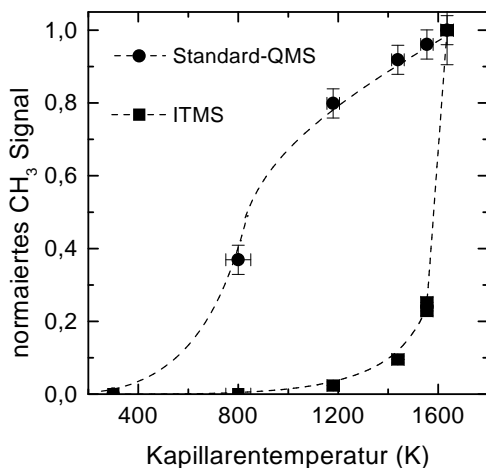


Abbildung 4.14: Die Auswertung der Signale liefert bei der Standard-Massenspektrometrie ($E_{e^-} = 70 \text{ eV}$) und der ITMS-Methode ($E_{e^-} = 12,25 \text{ eV}$) unterschiedliche Temperaturverläufe für die Erzeugung von Methyl-Radikalen.

Ionisator betrug 70 eV. Man erkennt, daß die Signale bei höherer Temperatur geringer sind und die Intensitäten sich relativ zueinander verändern. Die Abnahme bei hoher Temperatur ist, wie in dem Vorexperiment mit Helium gezeigt, das Ergebnis der sich ändernden Winkelverteilung und der Geschwindigkeit der Teilchen. Die relative Änderung der Signalintensitäten für Masse 15 und 16 kann der Existenz von Methyl zugeschrieben werden. Dieses Signal läßt sich ebenfalls quantifizieren. Dazu wird vom Signal der Masse 15 der Anteil, der durch die dissoziative Ionisation von Methan entsteht, subtrahiert. Dieser Anteil läßt sich aus der gezeigten Messung bei kalter Kapillare gewinnen. Das resultierende Signal wird mit einem Referenzsignal einer Teilchensorte bekannter Flußdichte verglichen. Als Referenzsignal wurde wieder die direkte Stoßionisation von Methan verwendet. Methan wurde bei einem Durchsatz von 0,07 sccm durch die kalte Kapillare dosiert und die Signalhöhe für das CH_4^+ -Ion bei 70 eV Elektronenenergie bestimmt. Mit der gemessenen Winkelverteilung ergibt sich aus dem Durchsatz die Flußdichte. Da die Nachweiswahrscheinlichkeit mit der Temperatur abnimmt, muß das bei Raumtemperatur aufgenommene Signal wieder um den Faktor $\sqrt{T_{\text{CH}_3}/T_{\text{CH}_4}} = 2,35$ korrigiert werden. Aufgrund der Tatsache, daß das Maximum der Wirkungsquerschnitte für die direkte Stoßionisation von Methan und Methyl gleich groß sind, erhält man die Flußdichte an Methyl-Radikalen direkt aus dem Verhältnis der Intensitäten. Als Ergebnis ergibt sich eine Flußdichte an der gedachten Probenposition von $(3 \pm 1) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, im Widerspruch zu den aus dem Wasserstoffsignal und der ITMS-Methode gewonnenen Werten, die zwei Größenordnungen kleiner sind.

In Abb. 4.14 ist der Verlauf der Methylausbeute mit der Kapillarentemperatur gezeigt, wie er mit der ITMS-Methode und der Standard-MS-Methode bestimmt wurde. Die Signale sind jeweils auf den Wert bei 1650 K normiert. Die Verläufe, die man mit den beiden Methoden erhält, weichen stark voneinander ab. Nach der ITMS-Methode setzt die Pyrolyse bei einer Temperatur von 1300 K ein und steigt exponentiell an, wie man es von

einem thermisch aktivierten Prozeß erwarten würde. Die Standard-MS-Methode hingegen zeigt bereits bei Temperaturen von 800 K ein deutliches Signal, was physikalisch nicht sinnvoll erscheint. Aus diesem Vergleich läßt sich folgern, daß die mit der Auswertung des Wasserstoffpartialdrucks und die mit der ITMS-Methode gewonnenen Flüsse als korrekt angesehen werden können, nicht jedoch die Auswertung der Signale über die Fragmentierungsmuster mit der Standard-MS-Methode. Die Annahme, das bei Raumtemperatur gemessene Fragmentierungsmuster ändere sich nicht mit der Temperatur, scheint nicht gerechtfertigt. Eine mögliche Temperaturabhängigkeit des *cracking pattern* wurde bereits von Mc Lafferty [1963] erwähnt, in späteren Arbeiten für Methan jedoch ausgeschlossen [PENG et al. 1992], [HEYDTMANN und BOGLU 1992]. Im folgenden soll mit einer genaueren Auswertung der Massenspektren überprüft werden, ob eine Temperaturabhängigkeit des *cracking pattern* vorliegt.

4.1.2.5 Die vibratorische Anregung des Methan-Moleküls

Um die Temperaturabhängigkeit des *cracking pattern* zu untersuchen, wird die numerische Methode der *Singular Value Decomposition* (SVD) angewendet [PRESS et al. 1992]. Dazu werden die bei den sechs unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Signale in eine Matrix \mathbf{M} zusammengefaßt. Jede Zeile der Matrix stellt dann die Temperaturserie eines Massensignals dar, jede Spalte \mathbf{m}_T enthält für eine feste Temperatur T die aufgezeichneten Intensitäten der Massen 12 bis 16. Mit Hilfe der Singulären-Werte-Zerlegung dieser Matrix läßt sich bestimmen, wieviele der sechs Messungen voneinander linear unabhängig sind (siehe Anhang B). Die Analyse ergibt zwei nicht verschwindende singuläre Werte w_i . Die diesen beiden Werten zugeordneten Eigenvektoren \mathbf{u}_i erlauben es, das Problem vollständig zu beschreiben. Alle anderen Beiträge spiegeln nur das Rauschen wider [ANTON et al. 1996]. Dem ersten Beitrag $\mathbf{u}_1 = \mathbf{m}_0$ wird das *cracking pattern* von Methan im Grundzustand zugewiesen, der zweite Vektor \mathbf{u}_2 enthalte ein unbekanntes *cracking pattern* \mathbf{m}^* . Jede Spalte der Matrix \mathbf{M} läßt sich dann als Linearkombination der beiden Beiträge mit ihren Gewichten α_T und β_T schreiben:

$$\mathbf{m}_T = \alpha_T \cdot \mathbf{m}_0 + \beta_T \cdot \mathbf{m}^* . \quad (4.13)$$

Multipliziert man beide Seiten von Gl. 4.13 mit \mathbf{m}_0 , so erhält man mit der Orthogonalität $\mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{m}^* = 0$ einen Ausdruck für α_T : $\alpha_T = \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{m}_T$. Mit der Normierung $|\mathbf{m}_T| = \alpha_T^2 + \beta_T^2 = 1$ ergibt sich ein Ausdruck für den Anteil der unbekanntes Komponente m^* :

$$\beta_T = \sqrt{1 - (\mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{m}_T)^2} . \quad (4.14)$$

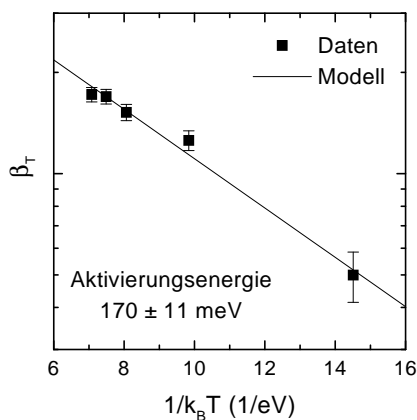


Abbildung 4.15: Der Arrhenius-Plot des Anteils β des angeregten Methan liefert die Aktivierungsenergie.

Die Auftragung dieses Anteils in einem Arrhenius-Plot ist in Abb. 4.15 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Punkte durch eine Gerade angepaßt werden können. Aus der Steigung der Geraden erhält man unter der Annahme einer Boltzmann-Statistik eine Aktivierungsenergie. Die Auswertung ergibt einen Wert von (170 ± 11) meV, der sehr gut mit den Aktivierungsenergien für das erste und das zweite Anregungsniveau (163 meV bzw. 192 meV) der Vibrationsschwingung des Methanmoleküls übereinstimmt. Das unbekanntes Fragmentierungsmuster m^* kann also interpretiert werden als das *cracking pattern* von vibratorisch angeregtem Methan. Die dissoziative Ionisation dieses angeregten Moleküls ist leichter möglich, da der Bindungsbruch der C-H-Bindung thermisch aktiviert ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Anteil dieses Beitrages am Signal zu. Die gefundene Abweichung der Signale gegenüber den bei Raumtemperatur gemessenen ist also nicht dem Methyl-Radikal zuzuschreiben, sondern vornehmlich der Änderung im Fragmentierungsmuster des Methans.¹

Der Einfluß der thermischen Anregung auf die dissoziative Ionisation von Molekülen ist nicht nur auf Methan beschränkt. Dieser Effekt ist deshalb bei allen Anwendungen der quantitativen Massenspektrometrie zu berücksichtigen, bei denen Molekülschwingungen angeregt werden können, was insbesondere auf die Plasmadiagnostik zutrifft.

4.1.2.6 Verunreinigungen im Teilchenstrahl

Neben Methyl-Radikalen konnten im Teilchenstrahl bei dieser Temperatur keine weiteren reaktiven Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Wie bereits in Abb. 4.11 gezeigt, entstehen bei dieser Temperatur keine stabilen höheren Kohlenwasserstoffe, was den Schluß zuläßt, daß auch keine anderen haftfähigen Radikale außer Methyl im Strahl

¹Daß der Prozeß der dissoziativen Ionisation thermisch aktiviert ist, läßt sich auch bereits aus Abb. 4.12 schließen, in der die Schwelle der dissoziativen Ionisation von CH_4 bei 1650 K Kapillarentemperatur geringfügig zu niedrigeren Energien verschoben ist.

enthalten sind.

Die Dissoziation von Methan nach der Reaktion $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ läßt aber die Existenz von atomarem Wasserstoff erwarten. Mit dem line-of-sight-QMS ist es nicht möglich festzustellen, ob der bei der Pyrolyse des Methans freiwerdende Wasserstoff die Quelle molekular oder atomar verläßt, da der zu erwartende Fluß bereits an der Nachweisgrenze liegt. Es sprechen allerdings einige Gründe dafür, daß der Fluß an atomarem Wasserstoff kleiner ist als der der Methyl-Radikale:

Ensteht Wasserstoff bei der Dissoziation von Methan in einem adsorbierten Zustand, so kann er die teilweise mit Kohlenstoff bedeckte Oberfläche bei einer Temperatur von 1650 K noch nicht verlassen (siehe Abb. 4.3).

Ensteht atomarer Wasserstoff in der Gasphase durch eine unimolekulare Reaktion, so ist die Wahrscheinlichkeit, beim nächsten Wandstoß einen gebundenen Wasserstoff zu abstrahieren, größer als dies für Methyl-Radikale der Fall ist [VON KEUDELL et al. 2000]. Die Dissoziation von Wasserstoff in der Wolframkapillare läßt sich daher durch die Netto-Reaktion $2 \text{CH}_4 \longrightarrow 2 \text{CH}_3 + \text{H}_2$ beschreiben. Bei einem Durchsatz von 0,72 sccm und einer Temperatur von 1650 K erhält man im Abstand von 46 mm eine Flußdichte an Methyl-Radikalen von $(3 \pm 1) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4.1.3 Dissoziation von Azomethan

Um die bestehende Unsicherheit bei der Pyrolyse von Methan, daß atomarer Wasserstoff in Teilchenstrahl enthalten ist, auszuschließen, und um einen höheren Fluß an Methyl-Radikalen zu erreichen, wird im weiteren die Zersetzung von Azomethan ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$) untersucht. Die Dissoziation von Azomethan gemäß



galt lange als Musterbeispiel für einen unimolekularen Prozeß und ist deshalb theoretisch und experimentell sehr gut untersucht. Demnach erfolgt die Abspaltung der beiden Methyl-Radikale in zwei aufeinander folgenden Schritten, wobei aber der erste der ratenbestimmende ist, so daß man trotzdem von einer unimolekularen Reaktion sprechen kann [FORST und RICE 1962 + 1965]. Es dissoziiert bereits bei 1000 K [PENG et al. 1992] und bietet damit gegenüber Methan als Precursormolekül den Vorteil, daß in dem Strahl kein atomarer Wasserstoff enthalten sein kann.

Azomethan ist nicht lagerfähig, da es bereits bei Raumtemperatur in Stickstoff und Methyl-Radikale zerfällt. Man kann es jedoch in Form eines stabilen Azomethan-Kupferchlorid-Komplexes herstellen und aus diesem bei Bedarf freisetzen. Dieser Komplex wurde nach

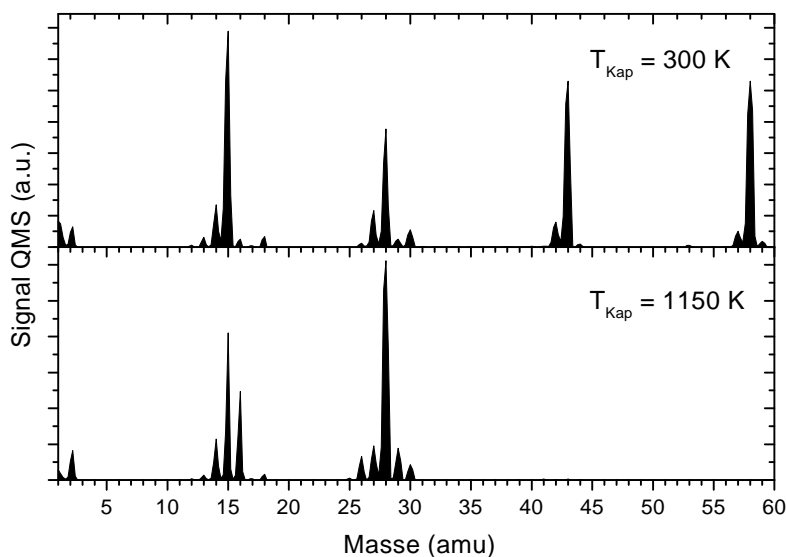


Abbildung 4.16:
 Übersichtsspektren für zwei Kapillarentemperaturen, die beim Betrieb der Quelle mit Azomethan mit dem line-of-sight-QMS bei 70 eV Elektronenenergie aufgenommen wurden.

einer Methode von Remmler et al. [1985] naßchemisch synthetisiert. Aus einem kleinen, evakuierbaren Ofen, der direkt mit der Gasleitung der Quelle verbunden ist, wird Azomethan bei einer Temperatur von ca. 320 K thermisch freigesetzt. Ein konstanter Durchfluß durch die Kapillare wird erreicht, indem die Heizleistung für die Azomethan-Desorption über den Druck in der Gasleitung geregelt wird. Abb. 4.16 zeigt zwei Übersichtsspektren, wie sie bei einem Vordruck in der Gasleitung von 1,5 mbar mit dem line-of-sight-QMS mit 70 eV Elektronenenergie aufgenommen wurden. Bereits bei 300 K Kapillarentemperatur wird ein großer Signalbeitrag bei Masse 15 gemessen, der jedoch nicht von Methyl-Radikalen im Teilchenstrahl stammt, sondern sowohl durch die dissoziative Ionisation des „Mutter“-Moleküls als auch durch die Pyrolyse des Azomethans am heißen Filament im Ionisator des Massenspektrometers hervorgerufen wird. Bei einer Kapillarentemperatur von 1150 K kommt es zu einer sehr effektiven Zersetzung des Ausgangsmoleküls. Sowohl das direkte Ion mit der Masse 58 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2^+$) als auch das Fragment mit Masse 43 (CH_3N_2^+) ist bei 1150 K nicht mehr detektierbar. Man erkennt jedoch zusätzliche Signale, die auf Wasserstoff (Masse 2), Methan (Masse 16), Stickstoff (Masse 28) und höhere Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sind. Im weiteren wird versucht den Beitrag an Methyl-Radikalen im Teilchenspektrum mit der ITMS-Methode und der „Standard“-MS-Methode zu quantifizieren.

4.1.3.1 Quantifizierung des Methyl Flusses mit der ITMS-Methode

Zum eindeutigen Nachweis des Methyl-Radikals kann man, wie im Fall der Methan-Pyrolyse, die ITMS-Methode anwenden. In Tab. 4.5 sind die möglichen Reaktionskanäle, die zu CH_3^+ -Ionen führen, mit deren Schwellenenergien zusammengefaßt. Abbildung 4.17 zeigt die mit der ITMS-Methode mit dem line-of-sight-QMS erhaltenen Signale für

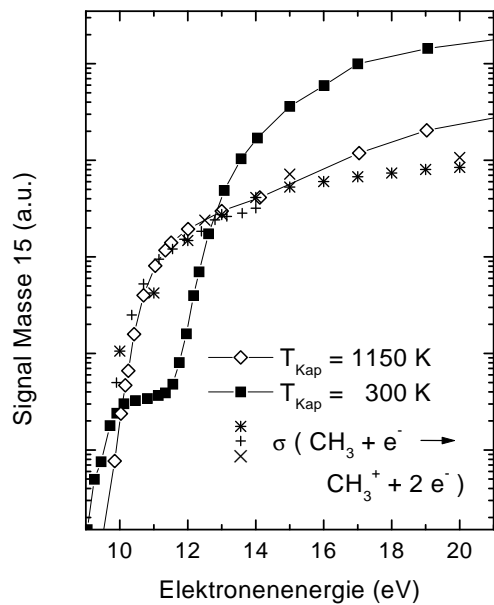


Abbildung 4.17: Bereits bei Raumtemperatur läßt sich CH_3 nachweisen. Es stammt jedoch nicht aus der Quelle, sondern aus der Zersetzung von Azomethan an den Filamenten im Ionisator des Massenspektrometers. Bei 1150 K sinkt der Fluß an $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ um zwei Größenordnungen, so daß dieses Untergrundsignal dann vernachlässigt werden kann. Das Signal bei 1150 K stammt nur noch von CH_3 aus dem Strahl. Eine Anpassung mit dem Wirkungsquerschnitt an den Signalverlauf ergibt den für die Quantifizierung notwendigen Skalierungsfaktor (* [WANG et al. 1988], + [TARNOVSKY et al. 1996], × [BAIOCCHI et al. 1984]).

Raumtemperatur und für 1150 K. Bei kalter Kapillare steigt die Intensität ab 9,5 eV, erreicht einen Sättigungswert bis 11,5 eV und steigt dann bis zum Maximum bei 50 eV an. Die Intensität über der Schwelle der direkten Ionisation von Methyl-Radikalen bei 9,5 eV ist auf die Pyrolyse von Azomethan an den heißen Filamenten des Massenspektrometers zurückzuführen und nicht auf Methyl im Teilchenstrahl. Der Beitrag über 11,5 eV ist auf die dissoziative Ionisation von Azomethan zurückzuführen (siehe Tab. 4.5). Bei 1150 K Kapillarentemperatur erkennt man im Signal keine Stufe an dieser Stelle mehr, was auf die effiziente Zersetzung des Azomethans in der heißen Kapillare zurückzuführen ist. Das Signal steigt in diesem Fall monoton ab der Schwelle der direkten Ionisation von Methyl bei 9,5 eV bis zum Maximum bei 50 eV an. Wie im Falle des Methans sind in Abb. 4.17 die Wirkungsquerschnitte für die Ionisation des Methyls aus der Literatur eingezeichnet und mit einem konstanten Faktor skaliert. Auch hier findet sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Ion	Reaktion	Schwellenenergie
CH_3^+	$\text{CH}_3 + e^- \Rightarrow \text{CH}_3^+ + 2e^-$	9,5 eV
CH_3^+	$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2 + e^- \Rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{N}_2 + 2e^-$	11,5 eV
CH_3^+	$\text{CH}_4 + e^- \Rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e^- + \dots$	14,3 eV
CH_3^+	$\text{C}_2\text{H}_6 + e^- \Rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CH}_3 + 2e^-$	13,6 eV

Tabelle 4.5: Schwellenenergien für die direkte Stoßionisation von Methyl und die dissoziative Ionisation von Azomethan, Methan und Ethan [ROSENSTOCK et al. 1977].

Der Methylfluß kann ebenso wie im Falle der Dissoziation des Methans durch den Vergleich mit einer Kalibriermessung absolut bestimmt werden. Dafür wird in dem vorliegenden Fall reines Methan durch die Kapillare bei 1150 K dosiert und die Signalhöhe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie gemessen und der Verlauf mit der Skalierung des bekannten Wirkungsquerschnittes angepaßt. Aus dem Durchfluß und der gemessenen Winkelverteilung ergibt sich die Flußdichte für die Kalibriermessung. Ein Vergleich der aus den Anpassungen erhaltenen Skalierungsfaktoren ergibt wieder die Flußdichte für Methyl. Man erhält im Abstand von 46 mm zur Kapillarenöffnung ein Wert von $(3 \pm 1) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und damit einen Wert, der um eine Größenordnung über dem Wert liegt, der bei der Pyrolyse von Methan erzielt wurde.

4.1.3.2 Konsistente Quantifizierung der Teilchenflüsse

In Abb. 4.16 erkennt man zwar, daß bei 1150 K Kapillarentemperatur Azomethan vollständig zersetzt ist, neben Stickstoff und Methyl sind jedoch ebenso Methan und höhere Kohlenwasserstoffe entstanden. In erster Näherung ist anzunehmen, daß sowohl Ethan als auch in geringen Mengen Ethen und Ethin im Teilchenstrahl vorhanden sind. Wie in Kap. 1.3.2 diskutiert, lassen sich die Beiträge der einzelnen Spezies im Teilchenstrahl aus dem Massenspektrum analytisch nicht ermitteln. Der in Kap. 2.2 vorgestellte Algorithmus, der auf der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie basiert, erlaubt jedoch, die Beiträge aller Moleküle, die im Übersichtsspektrum von Abb. 4.16 zu sehen sind, absolut zu quantifizieren. Man geht dabei wie folgt vor:

Es werden für die fünf vermuteten stabilen Spezies die Signalbeiträge mit einer Kalibriermessung bestimmt. Dabei ist wichtig, daß die Kalibriermessung ebenso bei 1150 K Kapillarentemperatur durchgeführt wird, um Fehlinterpretationen durch das sich ändernde *cracking pattern* zu vermeiden (siehe Kap. 4.1.2.5). Ziel ist es, mit diesen Kalibriermessungen aus einem Spektrum wie in Abb. 4.16 für die sechs Teilchensorten die Absolutbeiträge zu bestimmen, sowie das unbekannte Fragmentierungsmuster von Methyl zu ermitteln. Eingangsgrößen für den Algorithmus sind:

- a) Die Signalintensitäten und deren Fehler für die Kalibriermessungen der fünf stabilen Gase bei 1150 K Kapillarentemperatur. Der Fehler der individuellen Signale ergibt sich abhängig von der Intensität aus dem Rauschniveau und der Reproduzierbarkeit. Die gemessenen Werte sind in Tab. 4.6 zusammengestellt. Dem Fehler*niveau* der Daten wird mit der inversen Gamma-Verteilung ein Konfidenzintervall von $\pm 15\%$ zugestanden.
- b) Das Vorwissen über die Fragmentierungsmuster. Für die stabilen Gase werden Anga-

ben aus der Literatur [CORNU und MASSOT 1979], [STENHAGEN et al. 1974] verwendet. Die Abweichung der Angaben spezifiziert man mit Hilfe der beta-Verteilung. Für das Methyl-Radikal ist das Fragmentierungsmuster unbekannt. Mit den bekannten partiellen Wirkungsquerschnitten aus der Literatur läßt sich aber das Verhältnis von Masse 14 zu Masse 15 angeben [TARNOVSKY et al. 1996], [BAIOCCHI et al. 1984]. Aufgrund der Ähnlichkeit zu dem Verhältnis von Masse 15 zu Masse 16 bei Methan kann man annehmen, daß das gesamte Fragmentierungsmuster von Methyl dem des Methans ähnlich ist. Die Unsicherheit in dieser Annahme kann man wieder mit der beta-Verteilung spezifizieren. Die verwendeten Werte sind in Tab. 4.7 zusammengestellt.

- c) Die Kalibriermessungen werden als speziesrein ohne Verunreinigungen angenommen

Als Ergebnis erhält man:

- a) Die effektiven Teilchenzahlen x der Moleküle für die Kalibriermessungen und für die Messung des Gasgemisches bei der Pyrolyse von Azomethan.
 b) Das Fragmentierungsmuster aller identifizierten Spezies.

Aus den effektiven Teilchenzahlen x berechnet sich dann der Teilchenfluß wie folgt:

Mißt man bei den Kalibriermessungen zusätzlich zur Signalintensität auf der Strahlachse die Winkelverteilung bei bekanntem Durchfluß, so läßt sich daraus die absolute Flußdichte j_K berechnen, wie in Kap. 1.2.2 beschrieben (siehe Gl. 1.9). Die absolute Flußdichte einer Teilchensorte bei der Pyrolyse des Azomethans j_P ergibt sich dann mit dem Verhältnis der effektiven Teilchenzahlen x aus:

$$j_P = \frac{x_P}{x_K} \cdot j_K . \quad (4.16)$$

Für die Quantifizierung des Flusses an Methyl-Radikalen kann man wieder ausnutzen, daß das Maximum des partiellen Wirkungsquerschnitts für die direkte Elektronenstoß-Ionisation von Methan und Methyl gleich groß sind (siehe Tab. 4.4). Damit kann man die Kalibriermessung mit Methan auch für die Flußquantifizierung des Methyls benutzen.

Die Ergebnisse des Algorithmus und die daraus bestimmten Absolutflüsse sind in Tab. 4.8 zusammengestellt. Man erhält eine Flußdichte von Methyl-Radikalen in 46 mm Abstand vom Kapillarenaustritt von $(1,2 \pm 0,9) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in Übereinstimmung mit dem aus der ITMS-Methode gefundenen Wert. Der Anteil am Gesamtfluß auf der Strahlachse beträgt ca. 5 %. Man erkennt weiter, daß der stärkste Beitrag im Fluß durch Stickstoff und Ethan hervorgerufen wird, in Einklang mit der Summenformel für Azomethan. Die Berechnungen belegen zusätzlich, daß für die spezifizierten Meßfehler man über die Menge an Ethin im Teilchenstrahl keine Aussage treffen kann.

Masse	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	(CH ₃) ₂ N ₂
12	0	0,14 ± 0,012	0,19 ± 0,01	0,072 ± 0,005	0,0198 ± 0,005	0,069 ± 0,005
13	0	0,43 ± 0,02	1,27 ± 0,05	0,13 ± 0,005	0,042 ± 0,005	0,26 ± 0,01
14	1,17 ± 0,1	1,64 ± 0,05	0,039 ± 0,004	0,34 ± 0,005	0,28 ± 0,01	2,33 ± 0,1
15	0	19,96 ± 0,2	0,0062 ± 0,001	0,0401 ± 0,003	0,57 ± 0,01	7,86 ± 0,05
16	0	24,87 ± 0,2	0,0069 ± 0,0015	0,001 ± 0,001	0,006 ± 0,001	4,74 ± 0,05
24	0	0,001 ± 0,001	1,26 ± 0,05	0,24 ± 0,01	0,041 ± 0,004	0,027 ± 0,005
25	0	0,001 ± 0,001	5,95 ± 0,10	0,83 ± 0,02	0,26 ± 0,01	0,15 ± 0,01
26	0	0,013 ± 0,003	32,86 ± 0,20	8,23 ± 0,1	2,12 ± 0,05	1,285 ± 0,05
27	0	0,013 ± 0,003	0,68 ± 0,03	7,98 ± 0,1	3,62 ± 0,07	1,86 ± 0,05
28	38,46 ± 0,2	0,053 ± 0,005	0,18 ± 0,01	14,65 ± 0,1	12,1 ± 0,1	21,735 ± 0,1
29	0,40 ± 0,1	0,001 ± 0,001	0,005 ± 0,001	0,31 ± 0,01	3,87 ± 0,06	1,852 ± 0,04
30	0	0,001 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,003 ± 0,001	2,5 ± 0,05	0,907 ± 0,01

Tabelle 4.6: Gemessenen Signalintensitäten für die fünf Kalibriergase und für die Pyrolyse von Azomethan, aufgenommen mit dem line-of-sight-QMS bei 1150 K Kapillarentemperatur.

Masse	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃
12	0	21 ± 10	15 ± 10	15 ± 10	0	65 ± 10
13	0	65 ± 10	51 ± 10	26 ± 10	11 ± 10	136 ± 14
14	52 ± 10	136 ± 14	0	50 ± 10	26 ± 10	823 ± 82
15	0	823 ± 82	0	0	37 ± 10	1000 ± 100
16	0	1000 ± 100	0	0	0	0
24	0	0	56 ± 10	29 ± 10	0	0
25	0	0	202 ± 20	104 ± 10	34 ± 10	0
26	0	0	1000 ± 100	584 ± 58	216 ± 22	0
27	0	0	0	609 ± 61	320 ± 32	0
28	1000 ± 100	0	0	1000 ± 100	1000 ± 100	0
29	7 ± 10	0	0	0	222 ± 22	0
30	0	0	0	0	268 ± 27	0

Tabelle 4.7: Schätzwerte und Fehler für die Fragmentierungsmuster der fünf Kalibriergase und von Methyl aus Literaturdaten.

	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃
j_K^*	27 ± 6	20 ± 5	15 ± 4	12 ± 3	11 ± 3	–
x_K	40,2 ± 3,5	44,6 ± 4,6	41,5 ± 3,8	31,0 ± 2,6	25,3 ± 2,42	–
x_P	17,7 ± 0,8	11,7 ± 1,3	0,08 ± 1,6	1,0 ± 3,5	9,4 ± 2,1	2,7 ± 1,9
j_P^*	11,9 ± 2,7	5,2 ± 1,4	0,028 ± 0,594	0,38 ± 1,36	4,1 ± 1,4	1,2 ± 0,9
f (%)	52,0 ± 11,8	22,9 ± 6,3	0,1 ± 2,6	1,7 ± 6,0	17,9 ± 6,3	5,4 ± 4,1

Tabelle 4.8: Ergebnis der Datenanalyse mit Hilfe des Algorithmus von Kap. 2.2. Mit den berechneten effektiven Teilchenzahlen x_K bzw. x_P der Spezies für die Kalibriermessungen bzw. die Pyrolyse des Azomethans ergibt sich mit den aus den Winkelverteilungen ermittelten absoluten Flußdichten j_K^* der Kalibriergase die Flußdichten j_P^* der Spezies im Teilchenstrahl für die Zersetzung des Azomethans. f gibt den prozentualen Flußanteil auf der Achse an. (*: $\times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ im Abstand von 46 mm zum Kapillarenaustritt)

	12 amu	13 amu	14 amu	15 amu	16 amu
CH ₃	62 ± 10	130 ± 13	807 ± 64	1000 ± 64	0
CH ₄	9 ± 3	38 ± 5	116 ± 11	882 ± 38	1000 ± 38

Tabelle 4.9: Fragmentierungsmuster des Methyl-Radikals und von Methan sowie deren Fehler.

Zusätzlich erhält man aus den Berechnungen die Fragmentierungsmuster aller mit dem Massenspektrometer identifizierten Teilchen. Dies gilt nicht nur für die stabilen Spezies, sondern insbesondere auch für das Methyl-Radikal. Das gefundene Fragmentierungsmuster von Methyl ist in Tab. 4.9 aufgeführt. Die stärkste Signalintensität ergibt sich für das „Mutter“-Molekül-Ion, wie man es aus den partiellen Wirkungsquerschnitten erwartet [TARNOVSKY et al. 1996], [BAIOCCI et al. 1984]. Zusätzlich ist in Tab. 4.9 das Fragmentierungsmuster von Methan aufgeführt. Es bestätigt sich die Annahme, daß die relative Massenverteilung bezogen auf das stärkste Signal für das „Mutter“-Molekül-Ion für Methyl und Methan sehr ähnlich sind. Dies verdeutlicht, warum der Fehler für die Flußbestimmung des Methyls im Vergleich zu den anderen Spezies relative groß ist. Insgesamt unterstreicht das Ergebnis jedoch die Anwendbarkeit des in Kap. 2.2 vorgestellten Algorithmus, der es ermöglicht, gleichzeitig Aussagen über die Konzentration und das Fragmentierungsmuster radikalischer Spezies bei der quantitativen Massenspektrometrie anzugeben und durch das konsistent bestimmte Konfidenzintervall diese zu werten.

4.2 Wechselwirkung der Teilchenstrahlen mit a-C:H

Im folgenden Kapitel werden die beiden quantifizierten Teilchenstrahlen benutzt, um den Beitrag von Radikalen bei der Schichtabscheidung in einem Depositionsplasma zu quantifizieren. Es wird der Haftkoeffizient von thermischen Methyl-Radikalen auf a-C:H-Oberflächen bestimmt sowie die simultane Wechselwirkung von Methyl-Radikalen und atomarem Wasserstoff mit a-C:H-Oberflächen untersucht. Die Wachstumsexperimente werden mit in-situ Echtzeit-Ellipsometrie in Monolagen-Auflösung studiert.

4.2.1 Der Haftkoeffizient von Methyl auf a-C:H

Für die Bestimmung des *Haftkoeffizienten* von Methyl wurde die Quelle mit Azomethan als Precursormolekül betrieben. Die Kapillarentemperatur betrug 1150 K, so daß sich das Precursormolekül (CH₃)₂N₂ vollständig zersetzt. Azomethan wurde bei einem konstanten Vordruck in der Gasleitung von 1,5 mbar aus dem CuCl₂-Komplex ausgegast. Wie mit der ITMS-Methode bestimmt, resultiert daraus eine Flußdichte an CH₃ auf dem Substrat von $(3 \pm 1) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Quellenheizung wurde bereits 20 Stunden vor dem Experiment

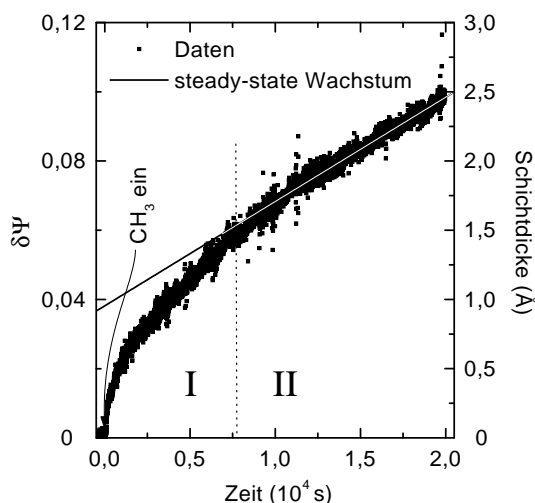


Abbildung 4.18: Zeitliche Änderung des ellipsometrischen Winkels Ψ durch die Wechselwirkung von Methyl-Radikalen mit einem harten a-C:H-Film. Mit einem optischen Modell kann man diese Änderung in eine Änderung der Schichtdicke umrechnen, wie in der rechten Achse aufgetragen. Nach einem schnellen Anstieg wird gleichmäßiges Wachstum erreicht, angedeutet durch die durchgezogene Linie.

eingeschaltet, um thermische Driften des Ellipsometrie-Signals zu vermeiden, die sich durch die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten ergeben würden. Ohne zusätzliche Substrat-Heizung stellt sich nach einigen Stunden eine konstante Substrattemperatur von 310 K ein. Die Startwerte vor dem Experimentbeginn lauten $\psi=19,586^\circ$ und $\Delta=59,357^\circ$. Zusammen mit den bekannten optischen Konstanten $n = 2,2 - i 0,15$ für die auf dem Substrat aufbrachte a-C:H-Schicht (siehe Tab. 4.3) und einem optischen Modell ergibt sich eine Schichtdicke von 32,4 nm als Startwert. Die Signalstabilität für die ellipsometrischen Winkel ψ bzw. Δ beträgt $7 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2 \cdot 10^{-2}$, was einer nominellen Schichtdickenauflösung von 5 % einer Monolage eines polymerartigen a-C:H-Films entspricht. Das Adsorptionsexperiment wird gestartet, indem das Ventil der Gasversorgung geöffnet wird. Nach wenigen Minuten stellt sich ein konstanter Durchsatz ein, erkennbar an einem konstanten Druck im Rezipienten von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

In Abb. 4.18 ist die zeitliche Variation von ψ dargestellt. Zum Zeitpunkt 0 wird der Methyl-Fluß eingeschaltet. Nach einem relativ starken Anstieg des Signals (Bereich I) kommt es zum Abflachen der Steigung und schließlich zu einer konstanten Zunahme (Bereich II), angedeutet durch die durchgezogene Linie. Mit Hilfe eines optischen Modells läßt sich die Änderung der ellipsometrischen Größen ψ und Δ in eine Variation der Schichtdicke umrechnen. Für den vorliegenden Fall konnte der Signalverlauf in der ψ/Δ -Ebene mit einem optischen Zweischichtsystem angepaßt werden. Es besteht aus dem 32,4 nm dicken a-C:H-Film auf dem Silizium-Substrat, auf dessen Oberfläche eine homogene Schicht mit einem geringeren Brechungsindex von $1,55 - i 0$ aufwächst. Dieser Brechungsindex ist typisch für polymerartige, wasserstoffreiche a-C:H-Filme, wie man sie mit Methan-Plasmen ohne zusätzliche Substratvorspannung herstellen kann [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999]. In diesem Bereich der ψ,Δ -Ebene besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem ellip-

sometrischen Winkel ψ und der Dicke, so daß die Änderung in ψ direkt in eine Änderung der Schichtdicke übertragen werden kann, wie in der rechten Skala in Abb. 4.18 gezeigt. Demnach kommt es in den sechs Stunden des CH_3 -Angebots zu einer Schichtdickenänderung von nur $2,5 \text{ \AA}$, wobei die durch die durchgezogene Linie verdeutlichte Schichtdickenänderung im Bereich II einer konstanten Wachstumsrate von $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA/s}$ entspricht.² Um diese Rate in eine Anzahl adsorbierter Kohlenstoffatome umrechnen zu können, muß die Teilchendichte dieser Wachstumsschicht bekannt sein. a-C:H-Schichten zeigen eine enge Korrelation zwischen der Teilchendichte und dem Brechungsindex, so daß man aus dem gefundenen Brechungsindex eine Dichte von 1 g/cm^3 bzw. eine Kohlenstoffdichte von $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ableiten kann [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999]. Mit dieser Dichte ergibt sich eine Wachstumsrate an Kohlenstoffatomen von $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Zusammen mit dem bekannten Angebot an Methyl von $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ergibt sich für den *Haftkoeffizienten* ein Wert von:

$$s(\text{CH}_3) = (1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \quad (4.17)$$

Der gemessene *Haftkoeffizient* für CH_3 ist um ein bis zwei Größenordnungen kleiner, als er in der Literatur vermutet wird (siehe Kap. 1.1).

Der stärkere Anstieg des Signals im Bereich I ist noch unverstanden. Er könnte dadurch erklärt werden, daß der Zustand der Oberfläche zu Beginn des Experiments anders ist, als während des gleichförmigen Wachstums. Eine Möglichkeit ist die folgende: Der ursprüngliche „harte“ a-C:H-Film besteht sowohl aus sp^2 - als auch aus sp^3 -koordiniertem Kohlenstoff mit einem typischen sp^2/sp^3 -Verhältnis im Volumenmaterial von $0,6/0,4$ [JACOB und MÖLLER 1993]. In erster Näherung läßt sich dieses Verhältnis auch auf die Oberfläche übertragen. Der Kurvenverlauf von Abb. 4.18 kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß der Wirkungsquerschnitt für die Adsorption von CH_3 auf sp^2 -hybridisierten Bindungsplätzen größer ist als für die Adsorption auf einem sp^3 -koordinierten Platz. Zu Beginn des Experiments kann CH_3 auf sp^2 -koordinierten Bindungsplätzen adsorbieren, wodurch diese verbraucht werden. Nach einiger Zeit ist die gesamte Oberfläche sp^3 -koordiniert, und es stellt sich eine geringere, konstante Wachstumsrate ein, die durch den Wirkungsquerschnitt für die Adsorption auf einer sp^3 -koordinierten Bindung gegeben ist. Der Über-

²Die Schichtdicke von $2,5 \text{ \AA}$ entspricht nominell etwa einer Monolage ($1\text{ML} \hat{=} 2,8\text{\AA}$) einer polymerartigen a-C:H-Schicht. Die tatsächliche Schichtdicke weicht von diesem Wert ab, da beim Wachstum dünner Filme die Dichte des Volumenmaterials erst nach mehreren Monolagen erreicht wird. Der tatsächliche Wert ist jedoch nicht von Bedeutung. Die Änderung des ellipsometrischen Signals ist durch die Anzahl an zusätzlichen Dipolmomenten gegeben und damit der Anzahl an Kohlenstoffatomen im Probenvolumen proportional. Sie ist deshalb unabhängig von der Dichte. Der Wert ist nur zur Verdeutlichung berechnet.

gang zwischen der anfänglich schnelleren Adsorption und dem gleichförmigen Wachstum findet nach etwa einer halben Monolage statt. Dieser Wert stimmt gut mit dem Verbrauch der sp^2 -hybridisierten Bindungsplätzen überein, die einer Oberflächenbedeckung von 60 % entsprechen.

4.2.2 Die simultane Wechselwirkung von CH_3 und H

In der Literatur werden für den *Haftkoeffizienten* von CH_3 auf amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff-Schichten Werte angegeben, die ein bis zwei Größenordnungen höher sind als der in dieser Arbeit bestimmte Wert von $1 \cdot 10^{-4}$ (siehe Kap. 1.1). Diese hohen Werte werden für Plasmaexperimente angenommen, in denen mehrere Spezies simultan an der Oberfläche reagieren. Durch reaktive Teilchen kann es aber zu einer Aktivierung der Oberfläche kommen, die die Haftwahrscheinlichkeit beeinflusst. Neben Ionen, die durch ihren Energieeintrag freie Oberflächenplätze schaffen können [SHIRATANI et al. 1997], kann atomarer Wasserstoff, der in Kohlenwasserstoffplasmen durch Elektronenstoß-Dissoziation des Precursormoleküls entsteht, die Bedeckung an freien Oberflächenbindungen beeinflussen.

Atomarer Wasserstoff kann durch die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff freie Bindungen schaffen, an denen das Methyl-Radikal bevorzugt adsorbieren kann. Gleichzeitig sättigt aber Wasserstoff offene Bindungen ab. Aus einem Vergleich der beiden bekannten Wirkungsquerschnitte (siehe Kap. 1.1) ergibt sich, daß durch das Angebot an atomarem Wasserstoff sich im stationären Gleichgewicht an der Oberfläche ein Bedeckungsgrad von ca. 5 % an freien Bindungen einstellt. Man erwartet, daß diese Aktivierung der Oberfläche einen Einfluß auf das Haftvermögen hat. Es soll deshalb hier dieser Einfluß des atomaren Wasserstoffs auf den *Haftkoeffizienten* von CH_3 -Radikalen bestimmt werden.

Die experimentelle Umsetzung ist wie folgt: Durch Quelle 1 wird bei einer Kapillarentemperatur von 2100 K ein konstanter Durchsatz an molekularem Wasserstoff von 0,1 sccm eingestellt. Daraus ergibt sich eine Flußdichte auf dem Substrat von $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Quelle 2 wird bei einer Kapillarentemperatur von 1150 K mit Azomethan bei einem konstanten Vordruck in der Gasleitung von 1,5 mbar betrieben. Daraus resultiert eine Flußdichte auf das Substrat von $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ebenso wie bei der Adsorption von CH_3 wurden die Quellen 20 h vor dem eigentlichen Experiment eingeschaltet, um thermische Driften zu vermeiden. Ohne zusätzliche Heizung des Substrats stellt sich durch die thermische Belastung von beiden Quellen eine Temperatur von 320 K ein. Das Angebot von H bzw. CH_3 wird nur durch das Öffnen der Ventile der Gasversorgung geregelt.

In Abb. 4.19 ist die Änderung des Polarisationszustandes in der ψ, Δ -Ebene während der Wechselwirkung mit den Teilchenstrahlquellen dargestellt. In diesem Bereich der Kurve

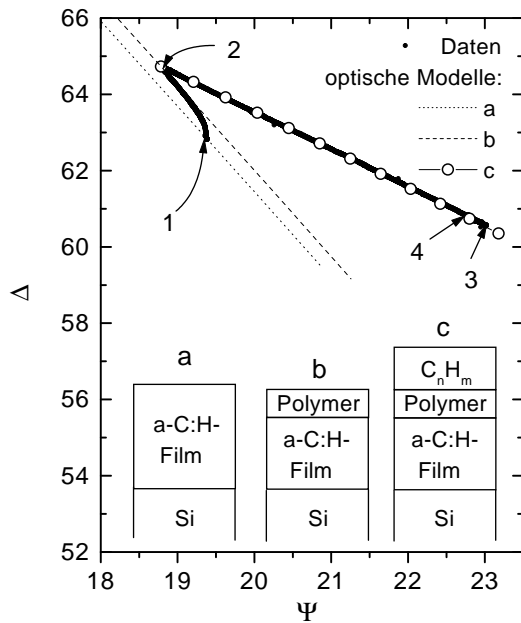


Abbildung 4.19: Änderung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ durch die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff und Methyl-Radikalen mit einem a-C:H-Film. Ausgangspunkt ist eine harte a-C:H-Schicht ($n = 2,1 - i 0,1$) auf einem Silizium-Substrat (1). Durch den atomaren Wasserstoff kommt es zur Aufhydrierung und Erosion (2). Bei gleichzeitigem Angebot von atomarem Wasserstoff und Methyl-Radikalen tritt Schichtwachstum ein (3). Beim Abschalten des Methyl-Strahls kommt es erneut zur Erosion (4). Der Experimentverlauf lässt sich durch drei optische Modelle beschreiben.

bedeutet eine Änderung in ψ, Δ nach links oben bzw. rechts unten eine Abnahme bzw. Zunahme der Schichtdicke, wohingegen einer Änderung in ψ, Δ nach rechts oben bzw. links unten einer Abnahme bzw. Zunahme der Dichte entspricht [SCHWARZ-SELINGER 1996]. Zu Beginn des Experiments (Punkt 1) wird nur der Strahl an atomarem Wasserstoff eingeschaltet, wodurch sich die ellipsometrischen Winkel zu Punkt 2 bewegen. Im Punkt 2 wird *zusätzlich* der CH_3 -Fluß eingeschaltet, das Signal läuft zum Punkt 3. Während dieser Phase wird der H-Fluß zeitweise ausgeschaltet bzw. der Fluß variiert, indem der Durchsatz an H_2 verändert wird. Im Punkt 3 wird nur der CH_3 -Fluß abgeschaltet, das Signal läuft zurück bis zum Punkt 4. Sowohl das Abschalten der Quellen als auch die Flußvariation führt in Abb. 4.19 zu keiner sichtbaren Abweichung von der Linie zwischen Punkt 2 und Punkt 3. Es kommt in diesem Bereich also nur zu einer Änderung der Schichtdicke bzw. der Wachstumsrate, nicht aber zu einer Änderung der optischen Eigenschaften. Wie in Abb. 4.19 zusätzlich dargestellt, läßt sich der Experimentverlauf mit einem optischen Modell anpassen:

(a) Die gepunktete Linie entspricht dem Modell eines „harten“ a-C:H-Films mit den optischen Konstanten $n = 2,1 - i 0,1$ auf einem Silizium-Substrat. Entlang der Linie ändert sich nur die Schichtdicke. Im Punkt 1 beträgt sie 31,48 nm.

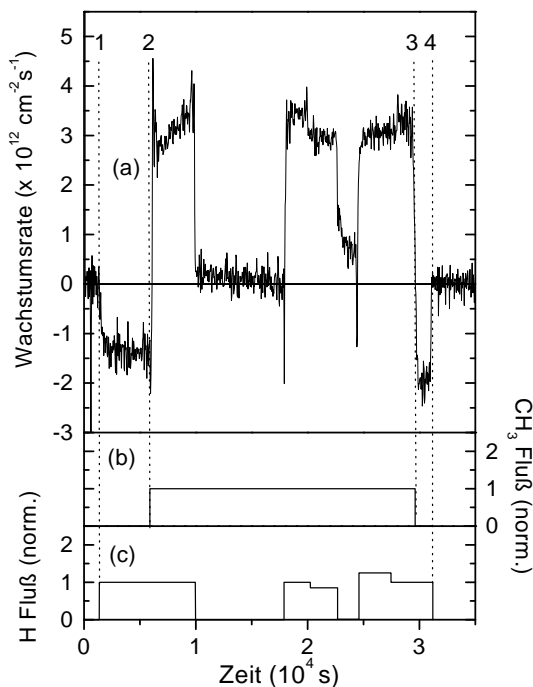
(b) Punkt 2 entspricht einem Modell (gestrichelte Linie) einer a-C:H-Schicht geringerer Dicke (29,98 nm) mit einer Oberflächenschicht von 1 nm, die einen Brechungsindex von $n = 1,48 - i 0$ aufweist. Der Übergang zwischen Modell a und b läßt sich beschreiben durch eine stetige Abnahme des Real- bzw. des Imaginärteils des Brechungsindex von 2,1

auf 1,48 bzw. 0,1 auf 0 in einer oberflächennahen Schicht (1 nm), bei einer gleichzeitigen Reduktion der Schichtdicke um 1,5 nm. Dieses Verhalten ist konsistent mit den zu erwartenden Reaktionen von atomarem Wasserstoff mit a-C:H-Oberflächen aus der Literatur [KÜPPERS 1995]. Atomarer Wasserstoff hydriert sp^2 -Bindungen im Netzwerk auf, wodurch sp^3 -koordinierter Kohlenstoff entsteht. Da der Extinktionskoeffizient dieser Schichten bei der verwendeten Wellenlänge im wesentlichen durch den sp^2 -Gehalt bestimmt ist, kommt es zu einer Abnahme der Absorption von 0,1 auf 0. Die Ψ, Δ -Werte wandern deshalb während der H-Exposition nach oben rechts. Gleichzeitig kommt es durch die Addition von Wasserstoff zu einer Netto-Aufnahme von Wasserstoff und damit verbunden zu einer Reduktion der Dichte und des Realteils des Brechungsindex von 2,1 auf 1,48, was ebenso die Ψ, Δ -Werte nach rechts oben wandern läßt. Diese beiden Effekte sind aber auf die Reichweite der Wasserstoffatome beschränkt, die ca. 1 nm beträgt.³ Neben diesen beiden Effekten kommt es zur Erosion der Schichten durch atomaren Wasserstoff, wodurch die Ψ, Δ -Werte insgesamt nach oben links wandern. Aus der Modellierung ergibt sich eine Abnahme der Schichtdicke um 1,5 nm.

(c) Der Kurvenverlauf zwischen Punkt 2 und Punkt 3 ist, ausgehend von Modell b, durch eine zusätzliche homogene Schicht variabler Dicke mit einem Brechungsindex $n = 1,55 - i 0$ beschreibbar. Die offenen Kreise des Modells c in Abb. 4.19 beschreiben das Experiment sehr gut, der Punktabstand entspricht einer Schichtdickenänderung von 1 nm. In fünf Stunden wurde eine Schichtdicke von über 10 nm deponiert. Der niedrige Brechungsindex der aufgewachsenen Schicht entspricht dem einer typischen, polymerartigen a-C:H-Schicht, die sich mit einem Niedertemperatur-Plasma ohne Substratvorspannung herstellen läßt. Solche Schichten besitzen ein H/C-Verhältnis von 0,9 bzw. eine Kohlenstoffdichte von $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999]. Mit dieser Kohlenstoffdichte kann aus der zeitlichen Abfolge der Meßpunkte die Nettowachstums- bzw. Erosionsrate in eingebaute bzw. abgetragene C-Atome pro Zeit während der Wechselwirkung mit den Teilchenstrahlen bestimmt werden.

Abbildung 4.20a zeigt den zeitlichen Verlauf dieser Wachstumsrate für das Experiment aus Abb. 4.19. Zusätzlich sind in Abb. 4.20b und c die dazugehörigen normierten Flüsse an CH_3 und H eingetragen. Die Punkte 1 bis 4 entsprechen der Beschriftung aus Abb. 4.19. Zu Beginn des Experiments kommt es durch die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit der „harten“ a-C:H-Schicht zuerst zu einer Aufhydrierung der Oberfläche und

³Der die Reichweite bestimmende Verlustmechanismus von atomarem Wasserstoff in einem sp^3 -reichen, polymerartigen Film ist die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff. Aus dem Wirkungsquerschnitt ($0,05 \text{ \AA}^2$) und einer typischen Wasserstoffdichte von $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich eine Reichweite von ca. 1 nm, wie in Plasmaexperimenten bestätigt [VON KEUDELL und JACOB 1996].

**Abbildung 4.20:**

(a) Zeitliche Änderung der Wachstumsrate des Experiments aus Abb. 4.19.

(b) Variation des Methyl-Flusses, normiert auf $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

(c) Variation des atomaren Wasserstoff-Flusses, normiert auf $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Die Nummern zeigen, wie im vorigen Bild, den Zeitpunkt an, bei dem die Flüsse ein- und ausgeschaltet wurden.

schließlich zum Schichtabtrag, was sich in einem langsamen Anstieg mit darauffolgender konstanter Erosionsrate widerspiegelt. Aus der Rate von $1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ erodierten Kohlenstoffatomen ergibt sich mit dem Angebot von $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Wasserstoffatomen eine Ausbeute von $4 \cdot 10^{-4}$ erodierten Kohlenstoffatomen pro einfallendem Wasserstoffatom. Bei einer einfachen Addition der Beiträge der Erosion von Kohlenstoff durch atomaren Wasserstoff und der Deposition von Kohlenstoff durch Adsorption von CH_3 mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ würde man bei dem verwendeten Flußverhältnis von H:CH₃ von 13:1 nur eine geringfügige, nicht detektierbare Abschwächung der Erosion erwarten. Schaltet man in Punkt 2 jedoch *zusätzlich* zum Fluß von atomarem Wasserstoff den Fluß an Methyl-Radikalen ein, so schlägt die Erosion in ein deutliches Wachstum um. Aus der Wachstumsrate von $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und dem Fluß an CH₃ ergibt sich ein *Haftkoeffizient* von:

$$s(\text{CH}_3|\text{H}) = (1 \pm 0,35) \cdot 10^{-2} \quad (4.18)$$

Durch das gleichzeitige Einwirken von CH₃ und H ist dieser Wert um zwei Größenordnungen höher als für die bloße Adsorption von Methyl. Nachdem der Wasserstoffstrahl bei $1 \cdot 10^4 \text{ s}$ ausgeschaltet wird, fällt die Wachstumsrate um zwei Größenordnungen ab, obwohl der Fluß an CH₃-Radikalen unverändert bleibt. Dies ist der eindeutige Nachweis für das Wachstum von a-C:H-Schichten durch die synergistische Wechselwirkung von H und CH₃. Nachdem der atomare Wasserstofffluß wieder eingeschaltet wird, erfolgt das Schicht-

wachstum wieder mit der gleichen hohen Rate wie zuvor. Nach $2 \cdot 10^4$ s wurde der Fluß an atomarem Wasserstoff variiert, indem der Durchsatz an molekularem Wasserstoff verändert wurde. Man erkennt, daß die Wachstumsrate dem Fluß an atomarem Wasserstoff folgt.

Der Unterschied zwischen der einfachen Adsorption von Methyl-Radikalen auf der a-C:H-Oberfläche und dem synergistischen Wachstum zwischen CH_3 und H läßt sich durch die Bildung offener Bindungsplätze durch den Wasserstoff erklären.

Die Wechselwirkung von CH_3 -Radikalen mit einem a-C:H-Film führt zu einer polymerartigen, sp^3 -reichen Oberflächenschicht. Aufgrund ihrer planaren Geometrie [BICKELHAUPT et al. 1996] besitzen Methyl-Radikale ein geringes Dipolmoment und können deshalb nicht an einer vollständig Wasserstoff-terminierten Oberfläche adsorbieren [ALFONSO und ULLOA 1993], sondern nur an energetisch begünstigten Plätzen adsorbieren oder direkt an freien Bindungen chemisorbieren. Freie Bindungen können in diesem Experiment nur durch die Abstraktion eines gebundenen Wasserstoffs durch ein Methyl-Radikal geschaffen werden. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ist offensichtlich gering. Ein zusätzlicher Fluß an atomarem Wasserstoff führt jedoch dazu, daß es zu einer effektiveren Produktion von freien Bindungsplätzen kommt. Aus dem Vergleich der Wirkungsquerschnitte für die Abstraktion und die Addition bei der Erosion durch atomaren Wasserstoff [KÜPPERS 1995] ergibt sich im Gleichgewicht eine Bedeckung an offenen Bindungen von $0,05 \text{ \AA}^2 / 1,3 \text{ \AA}^2 \approx 4\%$. Durch diese zusätzlichen Adsorptionsplätze kommt es zum effizienten Einbau von CH_3 während des Schichtwachstums.

4.2.3 Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für Methyl auf a-C:H

Im folgenden wird mit einer Ratengleichung für die Bedeckung an Adsorptionsplätzen während des Schichtwachstums versucht, dieses Experiment zu beschreiben. Eingangsgrößen sind die Wirkungsquerschnitte und die Raten für folgende Reaktionen:

- Abstraktion von gebundenem Wasserstoff durch atomaren Wasserstoff mit einem Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{H, Abstraktion}} = 0,05 \text{ \AA}^2$ [KÜPPERS 1995].
- Abstraktion von gebundenem Wasserstoff durch Methyl-Radikale mit einem Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{CH}_3, \text{ Abstraktion}}$.

Die freien Bindungen können auf unterschiedliche Weise reagieren:

- Relaxation mit einem Kohlenstoffatom an einem benachbarten Platz unter Abspaltung einer CH_3 -Gruppe. Dieser Prozeß erfolgt mit einer temperaturabhängigen Rate ($\propto k_{T, \text{Erosion}}$) und ist bekannt aus der thermisch aktivierten chemischen Erosion [KÜPPERS 1995].

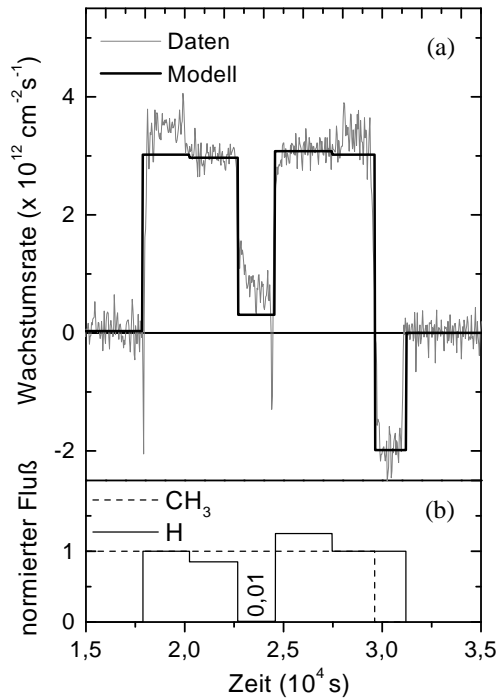


Abbildung 4.21: a) Modellierung der Wachstumsrate während der Wechselwirkung von CH_3 und H mit dem $a\text{-C:H}$ -Film mit Gl. 4.19 und Gl. 4.20. b) Variation der Teilchenflüsse während des Experiments.

- Adsorption eines weiteren Wasserstoffatoms mit einem Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{H, Addition}} = 1,3 \text{ \AA}^2$ [KÜPPERS 1995].
- Adsorption eines CH_3 -Radikals mit einem Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{CH}_3, \text{ Addition}}$, was zum Schichtwachstum führt.

Die stationäre Bedeckung θ offener Bindungen an der Oberfläche sei definiert über das Verhältnis an reaktiven Bindungsplätzen N_r zur Gesamtzahl an Oberflächenplätzen N_0 . Die zeitliche Änderung der Bedeckung ist gegeben durch die Flüsse j_{H} an atomarem Wasserstoff und j_{CH_3} an Methyl-Radikalen und durch die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} = & + (j_{\text{H}} \cdot \sigma_{\text{H, Abstraktion}} + j_{\text{CH}_3} \cdot \sigma_{\text{CH}_3, \text{ Abstraktion}}) \cdot (1 - \theta) \\ & - (j_{\text{H}} \cdot \sigma_{\text{H, Addition}} + j_{\text{CH}_3} \cdot \sigma_{\text{CH}_3, \text{ Addition}} + k_{\text{T, Erosion}}) \cdot \theta . \end{aligned} \quad (4.19)$$

Die Wachstumsrate R resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen der Adsorption von CH_3 auf einem radikalischen Platz und dem Erosionsschritt des Zerfalls einer radikalischen Bindung und Desorption einer CH_3 -Endgruppe:

$$R = j_{\text{CH}_3} \cdot \sigma_{\text{CH}_3, \text{ Addition}} \cdot N_0 \cdot \theta - k_{\text{T, Erosion}} \cdot N_0 \cdot \theta . \quad (4.20)$$

Die stationäre Bedeckung ergibt sich aus Gl. 4.19 im Gleichgewicht mit $\frac{d\theta}{dt} = 0$. Eingesetzt in Gl. 4.20, erhält man einen Ausdruck, mit dem man die gemessene Wachstumsrate modellieren kann. Parameter der Anpassung sind die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{\text{CH}_3, \text{ Abstraktion}}$

für die Abstraktion von H durch CH₃ und $\sigma_{\text{CH}_3, \text{Addition}}$ für die Addition von CH₃ an einer freien Bindung, sowie die temperaturabhängige Erosionsrate $k_{T, \text{Erosion}}$. Die Anzahl N_0 an möglichen Bindungsplätzen kann man aus der für solche Filme typischen Kohlenstoffdichte von $4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [SCHWARZ-SELINGER et al. 1999] zu $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ abschätzen. Abbildung 4.21a zeigt eine Anpassung an die gemessenen Daten. Die Flußvariation während der Messung sind in Abb. 4.21b dargestellt. Der Fluß an atomarem Wasserstoff ist normiert auf $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, der CH₃-Fluß auf $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Der Vergleich zwischen Modell und Experiment liefert folgende Werte:

$$\sigma_{\text{CH}_3, \text{Addition}} = 3,8 \text{ \AA}^2, \quad \sigma_{\text{CH}_3, \text{Abstraktion}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$$

Für die Rate der thermisch aktivierten Erosion ergibt sich bei der Temperatur von 320 K: $k_{T, \text{Erosion}} = 0,04 \text{ s}^{-1}$ pro radikalischen Platz.

Die Bestimmung dieser Werte aus der Anpassung des Modells an die Daten ist eindeutig, da die Größen unabhängig voneinander festgelegt werden:

$k_{T, \text{Erosion}}$ ist festgelegt durch die Erosionsrate zu Beginn und am Ende des Experiments, da dort nur atomarer Wasserstoff mit dem Substrat wechselwirkt.

$\sigma_{\text{CH}_3, \text{Addition}}$ läßt sich durch die Wachstumsrate während des synergistischen Wachstums bestimmen, da man aufgrund des Anstiegs des *Haftvermögens* um zwei Größenordnungen $\sigma_{\text{CH}_3, \text{Abstraktion}}$ gegenüber $\sigma_{\text{H}, \text{Abstraktion}}$ vernachlässigen kann.

$\sigma_{\text{CH}_3, \text{Abstraktion}}$ erhält man dann bei gegebenem $\sigma_{\text{CH}_3, \text{Addition}}$ aus den Bereichen, in dem nur der Methyl-Fluß mit der Probe wechselwirkt.

Da es sich um exotherme Reaktionen ohne Aktivierungsenergien handelt, kann man annehmen, daß die Wirkungsquerschnitte nicht nur für diese Messung gelten, sondern sich auch auf höhere Substrattemperaturen übertragen lassen. Harris und Martin erhielten durch die Modellierung der gemessenen Wachstumsrate bei der Diamant-Synthese mit Substrattemperaturen zwischen 1000 K und 1300 K für einen *hot-filament-CVD*-Prozeß mit einem Gasphasenmodell für das Methyl-Radikal eine Haftwahrscheinlichkeit von 10^{-3} [1993]. Dieser Wert ist mit dem Haftkoeffizienten von Methyl-Radikalen auf einer gesättigten Oberfläche nicht erklärbar. Durch das gleichzeitige Einwirken von CH₃-Radikalen und H-Atomen muß es aber auch bei der Diamant-Synthese zu einer synergistischen Wechselwirkung kommen. Der gemessene Wert für den Haftkoeffizienten von $s(\text{CH}_3|\text{H}) = 1 \cdot 10^{-2}$ ist mit dem gefundenen Wert von 10^{-3} für die Diamantsynthese in Einklang, wenn man berücksichtigt, daß im Fall der Adsorption auf einer ungeordneten a-C:H-Oberfläche die Anzahl an energetisch begünstigten Adsorptionsplätzen höher ist als auf einer geordneten Diamantoberfläche. Die insgesamt verfügbare Zahl an Oberflächenplätzen wurde mit der Zahl an Kohlenstoffatomen gleichgesetzt. Die tatsächliche Anzahl an Oberflächenplätzen läßt sich jedoch nur

schwer angeben. Adsorbieren auf der Oberfläche Methyl-Radikale, so kann sich, abhängig davon, wie schnell die Endgruppe mit der aufwachsenden Schicht vernetzt wird, die Anzahl möglicher Bindungsplätze erhöhen. Im Gegensatz zum dichtgepackten Kristallgitter beim Diamant, besitzen insbesondere polymerartige a-C:H-Filme eine Rauigkeit auf atomarer Skala. Dies macht zusätzlich eine genaue Spezifizierung der aktiven Oberfläche schwierig und führt deshalb zu einer Fehleinschätzung des Wirkungsquerschnitts.

Nach molekular-dynamischen Modellrechnungen (MD) sollte jedoch die Adsorptionswahrscheinlichkeit von CH₃ im Vergleich zu H kleiner sein, da die Reaktionswahrscheinlichkeiten aus sterischen Gründen für ein CH₃-Radikal eingeschränkt sind [DAWNKASKI et al. 1996]. Eine Erklärung für den großen Wirkungsquerschnitt könnte sein, daß das Methyl-Radikal in einem schwachen Bindungszustand adsorbiert und sich auf der Oberfläche bewegen kann, bis es an einem freien Bindungsplatz chemisorbiert [VON KEUDELL et al. 1993]. Dieser *hot precursor*-Schritt wurde vorgeschlagen für die Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Metalloberflächen [KAMMLER et al. 1998] und für den Einbau von SiH₃ beim Wachstum von a-Si:H-Filmen [MAEDA et al. 1995]. Mit den vorliegenden Messungen läßt sich diese Möglichkeit für den Einbau von CH₃ jedoch weder bestätigen noch ausschließen, sie wird jedoch für die Adsorption von Methyl nicht erwartet.

Demgegenüber kann jedoch auch die Annahme ungerechtfertigt sein, das Methyl-Radikal adsorbieren nur an freien Bindungsplätzen, die durch die Abstraktionsreaktion von atomarem Wasserstoff entstehen. Wenn man annimmt, daß der Wirkungsquerschnitt, wie von MD-Rechnungen vorausgesagt, im Bereich von 0,1 Å² erwartet wird, kann ein effektives Haftvermögen von 10⁻² nur unter der Annahme erklärt werden, daß die Zahl der möglichen Adsorptionsplätze im Bereich von 50 % liegt. Dieser hohe Bedeckungsgrad ist nicht durch freie Bindungen allein erklärbar. Man kann sich jedoch vorstellen, daß es durch eine freie Bindung an der Oberfläche zu einer Modifizierung der direkten Umgebung dieses Bindungsplatzes kommt, durch die die *Haftwahrscheinlichkeit* erhöht werden kann. Das synergistische Wachstum wäre jedoch auch durch folgendes Reaktionsschema erklärbar: Atomarer Wasserstoff trägt durch die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff zur Vernetzung der Oberfläche bei. Freie Bindungen relaxieren und bilden ein verspanntes Netzwerk an der Oberfläche, das im Gegensatz zur wasserstoffreichen und polymerartigen Oberfläche bei der reinen CH₃-Adsorption den Einbau eines CH₃-Radikals erlaubt. Das bedeutet H erzeugt sogenannte *strained bonds* an der Oberfläche, auf der der Haftkoeffizient größer ist als auf der gesättigten polymerartigen Adsorbatschicht. Die Anzahl möglicher Bindungsplätze ist damit deutlich größer als die der freien Bindungsplätze, was den effizienten Einbau von Methyl erklären könnte.

Aufgabe zukünftiger Experimente muß es deshalb sein, mit zusätzlichen Methoden die Oberfläche näher zu charakterisieren bzw. gezielt eine Oberflächenmodifikation durch niederenergetischen Ionenbeschuß hervorzurufen, um über deren Einfluß auf den *Haftkoeffizienten* den mikroskopischen Wachstumsmechanismus zu identifizieren.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Quelle aufgebaut, mit der sich hohe Flüsse an thermischen Radikalen erzeugen lassen. Das Grundprinzip ist die Dissoziation eines Ausgangsgases in einer resistiv geheizten Wolfram-Kapillare. Neben der Dissoziation von Wasserstoff wurden Methyl-Radikale aus Methan und aus Azomethan erzeugt und mit winkelaufgelöster Massenspektrometrie absolut quantifiziert. Zur Quantifizierung wurde sowohl die Standard-Massenspektrometrie bei hoher Elektronenenergie als auch die Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie verwendet.

Die Winkelverteilung der austretenden Teilchen konnte durch ein einfaches Modell der Strahlformung durch die Molekularströmung in einem begrenzten Teil der Kapillare erklärt werden. Die Dissoziation des atomaren Wasserstoffs läßt sich mit Hilfe der Modellvorstellung des chemischen Gleichgewichts mit einem effektiven Druck beschreiben.

Man erreicht mit der Quelle im Fall von Wasserstoff bei einer Kapillarentemperatur von 2250 K in Strahlrichtung eine Flußdichte an atomarem Wasserstoff von $(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{17} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wird Methan als Quellgas für die Produktion von Methyl-Radikalen verwendet, ergibt sich bei einer Kapillarentemperatur von 1650 K ein Fluß von $(6 \pm 2) \cdot 10^{14} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$, bei Azomethan als Quellgas und einer Kapillarentemperatur von 1150 K ein Fluß von $(6 \pm 2) \cdot 10^{15} \text{ rad}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Zur Charakterisierung des Flusses an atomarem Wasserstoff wurde zusätzlich eine einfache Methode entwickelt, die es erlaubt, die Winkelverteilung und den Absolutfluß zu messen. Sie basiert auf der Erosion einer großflächigen a-C:H-Schicht bei erhöhter Temperatur unter Ausnutzung der bekannten Erosionsausbeute und läßt sich auf die Charakterisierung jeder anderen Quelle für atomaren Wasserstoff anwenden.

Es konnte am Beispiel des Methans gezeigt werden, daß das charakteristische Fragmentierungsmuster eines Moleküls bei der Elektronenstoß-Ionisation im Ionisator des Massenspektrometers von der Gastemperatur abhängt. Ohne Berücksichtigung dieser Tatsache wird die Ausbeute an CH_3 -Radikalen bei der Pyrolyse von Methan um zwei Größenordnungen überschätzt.

Für das allgemeine inverse Problem der Massenspektrometrie wurde eine Lösung mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie gefunden, die es erstmals erlaubt, die für die quantitative Auswertung von Massenspektren notwendigen Kalibriermessungen konsistent mit der eigentlichen Messung auszuwerten. Als Ergebnis der Auswertung erhält man nicht nur die Konzentrationen und die Fragmentierungsmuster der Moleküle, sondern auch das Konfidenzintervall für die Lösung.

Mit diesen beiden quantifizierten Quellen wurden Versuche präsentiert, die die ersten absolut quantifizierten Daten für das *Haftvermögen* von Methyl-Radikalen auf a-C:H-Oberflächen liefern. Während der Wechselwirkung der CH₃-Moleküle mit der a-C:H-Oberfläche wurde mit in-situ Ellipsometrie in Echtzeit das Schichtwachstum verfolgt. Es ergibt sich ein *Haftkoeffizient* für CH₃ von $(1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$.

Es konnte zudem gezeigt werden, daß es bei dem gleichzeitigen Einwirken von atomarem Wasserstoff und Methyl-Radikalen zu einer Erhöhung des *Haftkoeffizienten* um zwei Größenordnungen kommt. Damit konnte der synergistische Wachstumsschritt zwischen H und CH₃ erstmals experimentell direkt nachgewiesen werden. Erklärt wird dieser Synergismus durch das Schaffen von freien Oberflächenbindungen durch die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff an der Oberfläche durch atomaren Wasserstoff. An diesen freien Bindungen können CH₃-Radikale adsorbieren, was zu einer Erhöhung des Haftvermögens führt. Aus diesen Wachstumsexperimenten wurde der Wirkungsquerschnitt für die Addition eines Methyl-Radikals an einer freien Bindung bestimmt zu: $\sigma_{\text{CH}_3, \text{Addition}} = 3,8 \text{ \AA}^2$. Diese Werte stellen die ersten absoluten Zahlen für die Wechselwirkung von thermischen Kohlenwasserstoff-Radikalen mit amorphen kohlenstoffhaltigen Schichten dar.

Sie sind wichtige Eingangsgrößen für die Modellierung des Diamantwachstums. Die direkte Beobachtung des Synergismus zwischen atomarem Wasserstoff und Methyl-Radikalen unterstützt die Modellvorstellungen zur Rolle des Methyl-Radikals als wesentlicher Wachstumsprecursor bei der Diamantsynthese.

Darüberhinaus ermöglicht die Kenntnis des *Haftkoeffizienten*, die Redeposition von Kohlenwasserstoff-Schichten in plasmaabgewandten Bereichen von Fusionsexperimenten besser zu beschreiben. Dies ist unerlässlich für die Extrapolation hin zur nächsten Generation von Fusionsexperimenten.

Anhang A

Herleitung der Dichtefunktion für das MCMC Verfahren

A.1 Erwartungswert der Teilchenzahlen

Um den Erwartungswert der Teilchenzahlen x_i einer Messung k zu berechnen, ist das Integral

$$\langle x_k \rangle \propto \int x_k \cdot \rho \, d\mathbf{x}_k \quad (\text{A.1})$$

zu lösen. Bekannt seien die ganze Gruppe an Datenvektoren \mathbf{D} und die dazugehörigen Fehler \mathbf{S} . Die Marginalisierungsregel (Gl. 2.4) liefert folgenden Ausdruck, um die Teilchenzahlen x_k der Einzelmessung k zu bestimmen:

$$\rho = p(\mathbf{x}_k | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I) = \int p(\mathbf{X} | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I) \, d\mathbf{x}_{j \neq k} . \quad (\text{A.2})$$

Damit hat man einen Ausdruck gefunden, der die Einzelmessung k mit allen anderen Messungen $j \neq k$ verbindet. Die Gesamtwahrscheinlichkeit $p(\mathbf{X} | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I)$ läßt sich mit der Produktregel (Gl. 2.2) in die Einzelbeiträge aufspalten. Aufgrund der logischen Unabhängigkeit der Einzelmessungen untereinander ergibt sie sich als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned} p(\mathbf{X} | \mathbf{D}, \mathbf{S}, I) &= p(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_J | \mathbf{d}_1 \dots \mathbf{d}_J, \mathbf{s}_1 \dots \mathbf{s}_J, I) = \\ &= p(\mathbf{x}_1 | \mathbf{d}_1 \dots \mathbf{d}_J, \mathbf{s}_1 \dots \mathbf{s}_J, I) \cdot p(\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_J | \mathbf{x}_1, \mathbf{d}_1 \dots \mathbf{d}_J, \mathbf{s}_1 \dots \mathbf{s}_J, I) = \\ &= \dots = \\ &= \prod_j p(\mathbf{x}_j | \mathbf{d}_j, \mathbf{s}_j, I) . \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Mit dem Bayesschen Theorem (siehe Gl. 2.5) folgt daraus für Gl. A.2 :

$$\rho \propto \int \prod_j p(\mathbf{d}_j | \mathbf{x}_j, \mathbf{s}_j, I) \cdot p(\mathbf{x}_j | \mathbf{s}_j, I) d\mathbf{x}_{j \neq k} . \quad (\text{A.4})$$

Die Marginalisierungsbedingung erlaubt, in diesem Ausdruck das Vorwissen über die Elemente der Fragmentierungsmuster $p(\mathbf{C} | I)$ und über das Fehlerniveau der Daten $p(\omega | I)$ miteinzubeziehen. Es gilt:

$$\begin{aligned} p(\mathbf{d}_j | \mathbf{x}_j, \mathbf{s}_j, I) &= \int \int \underbrace{p(\mathbf{d}_j, \mathbf{C}, \omega | \mathbf{x}_j, \mathbf{s}_j, I)}_A d\omega d\mathbf{C} , & (\text{A.5}) \\ A &= p(\mathbf{d}_j | \mathbf{x}_j, \mathbf{C}, \omega, \mathbf{s}_j, I) \cdot \underbrace{p(\mathbf{C}, \omega | \mathbf{x}_j, \mathbf{s}_j, I)}_B , \\ B &= p(\mathbf{C} | \mathbf{x}_j, \omega, \mathbf{s}_j, I) \cdot p(\omega | \mathbf{x}_j, \mathbf{s}_j, I) . \end{aligned}$$

Wegen logischer Unabhängigkeit vereinfachen sich die Ausdrücke:

$$p(\mathbf{C} | \mathbf{x}_j, \omega, \mathbf{s}_j, I) = p(\mathbf{C} | I) , \quad (\text{A.6})$$

$$p(\omega | \mathbf{x}_j, \mathbf{s}_j, I) = p(\omega | I) , \quad (\text{A.7})$$

$$p(\mathbf{x}_j | \mathbf{C}, \omega, \mathbf{s}_j, I) = p(\mathbf{x}_j | I) . \quad (\text{A.8})$$

Eingesetzt in Gl. A.4 ergibt sich dann:

$$\rho \propto \int \int \int \prod_j p(\mathbf{d}_j | \mathbf{x}_j, \mathbf{C}, \omega, \mathbf{s}_j, I) \cdot p(\mathbf{C} | I) \cdot p(\omega | I) \cdot p(\mathbf{x}_j | I) d\omega d\mathbf{C} d\mathbf{x}_{j \neq k} . \quad (\text{A.9})$$

Man hat damit die gesuchte Größe ρ auf bekannte Wahrscheinlichkeiten, nämlich die Likelihood der Daten und die *Prioren* für die Elemente c_{ni} des *cracking pattern*, für das Fehlerniveau ω und für die Teilchenzahlen x_i zurückgeführt. Wählt man für die Teilchenzahlen einen flachen, uninformativen *Prior* $p(\mathbf{x}_j | I) = \text{konst.}$ (siehe Gl. 2.8) und setzt man den Ausdruck für die Likelihood (siehe Gl. 2.29) ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \rho \propto & \int \int p(\mathbf{C} | I) \cdot p(\omega | I) \cdot \omega^{-N_k} \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2}(\mathbf{d}_k - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_k)^T \mathbf{s}_k^{-2}(\mathbf{d}_k - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_k)\right) \cdot \\ & \int \prod_{j \neq k} \omega^{-N_j} \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2}(\mathbf{d}_j - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_j)^T \mathbf{s}_j^{-2}(\mathbf{d}_j - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_j)\right) d\omega d\mathbf{C} d\mathbf{x}_{j \neq k} . \quad (\text{A.10}) \end{aligned}$$

Zur Abkürzung werden die Fehler in die *cracking*-Matrix \mathbf{C} und die Daten \mathbf{d}_j aufgenommen:

$$\mathbf{C}_j^* = \mathbf{s}_j^{-1} \cdot \mathbf{C} \quad \text{und} \quad \mathbf{d}_j^* = \mathbf{s}_j^{-1} \cdot \mathbf{d}_j . \quad (\text{A.11})$$

Die folgende quadratische Form des Exponenten

$$(\mathbf{d}_j - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_j)^T \mathbf{s}_j^{-2}(\mathbf{d}_j - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_j) = (\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{0,j})^T \mathbf{Q}_j(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{0,j}) + R_j \quad (\text{A.12})$$

erlaubt die Integration über die Teilchenzahlen \mathbf{x} mit [RUANAIDH und FITZGERALD 1996]:

$$\int_{\mathfrak{R}^N} \exp\left[-\frac{\mathbf{x}^T \mathbf{Q} \mathbf{x}}{2\omega^2}\right] d\mathbf{x} = \frac{(2\pi\omega^2)^{\frac{N}{2}}}{\sqrt{\det \mathbf{Q}}} . \quad (\text{A.13})$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man die Ausdrücke für R_j , $\mathbf{x}_{0,j}$, \mathbf{Q}_j .

$$R_j = \mathbf{d}_j^{*T} \left(\mathbf{1} - \sum_i \mathbf{u}_{i,j} \cdot \mathbf{u}_{i,j}^T \right) \mathbf{d}_j^* , \quad (\text{A.14})$$

$$\mathbf{x}_{0,j} = \sum_i \frac{1}{\lambda_{i,j}} \mathbf{v}_{i,j} \cdot (\mathbf{u}_{i,j}^T \cdot \mathbf{d}_j^*) \quad \text{und} \quad (\text{A.15})$$

$$\mathbf{Q}_j = \sum_i \lambda_{i,j}^2 \cdot \mathbf{v}_{i,j} \cdot \mathbf{v}_{i,j}^T \quad \text{bzw.} \quad \det \mathbf{Q}_j = \prod_i \lambda_{i,j}^2 . \quad (\text{A.16})$$

\mathbf{u}_i und \mathbf{v}_i sind dabei die orthonormalen Eigenvektoren und λ_i die dazugehörigen singulären Werte von \mathbf{C}_j^* . Mit dieser Eigenwertzerlegung [PRESS et al. 1992] kann man \mathbf{C}_j^* darstellen als (siehe auch Anhang B):

$$\mathbf{C}_j^* = \sum_i \lambda_{i,j} \cdot \mathbf{u}_{i,j} \cdot \mathbf{v}_{i,j}^T . \quad (\text{A.17})$$

Als Zwischenergebnis erhält man dann für Gl. A.10 nach ausgeführter Integration über $\mathbf{x}_{j \neq k}$:

$$\begin{aligned} \rho &\propto \int \int p(\mathbf{C}|I) \cdot p(\omega|I) \cdot \omega^{-N_k} \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2} (\mathbf{d}_k - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_k)^T s_k^{-2} (\mathbf{d}_k - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_k)\right) \cdot \\ &\cdot \prod_{j \neq k} \frac{1}{\sqrt{\det \mathbf{Q}_j}} \cdot \exp\left[-\frac{R_j}{2\omega^2}\right] d\omega d\mathbf{C} . \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Um den Erwartungswert der Teilchenzahlen zu berechnen:

$$\langle \mathbf{x}_k \rangle = \int \mathbf{x}_k \cdot \rho d\mathbf{x}_k , \quad (\text{A.19})$$

ist folgendes Integral zu lösen:

$$\alpha = \int \mathbf{x}_k \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2} (\mathbf{d}_k - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_k)^T s_k^{-2} (\mathbf{d}_k - \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}_k)\right) d\mathbf{x}_k . \quad (\text{A.20})$$

Mit Hilfe der quadratischen Form aus Gl. A.12 und der Substitution $\mathbf{z}_k = \mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{0,k}$ erhält man dafür:

$$\begin{aligned} \alpha &= \int \mathbf{x}_k \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2} [(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{0,k})^T \mathbf{Q}_k (\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{0,k}) + R_k]\right) d\mathbf{x}_k \\ &\propto \omega^{N_k} \cdot \frac{1}{\sqrt{\det \mathbf{Q}_k}} \cdot \exp\left[-\frac{R_k}{2\omega^2}\right] . \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Setzt man dies zusammen mit Gl. A.18 in Gl. A.19 ein und wählt für $p(\omega|I)$ die beta-Verteilung (Gl. 2.14), so ergibt sich für den Erwartungswert:

$$\langle \mathbf{x}_k \rangle \propto \int \int p(\mathbf{C}|I) \cdot \frac{1}{\omega^{2\gamma+1}} \cdot \exp\left(-\frac{a}{\omega^2}\right) \cdot \exp\left[-\frac{1}{2\omega^2} \sum_j R_j\right] \cdot \prod_j \frac{1}{\sqrt{\det \mathbf{Q}_j}} \cdot \mathbf{x}_{0,k} \, d\omega \, d\mathbf{C} . \quad (\text{A.22})$$

Mit der Substitution $\omega^{-2} = y$ läßt sich der Ausdruck als der Integrand der Gammafunktion darstellen und damit die Integration über ω analytisch ausführen. Man erhält als Endergebnis:

$$\langle \mathbf{x}_k \rangle \propto \int p(\mathbf{C}|I) \cdot \frac{1}{\{a + 1/2 \sum_j R_j\}^\gamma} \cdot \prod_j \frac{1}{\sqrt{\det \mathbf{Q}_j}} \cdot \mathbf{x}_{0,k} \, d\mathbf{C} . \quad (\text{A.23})$$

Ein Vergleich mit Gl. 2.23 zeigt, daß sich die für den Metropolis Algorithmus notwendige Dichtefunktion ρ damit ergibt zu:

$$\rho = p(\mathbf{C}|I) \cdot \{a + 1/2 \sum_j R_j\}^{-\gamma} \cdot \prod_j |\det \mathbf{Q}_j|^{-1/2} . \quad (\text{A.24})$$

Der Erwartungswert der Teilchenzahlen der Messung j berechnet sich damit also aus folgender Summe:

$$\langle \mathbf{x}_j \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N \{\mathbf{x}_{0,j}\}_n . \quad (\text{A.25})$$

A.2 Fehler der Teilchenzahlen

Die Fehler σ der Teilchenzahlen \mathbf{x}_k lassen sich aus dem ersten und zweiten Moment der Verteilung bestimmen. Für die Varianz σ^2 gilt:

$$\sigma^2(\mathbf{x}_k) = \langle \mathbf{x}_k^2 \rangle - \langle \mathbf{x}_k \rangle^2 . \quad (\text{A.26})$$

$\langle \mathbf{x}_k \rangle$ ist bereits von Gl. A.23 bekannt. Für den ersten Summanden in Gl. A.26

$$\langle \mathbf{x}_k^2 \rangle = \int \mathbf{x}_k^2 \cdot p(\mathbf{x}_k|\mathbf{D}, \mathbf{S}, I) \, d\mathbf{x}_k \quad (\text{A.27})$$

ist ausgehend von Gl. A.18 mit der quadratischen Form von Gl. A.12 folgendes Integral zu lösen:

$$\beta = \int \mathbf{x}_k^2 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2} [(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{0,k})^T \mathbf{Q}_k (\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{0,k})]\right) \, d\mathbf{x}_k . \quad (\text{A.28})$$

Mit der Substitution $\mathbf{z}_k = \mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{0,k}$ ergibt dies:

$$\beta = \int (\mathbf{z}_k^2 + 2\mathbf{z}_k \mathbf{x}_{0,k} + \mathbf{x}_{0,k}^2) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2}[\mathbf{z}_k^T \mathbf{Q}_k \mathbf{z}_k]\right) d\mathbf{z}_k. \quad (\text{A.29})$$

Der letzte Summand ist unabhängig von \mathbf{z}_k , die Integration ergibt nach Gl. A.13:

$$\mathbf{x}_{0,k}^2 \int \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2}[\mathbf{z}_k^T \mathbf{Q}_k \mathbf{z}_k]\right) d\mathbf{z}_k = \mathbf{x}_{0,k}^2 \cdot \frac{(2\pi\omega^2)^{\frac{N}{2}}}{\sqrt{|\det \mathbf{Q}_k|}}. \quad (\text{A.30})$$

Der mittlere Summand ergibt zusammen mit der Exponentialfunktion eine zum Ursprung punktsymmetrische Funktion, deren Beitrag durch die Integration verschwindet. Der erste quadratische Term in Gl. A.29 läßt sich fogerndermaßen umschreiben: Bezeichnet man die Diagonalelemente von \mathbf{Q}_k als $Q_{k,ii}$, so läßt sich das auch darstellen als:

$$\begin{aligned} & \int \mathbf{z}_k^2 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2}[\mathbf{z}_k^T \mathbf{Q}_k \mathbf{z}_k]\right) d\mathbf{z}_k = \\ & = -2\omega^2 \cdot \frac{\partial}{\partial Q_{k,ii}} \int \exp\left(-\frac{1}{2\omega^2}[\mathbf{z}_k^T \mathbf{Q}_k \mathbf{z}_k]\right) d\mathbf{z}_k = \\ & = -2\omega^2 \cdot \frac{\partial}{\partial Q_{k,ii}} \frac{(\sqrt{2\pi} \omega)^{N_k}}{\sqrt{|\det \mathbf{Q}_k|}} = \\ & = -2\omega^2 \cdot (\sqrt{2\pi} \omega)^{N_k} \cdot |\det \mathbf{Q}_k|^{-\frac{3}{2}} \cdot \frac{\partial}{\partial Q_{k,ii}} |\det \mathbf{Q}_k| = \\ & = -2\omega^2 \cdot (\sqrt{2\pi} \omega)^{N_k} \cdot |\det \mathbf{Q}_k|^{-\frac{3}{2}} \cdot |\det \mathbf{Q}_k| \cdot (\mathbf{Q}_k^{-1})_{ii}. \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Einsetzen von Gl. A.31 und Gl. A.30 in Gl. A.27 ergibt unter Berücksichtigung von Gl. A.18 für die mittlere quadratische Abweichung der Teilchenzahlen $x_{i,k}$ mit Hilfe der beta-Verteilung für das Fehlerniveau (Gl. 2.14):

$$\begin{aligned} \langle x_{i,k}^2 \rangle & \propto \int \int p(\mathbf{C}|I) \cdot \frac{1}{\omega^{2\gamma+1}} \cdot \exp\left(-\frac{a}{\omega^2}\right) \cdot \omega^{-N_k} \cdot \prod_{j \neq k} \frac{\exp\left[-\frac{R_j}{2\omega^2}\right]}{\sqrt{|\det \mathbf{Q}_j|}} \cdot \\ & \cdot \left[\omega^2 \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \omega^{N_k} \cdot |\det \mathbf{Q}_k|^{-\frac{1}{2}} \cdot (\mathbf{Q}_k^{-1})_{ii} + \mathbf{x}_{0,k}^2 \cdot \frac{(2\pi\omega^2)^{N_k/2}}{\sqrt{|\det \mathbf{Q}_k|}} \right] d\omega d\mathbf{C}. \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Die Matrix \mathbf{Q}_k und deren Diagonalelemente lassen sich wie folgt ausdrücken:

$$\mathbf{Q}_k^{-1} = \sum_l \frac{1}{\lambda_{l,k}^2} \cdot \mathbf{v}_{l,k} \cdot \mathbf{v}_{l,k}^T \quad (\text{A.33})$$

$$\text{und } (\mathbf{Q}_k^{-1})_{ii} = \sum_l \frac{\mathbf{v}_{il,k}^2}{\lambda_{l,k}^2}. \quad (\text{A.34})$$

Für beide Summanden in Gl. A.33 ergibt sich wieder ein Ausdruck, den man mit der Substitution $\omega^{-2} = y$ als den Integranden der Gammafunktion darstellen kann. Die Integration

über ω führt zu:

$$\begin{aligned} \langle x_{i,k}^2 \rangle &\propto \int p(\mathbf{C}|I) \cdot \left[\frac{1}{\gamma-1} \cdot \{a + 1/2 \sum_j R_j\}^{-(\gamma-1)} \cdot \sum_l \frac{v_{il,k}^2}{\lambda_{l,k}^2} + \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{x}_{0,k}^2 \cdot \{a + 1/2 \sum_j R_j\}^{-\gamma} \right] \cdot \prod_j |\det \mathbf{Q}_j|^{-1/2} d\mathbf{C} . \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Die Varianz der Teilchenzahlen σ^2 lässt sich daher aus A.26 berechnen mit:

$$\langle x_{i,k}^2 \rangle \propto \int \rho \cdot \left[\frac{1}{\gamma-1} \cdot \{a + 1/2 \sum_j R_j\} \cdot \sum_l \frac{v_{il,k}^2}{\lambda_{l,k}^2} + \mathbf{x}_{0,k}^2 \right] d\mathbf{C} . \quad (\text{A.36})$$

Man kann damit die Fehler der Teilchenzahlen mit der gleichen Dichtefunktion wie die Erwartungswerte berechnen. Ein Vergleich mit Gl. 2.23 liefert den Summenausdruck für den Metropolis Algorithmus:

$$\boxed{\langle x_{i,k}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{\gamma-1} \cdot \{a + 1/2 \sum_j R_j\} \cdot \sum_l \frac{v_{il,k}^2}{\lambda_{l,k}^2} + \mathbf{x}_{0,k}^2 \right\}_n} . \quad (\text{A.37})$$

A.3 Testmöglichkeiten für den Algorithmus

A.3.1 Überprüfung des vorgegebenen Fehlerniveaus

Zusätzlich zu den Erwartungswerten und den Fehlern der Teilchenzahlen und der Fragmentierungsmuster lässt sich auf einfache Weise die Korrektheit der angegebenen experimentellen Fehler und des Fehlerniveaus überprüfen. Im Algorithmus wird der Zusammenhang $\sigma = \omega \cdot s$ zwischen angegebenem Fehler s_n und dem tatsächlichen Fehler σ_n mit einer zweiparametrischen Verteilungsfunktion für ω spezifiziert (Gl. 2.27). Das angegebene Fehlerniveau wird als korrekt angenommen, d.h. $\langle \omega \rangle \equiv 1$. Diese Annahme kann überprüft werden, indem man den tatsächlichen Erwartungswert berechnet. Es gilt auszurechnen:

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int \omega \cdot p(\omega|\mathbf{D}, I) d\omega}{\int p(\omega|\mathbf{D}, I) d\omega} \quad (\text{A.38})$$

Mit Hilfe der Marginalisierungsregel lässt sich schreiben:

$$p(\omega|\mathbf{D}, I) = \int \int p(\omega, \mathbf{C}, \mathbf{X}|I) d\mathbf{C} d\mathbf{X} . \quad (\text{A.39})$$

Zweimaliges anwenden der Produktregel liefert:

$$\begin{aligned} p(\mathbf{D}, \omega, \mathbf{C}, \mathbf{X}|I) &= p(\omega, \mathbf{C}, \mathbf{X}|\mathbf{D}, I) \cdot p(\mathbf{D}|I) \quad \text{oder} \\ &= p(\mathbf{X}, \mathbf{C}, \omega|I) \cdot p(\mathbf{D}|\mathbf{X}, \mathbf{C}, \omega, I) . \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Eingesetzt in Gl. A.38 ergibt sich:

$$\langle \omega \rangle = \frac{p(\mathbf{D}|I) \cdot \int \int \int \omega \cdot p(\mathbf{D}|\mathbf{X}, \mathbf{C}, \omega, I) \cdot p(\mathbf{X}, \mathbf{C}, \omega|I) d\omega d\mathbf{C} d\mathbf{X}}{p(\mathbf{D}|I) \cdot \int \int \int p(\mathbf{D}|\mathbf{X}, \mathbf{C}, \omega, I) \cdot p(\mathbf{X}, \mathbf{C}, \omega|I) d\omega d\mathbf{C} d\mathbf{X}} \quad (\text{A.41})$$

Aufgrund logischer Unabhängigkeit gilt folgende Vereinfachung:

$$p(\mathbf{X}, \mathbf{C}, \omega|I) = p(\mathbf{X}|I) \cdot p(\mathbf{C}|I) \cdot p(\omega|I) \quad (\text{A.42})$$

Die Bestimmung des Erwartungswertes reduziert sich damit auf folgendes Integral:

$$\langle \omega \rangle \propto \int \int \int \omega \cdot p(\mathbf{X}|I) \cdot p(\mathbf{C}|I) \cdot p(\omega|I) \cdot \prod_j p(\mathbf{d}_j|\mathbf{x}_j, \mathbf{C}, \omega, I) d\omega d\mathbf{C} d\mathbf{X} . \quad (\text{A.43})$$

Mit flachen Prioren für die Teilchenzahlen und für die Fehlerabweichung ω läßt sich die Integration über ω und die Teilchenzahlen x_j analog zu der Vorgehensweise bei Gl. A.9 durchführen und man erhält den Ausdruck:

$$\langle \omega \rangle \propto \int \sqrt{a + \frac{1}{2} \sum_j R_j} \cdot \frac{1}{\{a + \frac{1}{2} \sum_j R_j\}^\gamma} \cdot \prod_j \frac{1}{\sqrt{|\det \mathbf{Q}_j|}} d\mathbf{C} , \quad (\text{A.44})$$

der bis auf die Wurzel mit der Dichtefunktion identisch ist. Der Erwartungswert von ω ist daher bei der Metropolis Methode einfach zu berechnen nach folgender Vorschrift:

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N \left\{ a + \frac{1}{2} \sum_j R_j \right\}_n . \quad (\text{A.45})$$

Eine Abweichung zwischen der Annahme $\omega \equiv 1$ und dem berechneten Wert stellt ein Maß für die Verträglichkeit dar zwischen den angegebenen Meßfehlern und der Modellbeschreibung.

A.3.2 Berücksichtigung von Zusatzinformation

Der Vorteil der verwendeten Methode der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie besteht darin, Zusatzinformation auf konsistente Weise in die Berechnung zu integrieren. So läßt sich für das vorliegende Problem der Massenspektrometrie als Zusatzinformation aufnehmen, daß die i Kalibriermessungen speziesrein sind, d.h. die relative Konzentration 100 % beträgt. Mit $p(\mathbf{x}_i|I) = \delta(x_i - 1)$ reduziert sich die Integration in Gl. A.9 auf die Messung des Gasgemisches G . Führt man diese Integration aus, so behalten alle bisher verwendeten Ausdrücke für die Bestimmung der Teilchenzahlen und der Fragmentierungsmuster und

deren Fehler ihre Richtigkeit, es ändert sich nur die Rechenvorschrift für die Dichtefunktion selbst. Man erhält:

$$\rho = p(\mathbf{C}|I) \cdot \left\{ a + \frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{d}_i - \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}_i)^T \cdot s_i^{-2} \cdot (\mathbf{d}_i - \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}_i) + \frac{R_G}{2} \right\}^{-\gamma - \sum_i \frac{N_i}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{|\det \mathbf{Q}_G|}} .$$

(A.46)

Der Algorithmus bietet damit die Möglichkeit die für die Kalibrierung auf 100 % festgelegte relative Teilchenzahl mit Hilfe dieser Dichtefunktion ρ durch das Absampeln des Phasenraumes der Fragmentierungsmuster nach Gl. A.25 a posteriori zu berechnen um damit die Aussagekraft der Ergebnisse zu unterstützen.

Anhang B

Singular–Value–Decomposition

Jede $M \times N$ Matrix \mathbf{A} mit $M \geq N$ kann in der Form

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^T$$

geschrieben werden [PRESS et al. 1992]. Dabei ist \mathbf{U} ebenso wie \mathbf{A} eine $M \times N$ Matrix, $\mathbf{\Lambda}$ ist eine $N \times N$ Diagonalmatrix mit Elementen $\lambda_n \geq 0$, die *singuläre Werte* heißen und \mathbf{V}^T die Transponierte einer orthogonalen $N \times N$ Matrix. Man nennt diese Zerlegung deshalb *Singular–Value–Decomposition* (SVD). Ausführlich lautet die Zerlegung also

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \dots & \mathbf{a}_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 & \mathbf{u}_2 & \dots & \mathbf{u}_N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{v}_1 \\ \mathbf{v}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{v}_N \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

mit den M -komponententigen Vektoren \mathbf{a}_i und \mathbf{u}_i und den Vektoren \mathbf{v}_i mit N Komponenten.

Die Spaltenvektoren \mathbf{u}_n und \mathbf{v}_n sind zueinander orthogonal:

$$\mathbf{U}^T \cdot \mathbf{U} = \mathbf{1} \ , \quad (\text{B.2})$$

$$\mathbf{V}^T \cdot \mathbf{V} = \mathbf{1} \ . \quad (\text{B.3})$$

Zusätzlich sind die Zeilen von \mathbf{V} orthogonal:

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^T = \mathbf{1} \ . \quad (\text{B.4})$$

Damit kann man zeigen:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T = (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^T) \cdot (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^T)^T = (\mathbf{U}\mathbf{\Lambda} \underbrace{\mathbf{V}^T \mathbf{V}}_{=\mathbf{1}} \mathbf{\Lambda}^T \mathbf{U}^T) = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{\Lambda}^T \underbrace{\mathbf{U}^T \mathbf{U}}_{=\mathbf{1}} . \quad (\text{B.5})$$

Es gilt daher:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T \mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{\Lambda}^T . \quad (\text{B.6})$$

Gleichung B.6 stellt ein Eigenwertproblem dar. In dieser Schreibweise sind die Spaltenvektoren \mathbf{u}_n der $M \times N$ Matrix \mathbf{U} orthonormale Basisvektoren des Vektorraumes, der durch die Spaltenvektoren von \mathbf{A} aufgespannt wird. Die dazugehörigen Eigenwerte sind die Quadrate der singulären Werte λ_n . Man kann daher mit diesem Satz an Basisvektoren die Matrix \mathbf{A} vollständig beschreiben [ANTON et al. 1996].

Aus dieser Definition ergibt sich aber auch, daß die Anzahl k der nichtverschwindenden singulären Werte gleich der Zahl linear unabhängiger Spaltenvektoren der Matrix \mathbf{A} ist, was eine einfache Möglichkeit darstellt, die lineare Unabhängigkeit der Spalten von \mathbf{A} zu testen.

In Summenschreibweise läßt sich die SVD folgendermaßen darstellen:

$$\mathbf{A} = \sum_n^N \lambda_n \cdot \mathbf{u}_n \cdot \mathbf{v}_n^T . \quad (\text{B.7})$$

Mit Hilfe dieser Schreibweise lassen sich Matrixoperationen sehr einfach durchführen. Man erhält z.B.:

$$\mathbf{A}^{-1} = \sum_{n=1}^N \frac{1}{\lambda_n} \cdot \mathbf{v}_n \cdot \mathbf{u}_n^T , \quad (\text{B.8})$$

$$|\det \mathbf{A}| = \prod_{n=1}^N \lambda_n^2 . \quad (\text{B.9})$$

Anhang C

Schichtmodell zur Beschreibung einer ellipsometrischen Messung

Um die Verbindung zwischen den ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ und den optischen Konstanten der Schicht sowie der Schichtdicke herzustellen, ist ein optisches Modell für das Schichtsystem erforderlich.

An einer Grenzfläche zwischen zwei Medien 1 und 2 wird ein Lichtstrahl in einen reflektierten und in einen gebrochenen Teilstrahl aufgespalten, beschrieben durch die *Fresnelkoeffizienten* [HECHT 1987]. Sie sind gegeben durch das Verhältnis der transmittierten bzw. reflektierten Feldstärke E_t bzw. E_r zur einfallenden E_0 . Die Indizes p und s geben die Polarisationsrichtung in Bezug auf die Einfallsebene an:

$$\begin{aligned} r_{p,12} &= \frac{E_{r,p}}{E_{0,p}} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \\ r_{s,12} &= \frac{E_{r,s}}{E_{0,s}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \\ t_{p,12} &= \frac{E_{t,p}}{E_{0,p}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \\ t_{s,12} &= \frac{E_{t,s}}{E_{0,s}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}. \end{aligned} \tag{C.1}$$

$\hat{n} = n - i\kappa$ ist dabei der komplexe Brechungsindex. Die Beziehung zwischen dem Einfallswinkel θ_1 und dem Ausfallswinkel θ_2 ist durch das *Snelliussche Brechungsgesetz* gegeben:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2. \tag{C.2}$$

Die Reflexion des einfallenden Lichtes bei der ellipsometrischen Messung an dünnen Filmen entsteht durch Vielfachinterferenzen an einer Abfolge von mehreren Grenzflächen. Betrachtet man ein einfaches Schichtsystem wie in Abb. C.1, so müssen die einzelnen Teilstrahlen der Vielfachreflexion in der Schicht kohärent überlagert werden [VON KEUDELL 1995],

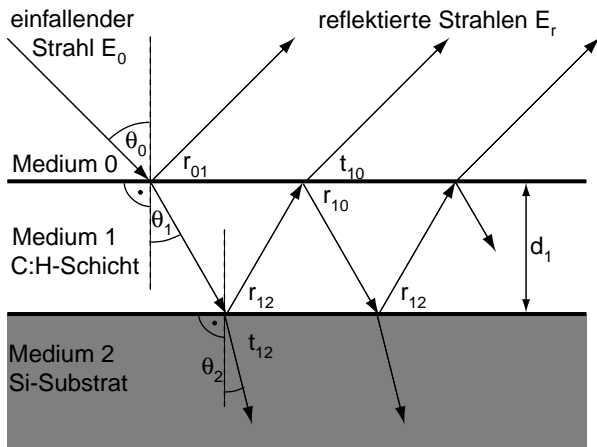


Abbildung C.1: Reflexion an einem einfachen Schichtsystem, bestehend aus einer dünnen C:H-Schicht und dem Siliziumsubstrat, von dessen Unterseite wegen seiner Dicke kein kohärenter Wellenzug reflektiert wird.

[FRIEDL 1994]. Für den Reflexionskoeffizienten des Systems erhält man in diesem Fall

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

mit

$$a = \exp(-2i\beta_{\text{Phase}}), \quad \text{wobei} \quad \beta_{\text{Phase}} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \hat{n}_1 d_1 \cos \theta_1 \quad (\text{C.4})$$

die Phasenverschiebung der reflektierten Teilstrahlen im Medium 1 berücksichtigt. Aus der geometrischen Reihe in Gleichung C.3 erhält man mit

$$\sum_{r=1}^{\infty} q^r = \frac{1}{1-q} \quad \text{und} \quad t_{01}t_{10} + r_{01}r_{10} = 1$$

den für beide Polarisationsrichtungen gültigen Ausdruck:

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

Zum Studium der Haftwahrscheinlichkeit von Methyl-Radikalen wurde ein Schichtsystem verwendet, bei dem zwischen dem aufwachsenden a-C:H-Film und dem Silizium-Substrat eine weitere a-C:H-Schicht mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften als die zu untersuchende Schicht als Interface aufgebracht war. In diesem Fall muß die Berechnung der Reflexionskoeffizienten für jede zusätzliche Schicht aufbauend auf den Gleichungen für das einfache Schichtmodell rekursiv erfolgen [HECHT 1987].

Literaturverzeichnis

- [ALFONSO und ULLOA 1993] D.R. ALFONSO und S. ULLOA. *Molecular-dynamics simulations of methyl-radical deposition on diamond (100) surfaces*. Phys. Rev. B, 48(16), 12235 (1993).
- [AMERIKAS et al. 1993] R. AMERIKAS, D. JAMIESON und S. DOOLEY. *Absolute cross section for hydrogen forward scattering*. Nucl. Instr. and Meth. B, 77, 110 (1993).
- [ANDREW et al. 1999] P. ANDREW, D. BRENNAN, J. COAD, J. EHRENBERG, M. GADEBERG, A. GIBSON, M. GROTH, J. HOW, O. JARVIS, H. JENSEN, R. LÄSSER, F. MARCUS, R. MONK, P. MORGAN, J. ORCHARD, A. PEACOCK, R. PEARCE, M. PICK, A. ROSSI, B. SCHUNKE, M. STAMP, M. VON HELLERMANN, D. HILLIS und J. HORGAN. *Tritium recycling and retention in JET*. J. Nucl. Mater., 266-269, 153 (1999).
- [ANNEN et al. 1998] A. ANNEN, M. SASS, R. BECKMANN, A. VON KEUDELL und W. JACOB. *Structure of plasma-deposited amorphous hydrogenated boron-carbon thin films*. Thin Solid Films, 312, 147 (1998).
- [ANTON et al. 1996] M. ANTON, H. WEISEN, M. DUTCH, W. VON DER LINDEN, F. BUHLMANN, R. CHAVAN, B. MARLETAZ und P. PARIS. *X-ray tomography on the TCV tokamak*. Plasm. Phys. Control. Fusion, 38, 1849 (1996).
- [ASPNES und STUDNA 1975] D.E. ASPNES und A. STUDNA. *High precision scanning ellipsometer*. Appl. Opt., 14, 220 (1975).
- [AZZAM und BAHARA 1988] R. AZZAM und N. BAHARA. *Ellipsometry and polarized Light*. North Holland Publ., Amsterdam (1988).
- [BAGLIN et al. 1992] J.E.E. BAGLIN, A. J. KELLOCK, M. CROCKETT und A. SHIH. *Measurement of (p,p) elastic cross section for C, O and Si in the energy range 1.0 - 3.5 MeV*. Nucl. Instr. and Meth. B, 64, 469 (1992).
- [BAIOCCHI et al. 1984] F.A. BAIOCCHI, R. WETZEL und R. FREUND. *Electron-impact ionization and dissociative ionization of the CD₃ and CD₂ free radicals*. Phys. Rev. Lett., 53(8), 771 (1984).
- [BARIN 1995] I. BARIN. *Thermochemical data of pure substances Vol.1*. VCH-Verlag, Weinheim (1995).
- [BEIJERINCK und VERSTER 1975] H.C.W. BEIJERINCK und N. VERSTER. *Velocity distribution and angular distribution of molecular beams from multichannel arrays*. J. Appl. Phys., 46(5), 2083 (1975).
- [BICKELHAUPT et al. 1996] F.M. BICKELHAUPT, T. ZIEGLER und P. R. SCHLEYER. *CH₃ is planar due to steric repulsion. Theoretical study of MH₃ and MH₃Cl (M = C, Si, Ge, Sn)*. Organometallics, 15, 1477 (1996).

- [BISCHLER 1992] U. BISCHLER. *Wasserstoff auf Übergangsmetallen: Adsorption, Rekonstruktion und Koadsorption mit Kohlenmonoxid*. Dissertation, Universität Bayreuth (1992).
- [BISCHLER und BERTEL 1993] U. BISCHLER und E. BERTEL. *Simple source of atomic hydrogen for ultrahigh vacuum applications*. J. Vac. Sci. Technol. A, 11(2), 458 (1993).
- [BOH et al. 1997] J. BOH, G. EILMSTEINER, K. RENDULIC und A. WINKLER. *Adsorption and abstraction of atomic hydrogen (deuterium) on Al(100)*. Surf. Sci., 395, 98 (1997).
- [BONDARENKO und PAVLOTSKAYA 1997] V.P. BONDARENKO und E. PAVLOTSKAYA. *Hydrogen containing chemically active gas medium for controlling carbon content of tungsten-based alloys*. Int. J. Hydrogen Energy, 22(2), 205 (1997).
- [BORNSCHEUER et al. 1993] K.H. BORNSCHEUER, S. LUCAS, W. CHOYKE, W. PARTLOW und J. YATES. *Reflector atomic hydrogen source: A method for producing pure atomic hydrogen in ultrahigh vacuum*. J. Vac. Sci. Technol. A, 11(5), 2822 (1993).
- [BOU et al. 1992] P. BOU, C. BOETTNER und L. VANDENBULCKE. *Kinetics of chemical reactions in hydrocarbon-hydrogen plasmas for diamond deposition*. Jpn. J. Appl. Phys., 31(9A), 2931 (1992).
- [BOUTARD et al. 1989] D. BOUTARD, W. MÖLLER und B. SCHERZER. *Ion induced depletion of hydrogen from a soft carbonized layer*. J. Appl. Phys., 65, 3833 (1989).
- [BOUTARD et al. 1988] D. BOUTARD, B. SCHERZER und W. MÖLLER. *Influence of C-H bonds on the stopping power of hard and soft carbonized layers*. Phys. Rev. B, 38, 2988 (1988).
- [BRENNER 1969] D. BRENNER. *Regulation of atomic hydrogen flow with a platinum wire detector*. Rev. Sci. Instrum., 40(9), 1234 (1969).
- [CAMPBELL und VALONE 1985] C.T. CAMPBELL und S. VALONE. *Design considerations for simple gas dosers in surface science applications*. J. Vac. Sci. Technol. A, 3(2), 408 (1985).
- [CELIJ und BUTLER 1991] F.G. CELIJ und J. BUTLER. *Diamond vapor deposition*. Ann. Rev. Phys. Chem., 42, 643 (1991).
- [CLAUSING 1930] P. CLAUSING. *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*. Zeitschr. f. Phys., 66, 471 (1930).
- [CLAUSING 1932] P. CLAUSING. *Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge*. Ann. d. Phys., 12, 961 (1932).
- [COLLINS 1989] R.W. COLLINS. *Real time ellipsometry characterization and process monitoring for amorphous carbon deposition*. Mat. Sci. Form, 52&53, 341 (1989).
- [CORNU und MASSOT 1979] A. CORNU und R. MASSOT. *Compilation of Mass Spectral Data*. Heyden London (1979).
- [COX 1946] R.T. COX. *Probability, frequency and reasonable expectation*. Am. J. Phys., 14, 1-13 (1946).
- [DAGEL et al. 1996] D.J. DAGEL, C. MALLOURIS und J. DOYLE. *Radical and film growth kinetics in methane radio-frequency glow discharges*. J. Appl. Phys., 79(11), 8735 (1996).
- [DAWKASKI et al. 1996] E.J. DAWKASKI, D. SRIVASTAVA und B. GARRISON. *Growth of diamond films on a diamond {001}(2×1) surface by time dependent Monte Carlo simulations*. J. Chem. Phys., 104, 5997 (1996).

- [DAYTON 1958] B.B. DAYTON. *Strömungsbilder von Gasen am Ein- und Ausgang zylindrischer Rohre*. Vakuu-Technik, 7(1), 7 (1958).
- [DOSE et al. 1999] V. DOSE, P. PECHER und R. PREUSS. *Formulae for cross sections and rate coefficients for partial electron impact ionization of CH₄ and H₂*. submitted to J. Phys. Chem. Ref. Data (1999).
- [DUSHMAN 1962] S. DUSHMAN. *Scientific foundations of vacuum technique*. John Wiley & Sons, New York, 2 Aufl. (1962).
- [EIBL et al. 1998] C. EIBL, G. LACKNER und A. WINKLER. *Quantitative characterization of a highly effective atomic hydrogen doser*. J. Vac. Sci. Technol. A, 16(5), 2979 (1998).
- [EISENSTADT 1965] M.M. EISENSTADT. *Beam source for molecular and atomic hydrogen*. Rev. Sci. Instr., 36, 1878 (1965).
- [ELTENTON 1947] G.C. ELTENTON. *The study of Reaction Intermediates by means of a Mass Spectrometer*. J. Chem. Phys., 15(7), 455 (1947).
- [FEDERICI et al. 1999] G. FEDERICI et al. *Tritium inventory in the ITER PFC's: Predictions, uncertainties, R&D status and priority needs*. Fusion Engin. Design, 39, 445 (1999).
- [FLUENDY et al. 1966] M.A.D. FLUENDY, R. MARTIN, E. MUSCHLITZ und D. HERSCHBACH. *Hydrogen atom scattering: Velocity dependence of total cross section for scattering from rare gases, hydrogen and hydrocarbons*. J. Chem. Phys., 46(6), 2172 (1966).
- [FOORD et al. 1998] J.S. FOORD, K. LOH und R. JACKMAN. *Surface studies of the reactivity of methyl, acetylene and atomic hydrogen at CVD diamond surfaces*. Surf. Sci., 399, 1 (1998).
- [FORST 1965] W. FORST. *The thermal decomposition of azomethane: II*. Can. J. Chem., 44, 2349 (1965).
- [FORST und RICE 1963] W. FORST und O. RICE. *The thermal decomposition of azomethane: I*. Can. J. Chem., 41, 562 (1963).
- [FRIEDL 1994] A. FRIEDL. *Aufbau eines in-situ-IR-Spektroellipsometers zur Charakterisierung plasmadeponierter C:H-Schichten*. Dissertation, TU München (1994).
- [GELMAN et al. 1995] A. GELMAN, J. CARLIN, H. STERN und D. RUBIN. *Bayesian Data Analysis*. Chapman & Hall, London (1995).
- [GILKS et al. 1996] , Hrsg. W.R. GILKS, S. RICHARDSON und D. SPIEGELHALTER. *Markov Chain Monte Carlo in Practice*. Chapman and Hall, London (1996).
- [GIORDEMAINE und WANG 1959] J.A. GIORDEMAINE und T. WANG. *Molecular beam formation by long parallel tubes*. J. Appl. Phys., 31(3), 463 (1959).
- [GOTTWALD 1973] B.A. GOTTWALD. *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung I*. Vakuu-Technik, 22(4), 106 (1973).
- [HANES 1960] G.R. HANES. *Multiple tube collimator for gas beams*. J. Appl. Phys., 31, 2171 (1960).
- [HARRIS 1990] S.J. HARRIS. *Mechanism for diamond growth from methyl radicals*. Appl. Phys. Lett., 56, 2298 (1990).
- [HARRIS und MARTIN 1990] S.J. HARRIS und L. R. MARTIN. *Methyl versus acetylene as diamond growth species*. J. Mat. Res., 5(11), 2313 (1990).

- [HARRIS und WEINER 1990] S.J. HARRIS und A. WEINER. *Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth*. J. Appl. Phys., 67(10), 6520 (1990).
- [HARVEY und FEHRENBACH 1983] K.C. HARVEY und C. FEHRENBACH. *Semiconductor detector for the selective detection of atomic hydrogen*. Rev. Sci. Instrum., 54(9), 1117 (1983).
- [HECHT 1987] E. HECHT. *Optics*. Addison-Wesley, New York (1987).
- [HERZBERG 1966] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand Reinhold Company, New York (1966).
- [HEYDTMANN und BOGLU 1992] H. HEYDTMANN und D. BOGLU. *Development of a methyl radical source for use in reaction dynamics studies*. Chem. Phys., 168, 293 (1992).
- [HOERZ und LINDENMAIER 1974] G. HOERZ und K. LINDENMAIER. *The kinetics and mechanisms of the absorption of carbon by niobium and tantalum in a methane or acetylene stream*. J. Less-Comm. Met., 35, 85 (1974).
- [HOPF et al. 1999] C. HOPF, K. LETOURNEUR, W. JACOB, T. SCHWARZ-SELINGER und A. VON KEUDELL. *Surface loss probabilities of the dominant neutral precursor for film growth in methane and acetylene discharges*. Appl. Phys. Lett., 74(25), 3800 (1999).
- [HORN et al. 1999] A. HORN, T. KAMMLER und M. KAPPEL. *Vorrichtung zur Erzeugung von Radikalen und / oder Reaktionsprodukten*. Patent Universität Bayreuth: Patent-Nr: DE 19757851 C1 (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).
- [HSU und TUNG 1992] W.L. HSU und D. TUNG. *Application of molecular beam mass spectrometry to chemical vapor deposition studies*. Rev. Sci. Instrum., 63(9), 4138 (1992).
- [JACOB 1998] W. JACOB. *Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films*. Thin Solid Films, 326, 1 (1998).
- [JACOB und MÖLLER 1993] W. JACOB und W. MÖLLER. *On the structure of thin hydrocarbon films*. Appl. Phys. Lett., 68(13), 1771 (1993).
- [JAYNES 1983] E.T. JAYNES. *Papers on probability, statistics and statistical physics*. R. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983).
- [JEHN 1976] H. JEHN. *Wolfram und Wasserstoff*. In: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*. Springer-Verlag, Berlin, 8. neub. Aufl. (1976).
- [JONES et al. 1969] R.H. JONES, D. OLANDER und V. KRUGER. *Molecular beam sources fabricated from multichannel arrays. I. Angular distribution and peaking factors*. J. Appl. Phys., 40, 4641 (1969).
- [KAE-NUNE et al. 1995] P. KAE-NUNE, J. PERRIN, J. GUILLON und J. JOLLY. *Mass spectrometry detection of radicals in SiH₄-CH₄-H₂ glow discharge plasmas*. Plasma Sources Sci. Technol., 4, 250 (1995).
- [KAE-NUNE et al. 1996] P. KAE-NUNE, J. PERRIN, J. JOLLY und J. GUILLON. *Surface recombination probabilities of H on stainless steel, a-Si:H and oxidized silicon determined by threshold ionization mass spectrometry in H₂ RF discharges*. Surf. Sci., 360, L 495 (1996).

- [KAMMLER et al. 1998] T. KAMMLER, S. WEHNER und J. KUPPERS. *The role of sticking and re-action probabilities in hot-atom mediated abstraction reactions of D on metal surfaces by gaseous H atoms*. J. Chem. Phys., 109(10), 4071 (1998).
- [KAY und COLTRIN 1988] B.D. KAY und M. COLTRIN. *Quantum Tunneling and the activated chemisorption of methane on tungsten*. Surf. Sci., 198, L 375 (1988).
- [VON KEUDELL 1995] A. KEUDELL VON. *Wachstumsmechanismen bei der plasmagestützten Abscheidung von Kohlenwasserstoffschichten, eine in situ Ellipsometriestudie*. Dissertation, Universität Bayreuth (1995).
- [VON KEUDELL 1996] A. KEUDELL VON. Private Mitteilung (1996).
- [VON KEUDELL et al. 1999] A. KEUDELL VON, 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(10), 1451 (1999).
- [VON KEUDELL und JACOB 1996] A. KEUDELL VON und W. JACOB. *Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ-ellipsometry*. J. Appl. Phys., 79(2), 1092 (1996).
- [VON KEUDELL et al. 1993] A. KEUDELL VON, W. MÖLLER und R. HYTRY. *Deposition of dense hydrocarbon films from a non biased microwave plasma*. Appl. Phys. Lett., 62(9), 937 (1993).
- [VON KEUDELL et al. 2000] A. KEUDELL VON, T. SCHWARZ-SELINGER 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(6), 676 (2000).
- [KOHN et al. 1992] D.W. KOHN, H. CLAUBERG und P. CHEN. *Flash pyrolysis nozzle for generation of radicals in a supersonic jet expansion*. Rev. Sci. Instrum., 63(8), 4003 (1992).
- [KOJIMA et al. 1989] H. KOJIMA, H. TOYODA und H. SUGAI. *Observation of CH₂ radical and comparison with CH₃ radical in a rf methane discharge*. Appl. Phys. Lett., 55(13), 1292 (1989).
- [KÜPPERS 1995] J. KÜPPERS. *The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material*. Surf. Sci. Rep., 22, 249 (1995).
- [LAMB und RETHERFORD 1950] W.E. LAMB und R. RETHERFORD. *Fine structure of the hydrogen atom. Part I*. Phys. Rev., 79, 549 (1950).
- [LAMB und RETHERFORD 1951] W.E. LAMB und R. RETHERFORD. *Fine structure of the hydrogen atom. Part II*. Phys. Rev., 81, 222 (1951).
- [LANDKAMMER 1999] B. LANDKAMMER. *Untersuchung der Erosion von Kohlenwasserstoffschichten in Sauerstoff-Gasentladungen*. Dissertation, Universität Bayreuth (1999).
- [LANGMUIR 1914] I. LANGMUIR. *The dissociation of hydrogen into atoms I.: Experimental*. J. Amer. Chem. Soc., 36, 1708 (1914).
- [LOH und CAPELLI 1997] M.H. LOH und M. CAPELLI. *CH₃ detection in a low-density supersonic arcjet plasma during diamond synthesis*. Appl. Phys. Lett., 70(8), 1052 (1997).
- [LUTHIN und LINSMEIER 2000] J. LUTHIN und C. LINSMEIER. *Carbon films and carbide formation on tungsten*. Surface Science, 454-456, 78 (2000).
- [MAEDA et al. 1995] K. MAEDA, A. KUROE und I. UMEZU. *Mechanism of surface reaction in the deposition process of a-Si:H by rf glow discharge*. Phys. Rev. B, 51(16), 10635 (1995).

- [MARUYAMA et al. 1999] K. MARUYAMA, W. JACOB und J. ROTH. *Erosion behavior of soft, amorphous deuterated carbon films by heat treatment in air and under vacuum*. J. Nucl. Mat., 264, 66 (1999).
- [MC FADDEN et al. 1969] D.L. MC FADDEN, E. MC CULLOUGH, F. KALOS, W. GENTRY und J. ROSS. *Molecular beam study of polyatomic free radical reactions. CH_3+Cl_2 and Br_2* . Rev. Sci. Instrum., 40(6), 804 (1969).
- [MC LAFFERTY 1963] , Hrsg. MC LAFFERTY. *Mass Spectrometry of Organic Ions*. Academic Press, London (1963).
- [METROPOLIS et al. 1953] N. METROPOLIS, A.W. 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 et al. 1995] W. MÖLLER, W. FUKAREK, K. LANGE, A. VON KEUDELL und W. JACOB. *Mechanisms of the deposition of hydrogenated carbon films*. Jpn. J. Appl. Phys., 34(4B), 2163 (1995).
- [MURPHY 1989] D.M. MURPHY. *Wall collisions, angular flux, and pumping requirements in molecular flow through tubes and microchannel arrays*. J. Vac. Sci. Technol. A, 7(5), 3075 (1989).
- [NAKANO et al. 1991] T. NAKANO, H. TOYODA und H. SUGAI. *Electron-impact dissociation of methane into CH_3 and CH_2 radicals. II. Absolute cross sections*. Jpn. J. Appl. Phys., 30(11A), 2912 (1991).
- [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).
- [OLANDER 1969] D.R. OLANDER. *Molecular beam sources fabricated from Multichannel arrays. II. Effect of source size and alignment*. J. Appl. Phys., 40(11), 4650 (1969).
- [OLANDER und KRUGER 1970] D.R. OLANDER und V. KRUGER. *Molecular beam sources fabricated from Multichannel arrays. III. The exit density problem*. J. Appl. Phys., 41(7), 2771 (1970).
- [PECHER und JACOB 1998] P. PECHER und W. JACOB. *Determination of the absolute CH_3 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. SMUDDE und P. STAIR. *A methyl free radical source for use in surface studies*. Rev. Sci. Instr., 63(8), 3930 (1992).
- [PERRIN et al. 1998] J. PERRIN, M. SHIRATANI, P. KAE-NUNE, H. VIDELOT, J. JOLLY und J. GUILLON. *Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH_3 , Si_2H_5 , CH_3 , and C_2H_5 during deposition of α -Si:H and α -C:H from H_2 , SiH_4 , and CH_4 discharges*. J. Vac. Sci. Technol. A, 16(1), 278 (1998).
- [PRESS et al. 1992] W. PRESS, S. TEUKOLSKY, W. VETTERLING und B. FLANNERY. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [REMMLER et al. 1985] M. REMMLER, B. ONDRUSCHKA und G. ZIMMERMANN. *Eine einstufige Synthese von Azomethan*. J. f. prakt. Chem., 327, 868 (1985).
- [ROSENSTOCK et al. 1977] H.M. ROSENSTOCK, K. DRAXL, B. STEINER und J. HERRON. *Energetics of gaseous ions*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 6 (1977).

- [ROUSSEAU et al. 1994] A. ROUSSEAU, L. TOMASINI, G. GOUSSET, C. BOISSE-LAPORTE und P. LEPRINCE. *Pulsed microwave discharge: a very efficient H atom source*. J. Phys. D: Appl. Phys., 27, 2439 (1994).
- [RUANAIDH und FITZGERALD 1996] J.J.K. O RUANAIDH und W. FITZGERALD. *Numerical Bayesian Methods Applied to Signal Processing*. Springer Verlag, New York (1996).
- [SAKURAI et al. 1977] T. SAKURAI, M. CARDILLO und H. HAGSTRUM. *Kinetics of the generation of atomic hydrogen and its adsorption on Si(100)*. J. Vac. Sci. Technol., 14(1), 397 (1977).
- [SCHÜHLER und OELHAFEN 1996] N. SCHÜHLER und P. OELHAFEN. *Ion beam deposition of a-C:H on niobium and tungsten: in situ investigations using photoelectron spectroscopy*. Surf. Sci., 365, 817 (1996).
- [SCHWARZ-SELINGER 1996] T. SCHWARZ-SELINGER. *Einfluß der Quellgase auf die plasmagestützte Deposition von Kohlenwasserstoffschichten*. Diplomarbeit, TU München (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(7), 3988 (1999).
- [SHAH et al. 1987] M.B. SHAH, D. ELLIOT und H. GILBODY. *Pulsed crossed-beam study of the ionization of atomic hydrogen by electron impact*. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20, 3501 (1987).
- [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 CH₃ in CH₄ rf discharge studied by time-resolved threshold ionization mass spectrometry*. Jpn. J. Appl. Phys., 36(7B), 4752 (1997).
- [SINGH et al. 2000] H. SINGH, J. COBURN und D. GRAVES. *Appearance potential mass spectrometry: Discrimination of dissociative ionization products*. J. Vac. Sci. Technol. A, 18(2), 299 (2000).
- [SIVIA 1996] D.S. SIVIA. *Data Analysis: A Bayesian Tutorial*. Oxford University Press (1996).
- [SLEVIN und STIRLING 1981] J. SLEVIN und W. STIRLING. *Radio frequency atomic hydrogen beam source*. Rev. Sci. Instrum., 52, 1780 (1981).
- [SMITH und FITE 1962] J.N. SMITH und W. FITE. *Reflection and dissociation of H₂ on tungsten*. J. Chem. Phys., 37(4), 898 (1962).
- [SOMMER und SMITH 1990] M. SOMMER und F. SMITH. *Activity of tungsten and rhenium filaments in CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ mixtures: Importance for diamond CVD*. J. Mater. Res., 5(11), 2433 (1990).
- [STENHAGEN et al. 1974] E. STENHAGEN, S. ABRAHAMSSON und F. MC LAFFERTY. *Registry of Mass Spectral Data*. John Wiley & Sons, New York (1974).
- [SUGAI et al. 1990] H. SUGAI, H. KOJIMA, A. ISHIDA und H. TOYODA. *Spatial distribution of CH₃ and CH₂ radicals in a methane rf discharge*. Appl. Phys. Lett., 56(26), 2616 (1990).
- [SUGAYA und KAWABE 1991] T. SUGAYA und M. KAWABE. *Low-temperature cleaning of GaAs substrate by atomic hydrogen*. Jpn. J. Appl. Phys., 30(3A) (1991).

- [TARNOVSKY et al. 1996] V. TARNOVSKY, A. LEVIN, H. DEUTSCH und K. BECKER. *Electron impact ionization of CD_x ($x=1-4$)*. J. Phys. B, 29, 139 (1996).
- [TINGWALDT und KUNZ 1967] C. TINGWALDT und H. KUNZ. *Optische Temperaturmessung (Pyrometrie)*. In: *Landolt-Börnstein*, Hrsg. LANDOLT und BÖRNSTEIN, Bd. IV, Kap. 4 Wärmetechnik. Springer-Verlag, Berlin, 6. Aufl. (1967).
- [TOYODA et al. 1989] H. TOYODA, H. KOJIMA und H. SUGAI. *Mass spectroscopic investigation of the CH_3 radicals in a methane rf discharge*. Appl. Phys. Lett., 54(16), 1507 (1989).
- [TSCHERSICH 2000] K.G. TSCHERSICH. *Flux density of a beam of atomic hydrogen emitted from a hot capillary*. J. Appl. Phys., 87(5), 2565 (2000).
- [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(8), 4065 (1998).
- [VIETZKE et al. 1987] E. VIETZKE, K. FLASKAMP, V. PHILIPPS, G. ESSER, P. WIENHOLD und J. WINTER. *Chemical erosion of amorphous hydrogenated carbon films by atomic and energetic hydrogen*. J. Nuc. Mat., 145, 443 (1987).
- [VIETZKE et al. 1999] E. VIETZKE, M. WADA und M. HENNES. *Reflection and adsorption of deuterium atoms and molecules on graphite*. J. Nuc. Mat., 266, 324 (1999).
- [VITURRO und WEISER 1986] R.E. VITURRO und K. WEISER. *Some Properties of hydrogenated amorphous silicon produced by direct reaction of silicon and hydrogen atoms*. Philos. Mag. B, 53(2), 93 (1986).
- [WALRAVEN und SILVERA 1982] J.T.M. WALRAVEN und I. SILVERA. *Helium-temperature beam source of atomic hydrogen*. Rev. Sci. Instrum., 53(8), 1167 (1982).
- [WANG et al. 1988] D.P. WANG, L. LEE und S. SRIVASTAVA. *Electron-impact ionization of CH_3 in 10-22 eV*. Chem. Phys. Lett., 152(6), 513 (1988).
- [WINTER 1987] J. WINTER. *Carbonization in Tokamaks*. J. Nucl. Mater, 145-147, 131 (1987).
- [WINTERS 1975a] H.F. WINTERS. *The activated, dissociative chemisorption of methane on tungsten*. J. Chem. Phys., 62(6), 2454 (1975a).
- [WINTERS 1975b] H.F. WINTERS. *Dissociation of methane by electron impact*. J. Chem. Phys., 63(8), 3462 (1975b).
- [WINTERS 1976] H.F. WINTERS. *The kinetic isotope effect in the dissociative chemisorption of methane*. J. Chem. Phys., 64(9), 3495 (1976).
- [WINTERS et al. 1994] H.F. WINTERS, H. SEKI, R. RYE und M. COLTRIN. *Interaction of hydrogen, methane, ethylene, and cyclopentane with hot tungsten: Implications for the growth of diamond films*. J. App. Phys., 76, 1228 (1994).
- [WOOD und WISE 1958] B.J. WOOD und H. WISE. *Diffusion and heterogeneous reaction. II. Catalytic activity of solids for hydrogen-atom recombination*. J. Chem. Phys., 29(6), 1416 (1958).
- [YATES und MADEY 1971] J.T. YATES und T. MADEY. *The adsorption of methane by tungsten*. Surf. Sci., 28, 437 (1971).
- [ZUGENMAIER 1965] P. ZUGENMAIER. *Zur Theorie der Molekularstrahlerzeugung mit Hilfe zylindrischer Rohre*. Zeitschr. angew. Phys., 20(3), 184 (1965).
- [ZYL und GEALY 1986] B. VAN ZYL und M. GEALY. *New molecular-dissociation furnace for H and O atom sources*. Rev. Sci. Instrum., 57(3), 359 (1986).

Veröffentlichungen und Vorträge

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

- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *A novel method for absolute quantification of the flux and angular distribution of a radical source for atomic hydrogen*, J. Vac. Sci. & Technol. A. 18 (3), 995 (2000)
- T. SCHWARZ-SELINGER, V. DOSE, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Quantification of a radical beam source for methyl radicals*, submitted to J. Vac. Sci. & Technol. A.
- 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*, Appl. Phys. Lett. 76 (6), 676 2000.
- A. VON KEUDELL, T. SCHWARZ-SELINGER, W. JACOB, *Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films*, submitted to Phys. Rev. B.
- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties*, J. Appl. Phys. 86 (7), 3988 (1999).
- C. HOPF, K. LETOURNEUR, W. JACOB, T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, *Surface loss probabilities of the dominant neutral precursors for film growth in methane and acetylene discharges*, Appl. Phys. Lett. 74, 3800 (1999).
- A. VON KEUDELL, C. HOPF, T. SCHWARZ-SELINGER, 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*, Nucl. Fusion 39 (10), 1451 (1999).
- C. HOPF, T. SCHWARZ-SELINGER, W. JACOB, A. VON KEUDELL, *Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces* J. Appl. Phys. 87 (6), 2719 (2000).

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten folgende Vorträge und Konferenzbeiträge:

- T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER, CH. HOPF, W. JACOB, A. VON KEUDELL, *Auf der Suche nach den mikroskopischen Wachstumsmechanismen von amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten: Direkter Nachweis des Synergismus zwischen atomarem Wasserstoff und Methyl-Radikalen*, Seminar Plasma-Wand-Wechselwirkung Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 11.07.2000.
- T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER, W. JACOB, A. VON KEUDELL, *Radical beam experiments to identify fundamental steps in the growth process of amorphous hydrogenated carbon thin films*, TRANSDIAM2, Amiens 2000, invited talk.
- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Quantitative characterization of a particle beam source for atomic hydrogen and hydrocarbon radicals for thin film growth studies*, 46. Symposium AVS, Seattle (USA) 1999, TF-MoM5.
- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Wer ist der Täter - Auf der Suche nach dem Wachstumsprecursor in Beschichtungsplasmen*, Seminar IPF Stuttgart / IPP Garching, 29.11.99.
- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Bestimmung des Haftkoeffizienten von Methyl-Radikalen auf α -C:H-Schichten*, Seminar AG Prof. Küppers, Universität Bayreuth, 2.12.99.

- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Eine neue Methode zur Absolutquantifizierung des Flusses und der Winkelverteilung einer Quelle für atomaren Wasserstoff*, DPG Frühjahrstagung Regensburg 2000, O 21.8.
- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Direkter Nachweis der synergistischen Wechselwirkung zwischen atomarem Wasserstoff und Methyl-Radikalen beim Wachstum amorpher, wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten*, DPG Frühjahrstagung Regensburg 2000, DS 23.5.
- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Einfluss der Quellgase auf die Eigenschaften von a-C:H-Schichten*, DPG Frühjahrstagung Münster 1997, DS. 15.4.

Posterbeiträge:

- T. SCHWARZ-SELINGER, M. MEIER, W. JACOB, A. VON KEUDELL, *Direct Observation of the synergistic growth mechanism between methyl radicals and atomic hydrogen during growth of amorphous hydrogenated carbon films*, 14th Conference on Plasma Surface Interaction, Rosenheim 2000, P-2.19.
- T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *IR-Spektroskopie: eine einfache Methode zur Charakterisierung von a-C:H-Schichten*, 9. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie Stuttgart 1999.

Danksagung

Als ich am Anfang meines Doktoranden-Daseins stand, hätte ich nicht sagen können, wieviel Menschen zum Gelingen dieser Arbeit beitragen würden. Jetzt am Ende ist mir das ganze „Ausmaß“ bewußt. Deshalb sei mir eine etwas ausführlichere Danksagung gestattet – außer Konkurrenz natürlich, sie zählt ja nicht mehr zum vorgegebenen Seitenmaß.

Herrn Prof. Dose möchte ich zunächst danken für das damalige Angebot, diese Promotionsarbeit in seinem Bereich „Oberflächenphysik“ am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik durchzuführen. Ich bedanke mich bei ihm vor allem für die Tatsache, daß sich seine anfängliche Peitsche im Laufe der Zeit in ein Zuckerbrot verwandelt hatte, und nicht zuletzt für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Nicht nur für die fachliche, sondern auch für die psychologische Betreuung danke ich Dr. Achim von Keudell. Für ihn gilt kein Jammern und Verzagen, wo er auftaucht, lösen sich Zweifel in Luft auf. Nach dem ein oder anderen geistigen Kahlschlag ließen sein Ideenreichtum und Optimismus wieder physikalisches Grün sprießen. So manche Überraschung erwartete mich am Morgen, wenn Heinzelmännchen Achim über Nacht wieder eine neue Auswerte-Software gebastelt hatte oder sich spionagemäßig in die Steuerleitung des ex-situ-Ellipsometers eingeklinkt und dessen Dialog mit dem Meßrechner dechiffriert hatte. Bewundernswert! Hervorheben möchte ich auch, daß Du mir den Weg geebnet hast, als kleiner Doktorand auf einer großen internationalen Tagung in den USA meine Arbeit vorzustellen.

Als Leiter der Arbeitsgruppe „Plasmatechnologie“ hielt Dr. Wolfgang Jacob stets die Fäden in der Hand. Kleinste Unkorrektheiten fanden bei ihm kein Erbarmen, von seinem Spürsinn für Schönheitsfehler durfte ich ebenso profitieren wie von seinem Organisationstalent. Seine Diskussionsfreude war viele Male von anregender Wirkung. Danke auch, Wolfgang, für Deine stets aufmunternde Art („Bayes Dich durch!“)

Matthias Meier wünsche ich viel Glück und Erfolg bei der Weiterführung meiner Arbeit, vor allem ein glückliches Händchen beim Wickeln der Filamente und bei allen anderen Nöten im Umgang mit meiner Quelle!

Christian Hopf beneide ich um seine Gelassenheit, die er auch trotz nervender Fragen meinerseits („DUUUuuuu??“) an den Tag legte. Wie kann jemand nur so ausgeglichen sein?! Ohne ihn hätte ich meine Arbeit mit „Word“ geschrieben und würde vermutlich heute noch mit dem Formel-Editor kämpfen. Christians Hilfsbereitschaft kannte keine Grenzen. In kurzer Zeit brachte er mir bei, diese Arbeit mit \LaTeX zu verfassen, ganz geduldig bis in die Feinheiten der Ligaturen und der Frakturschrift. Riesigen Dank!

Gedankt sei auch Dr. Bernhard Landkammer für seinen unermüdlichen Einsatz im Kampf gegen Soft- und Hardwareprobleme jeglicher Art, auch wenn dann im Eifer des Gefechts erst recht so manche Verwirrung entstand. Von seiner Vorliebe für computer-optimierte Arbeitserleichterungen zehrt trotz seines Weggangs die Arbeitsgruppe weiterhin: Ärger im System? Die Landkammer-CD hilft sofort!

Wie langweilig wäre es doch gewesen, wenn Frau Dr. Semyra Vasquez-Borucki nicht für brasilianischen Wind gesorgt hätte! Sollte es mich jemals nach Brasilien verschlagen, verfüge ich über den nötigen Wortschatz: „bobo“ („Depperl“), „macaco“ (Affe),... Danke, sagt Dir Dein „Lieblingsfeind“!

Ein Dank auch an Dr. Peter Pecher für so manch aufschlußreiche Diskussion. Ich hab' Dir, Peter, inzwischen auch verziehen, daß man den Kran-Hauptschalter mit dem Notauschalter verwechseln kann – es hat meine letzte Experimentierphase ja *nur* um einige Tage verlängert. Übrigens: Das Schild am „Majestix“ mit der Aufschrift „Wer etwas berührt, wird erschossen!“ hatte ich nicht nur wegen Dir aufgestellt.

Eine Bereicherung für die gesamte Arbeitsgruppe ist Bernhard Plöckl – nicht nur wegen seiner fachlichen Kompetenz. Er ist ein feiner Kamerad, und die Zusammenarbeit mit ihm hat mir immer richtig Spaß gemacht.

Als ahnungsloser, unbedarfter Doktorand hätte ich ja nicht vermutet, daß ich innerhalb von drei Jahren viermal mit meinem Schreibtisch umziehen durfte, bis ich bei Christian Hopf endlich ein „Zuhause“ gefunden hatte. An dieser Stelle ein Dankeschön an ihn und die anderen „ZimmergenossInnen“ Bernhard Landkammer, Achim von Keudell und Sabine Bassen, die mein Chaos (ständig klingelndes Telefon und Lebkuchenkrümmel zwischen wüstem Zettelverhau!) ertrugen!

A propos Umzug: „Danke“ auch an die Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Roth für die nötige Ausquartierung meines gesamten Experiments. Mit ihrem neuen Beschleuniger schaffte sie es, meine Arbeit um sechs Wochen zu verlangsamen.

Nicht nur wegen dieser Umzüge, sondern wegen vielerlei Wichtigkeiten bekam ich es im Laufe der drei Jahre fast mit der gesamten Oberflächenphysik zu tun. An dieser Stelle ein Dankeschön in die große Runde! Jedoch möchte ich es hier nicht versäumen, drei Helfer und ihre Verdienste besonders zu würdigen.

Gäbe es ihn, den Orden für außerordentliche Selbstlosigkeit, Dr. Christian Linsmeier hätte ihn verdient. Wer opfert schon gerne und freiwillig sein eigenes Erbgut für die Zwecke anderer Leute? Als es darum ging, mit Dimethylsulfat zu hantieren, um den Azomethan-Kupferchlorid-Komplex herzustellen, schlug Christian alle Warnungen des Herrn P. in den

Wind (Zitat: „Ein Chromosom reicht!“) und half mir bei der Synthese. Ohne ihn wär' so manches Ergebnis dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Udo von Toussaint danke ich für die geduldige Beantwortung all der kleinen Programmier- und Bayesfragen zwischendurch, die meinen Programmieralltag überaus erleichterten.

Ohne Dr. Roland Preuss würde ich heute noch primitive Leichtsinnsfehler in meinem Algorithmus suchen. Danke auch für die Hingabe, mir die Tiefen und Untiefen der Markov-Chain-Monte-Carlo-Methode näherzubringen!

Am Ende dieser Danksagung komme ich zu dem Menschen an meiner Seite, der drei Jahre mit mir verstopfte Kapillaren, defekte Massenspektrometer und nichtauffindbare Programmierfehler beweint hat: meine Frau Petra. Danke Petra, daß Du meine Gemütsschwankungen - stark ausgeprägt im letzten Jahr der Doktorarbeit - ertragen hast! Ich verspreche Dir, ich promoviere nicht noch mal!