

Fakultät für Physik der Technischen Universität München
Teilinstitut E12

**Reichweite- und Mischverteilungen
niederenergetischer Kohlenstoffionen
in tetraedrisch gebundenen,
amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C)**

Peter Josef Neumaier

Vollständiger Abdruck der von der
Fakultät für Physik der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. A. Groß

Prüfer der Dissertation:

1. Priv.-Doz. Dr. G. Dollinger
2. Univ.-Prof. F. Koch, Ph. D.

Die Dissertation wurde am 07.01.2004 bei der
Technischen Universität München eingereicht und durch
die Fakultät für Physik am 23.06.2004 angenommen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Reichweite- und Mischverteilungen für Kohlenstoffionen mit kinetischen Energien $E_{Ion} < 1$ keV in tetraedrisch gebundenen, amorphen Kohlenstoffsubstraten (ta-C) gemessen. Die Daten werden verglichen mit Berechnungen auf Basis binärer Kollisionen (TRIM), sowie mit klassischen molekulardynamischen (MD) Simulationen. Die Ergebnisse bilden die Grundlage für die Überprüfung und Weiterentwicklung der Modellierung des Wachstums von ta-C.

Die Analyse erfolgte mittels hochauflösender Elastic Recoil Detection (ERD) am Q3D-Magnetspektrographen des Münchener Tandembeschleunigers. Die Verwendung eines 40 MeV ^{197}Au -Projektilstrahls ermöglicht eine ausreichende Statistik bei kleinen Strahlfluenzen. Die Bayes'sche Datenanalyse erlaubt die formfreie Rekonstruktion der intrinsischen Tiefenprofile. Die Signifikanz beobachteter Strukturen als auch die Unsicherheiten aller abgeleiteten Größen können quantifiziert werden.

Die mittleren Ionenreichweiten liegen zwischen $(4.4 \pm 1.1) \times 10^{15}$ at/cm² bei $E_{Ion} = 22$ eV und $(32.5 \pm 2.1) \times 10^{15}$ at/cm² bei $E_{Ion} = 692$ eV. Sie zeigen eine nahezu lineare Energieabhängigkeit. Somit ergibt sich ein fast konstanter spezifischer Energieverlust der Kohlenstoffionen $dE/dx \approx 24$ eV/(10¹⁵at/cm²) im gesamten betrachteten Energiebereich. Die Reichweiten aus TRIM zeigen bei $E_{Ion} \geq 100$ eV gute Übereinstimmung mit dem Experiment, während bei Energien $E_{Ion} \leq 100$ eV signifikant zu kleine Werte berechnet werden. Die Reichweiten aus den MD-Simulationen liegen näher an den experimentellen Ergebnissen. Die gemessenen Reichweiteprofile sind stark asymmetrisch mit einer bei $E_{Ion} \leq 222$ eV signifikanten Substruktur, bestehend aus einem Peak nahe der Oberfläche und einer zweiten, breiteren Struktur in größerer Tiefe. Die Theorien zeigen im Vergleich zur Messung signifikant schmalere Reichweiteverteilungen über den gesamten betrachteten Energiebereich. Die im Experiment signifikante Substruktur der Reichweiteprofile wird in keiner Weise reproduziert. Auch die Mischverteilungen werden bei $E_{Ion} \leq 222$ eV im Experiment deutlich breiter beobachtet als in den Theorien. Die mittels einer Transportrechnung aus den gemessenen Reichweiteprofilen abgeleiteten Mischverteilungen zeigen hier wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment und bestätigen die experimentellen Reichweiteprofile. Bei Ionenenergien $E_{Ion} \geq 472$ eV rekonstruieren dynamische TRIM-Rechnungen die Messung gut.

Als ursächlich für die beobachtete Diskrepanz zwischen dem Experiment und den Theorien werden vorgeschlagen: Thermisch induzierte Selbstdiffusion in der Thermal-Spike-Phase, Mobilität ausschließlich des deponierten Atoms nach der Kollisionsphase sowie die dreidimensionale Oberflächentopologie der a-C-Schichten auf atomarer Skala. Während diese Effekte in binären Theorien nicht berücksichtigt werden, sollten MD-Simulationen alle drei Effekte beinhalten. Künftige MD-Modelle können somit erst dann den Anspruch einer realistischen Beschreibung des Wachstums von ta-C erheben, wenn sie die vorliegenden Reichweite- und Mischverteilungen reproduzieren.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
1 Einleitung	1
2 Tetraedrisch gebundener, amorpher Kohlenstoff (ta-C)	7
2.1 Bestehende experimentelle Befunde	7
2.2 Bestehende Modelle für den Wachstumsmechanismus	10
2.2.1 Analytische Modelle	10
2.2.2 Molekulardynamische (MD) Simulationen	14
3 Das ERD-Experiment am Q3D-Magnetspektrographen	19
3.1 Elastic Recoil Detection (ERD)	19
3.2 ERD mit höchster Tiefenauflösung	21
3.3 Optimierung der Sensitivität bei höchster Tiefenauflösung	24
3.3.1 Auswahl des Projekttilstrahls	25
3.3.2 Korrektur des kinematischen Ganges	26
3.3.3 Weglängeneffekte	29
3.4 Messung von ^{13}C -Tiefenprofilen in amorphen ^{12}C -Schichten	31
4 Die Bayes'sche Datenanalyse	35
4.1 Die Bayes'sche Wahrscheinlichkeitstheorie	37
4.2 Die Apparatfunktion	40
4.2.1 Die experimentelle Apparatfunktion	40
4.2.2 Die theoretische Apparatfunktion	43
4.3 Auswertung der ERD-Spektren	46
4.3.1 Formfreie Rekonstruktion	46
4.3.2 Signifikanz von Strukturen	47
4.3.3 Die tiefenabhängige ^{13}C -Ausbeute für den Ladungszustand $q = 4+$	50
4.3.4 Der Nullpunkt der Tiefenskala	52
4.3.5 Abgeleitete Größen und deren Unsicherheit	54

4.4	Zusammenfassung	57
5	Reichweite und Mischen niederenergetischer Kohlenstoffionen in ta-	
	C	59
5.1	Probenpräparation	59
5.2	Reichweiteverteilungen	62
5.2.1	Experiment	62
5.2.2	TRIM.SP	65
5.2.3	Molekulardynamische Rechnungen	66
5.2.4	Mittlere Reichweite, Reichweitestragging und Oberflächenanteil	70
5.2.5	Zusammenfassung	73
5.3	Mischverteilungen	76
5.3.1	Experiment	76
5.3.2	TRIDYN	82
5.3.3	Molekulardynamische Rechnungen	83
5.3.4	Aus den experimentellen Reichweiteprofilen abgeleitete Misch- profile	84
5.3.5	Mischbreiten	85
5.3.6	Zusammenfassung	87
5.4	Ursachen der Diskrepanz Theorie–Experiment	88
5.4.1	Thermal–Spike Effekte	89
5.4.2	Mobilität ausschließlich des deponierten Ions nach der Kollisi- onsphase	93
5.4.3	Dreidimensionale Oberflächenstruktur des Substrats	94
5.5	Zusammenfassung	96
6	Ausblick	99
	Literaturverzeichnis	100
A	Anhang	109
A.1	Berechnung der thermischen Verbreiterung	109
A.2	Berechnung von Mischverteilungen aus den Reichweiteverteilungen	114
B	Eigene Publikationen	117
C	Danksagung	119

1. Einleitung

Der Beschuss von Festkörperoberflächen mit hyperthermischen, aber niederenergetischen Ionen ($\approx 1 - 1000$ eV) verändert die Substrateigenschaften innerhalb der Ionenreichweite. Dies erlaubt gezielte Materialmodifikationen wie z. B. die Veränderung der elektrischen Eigenschaften durch die Implantation von Dotierelementen in Halbleitersystemen. Daneben bieten die durch den Ioneneinschlag ausgelösten Nichtgleichgewichtsprozesse die Möglichkeit zum Wachstum neuer und einzigartiger Materialien. Ionenstrahldeposition und ionenstrahlunterstützte Deposition sind mittlerweile weit verbreitete Techniken für das Wachsen dünner Filme aus verschiedensten Materialien, insbesondere von Hartstoffschichten [1, 2, 3]. Die prominentesten Vertreter sind kubisches Bornitrid (c-BN: cubic boron nitride) [4] und tetraedrisch gebundener, amorpher Kohlenstoff (ta-C: tetrahedral amorphous carbon) [5].

Die Struktur und die Materialparameter von mittels Ionendeposition gewachsenen Schichten werden entscheidend beeinflusst durch die kinetische Energie der am Wachstum beteiligten Ionen. Insbesondere bei Deposition von energetischen Kohlenstoffionen existiert ein Energiefenster ($\approx 50 - 1000$ eV), in dem die abgeschiedenen, amorphen Kohlenstofffilme eine überwiegend tetraedrische Konfiguration aufweisen. Man spricht dann von diamantähnlichem Kohlenstoff (DLC: diamondlike carbon), bzw. tetraedrisch gebundenem, amorphem Kohlenstoff (ta-C). Für wasserstofffreien ta-C erreicht der Anteil der sp^3 -Hybride bei Ionenenergien um 100 eV Werte bis über 80% [6]. Eng verknüpft mit dem hohen sp^3 -Gehalt der ta-C-Schichten ist die hohe Dichte von etwa 3 g/cm³. Härtemessungen ergaben Werte bis zu 8000 kg/mm² (Vickers-Härte) [7]. Damit ist ta-C das zweithärteste Material nach Diamant. Darüberhinaus besitzt ta-C weitere diamantähnliche Eigenschaften wie einen hohen spezifischen Widerstand, eine große Bandlücke, optische Transparenz bei hohem Brechungsindex sowie hohe chemische Resistenz. Die wichtigsten Materialeigenschaften von ta-C im Vergleich zu Diamant und Silizium sind in Tab. 1.1 zusammengefasst. Die Schichtdicke von ta-C ist auf etwa 0.5 μ m limitiert, da die Schichten unter hohem kompressivem Stress stehen und bei hinreichend großen Schichtdicken vom Substrat abplatzen [8]. Aus technologischer Sicht ist ta-C als harte, chemisch inerte Vergütungsschicht von ausserordentlichem Interesse und wird derzeit z. B. als Schutzschicht für Festplatten in Computern genutzt.

Eigenschaft	ta-C	Diamant	Si
Dichte [g/cm ³]	≈ 3.0	3.51	2.33
Vickers-Härte [kg/mm ²]	6000–8000	≈ 10000	≈ 1000
Wärmeleitfähigkeit (300 K) [W/cmK]	2–13	20	1.5
spez. el. Widerstand [Ωcm]	≈ 10 ¹²	10 ¹⁴	10 ⁹
Bandlücke [eV]	≈ 2.5	5.45	1.11
Brechungsindex (589 nm)	≈ 2.4	2.4	3.5

Tabelle 1.1: Materialparameter von ta-C [7] im Vergleich zu Diamant und Silizium.

Das Wachstum von ta-C ist bisher nur möglich über die Deposition energetischer Kohlenstoffionen [9]. Die entscheidende Rolle der Ionenenergie für die Ausbildung der Struktur und der Materialeigenschaften der wachsenden amorphen Kohlenstoffschichten, insbesondere des Anteils der sp^3 -Hybride, ist Gegenstand einer Vielzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten. Subplantation, d. h. die Implantation der Kohlenstoffionen unter die Oberfläche beim Schichtwachstum, wurde schon vor über einem Jahrzehnt als der grundlegende Mechanismus für das Anwachsen der sp^3 -gebundenen Phase erkannt [10]. Die Modellierung des Wachstums von ta-C ist somit eng verknüpft mit der Beschreibung des Subplantationsprozesses (vgl. Abb. 1.1). Nach Lifshitz *et al.* [10, 11] werden durch den Ioneneinschlag Prozesse auf drei verschiedenen Zeitskalen ausgelöst: In der Kollisionsphase (Zeitdauer bis 10^{-13} s) übertragen die einfallenden Ionen ihre kinetische Energie auf die Substratome durch atomare Kollisionen, Phononen- und elektronische Anregungen. Die zweite Phase (Zeitdauer bis 10^{-11} s) ist geprägt durch Thermalisierungsprozesse. Die angeregten Substratome erreichen das thermische Gleichgewicht mit den Atomen der Umgebung. Die dritte Phase ist eine Langzeit-Relaxationsphase (10^{-10} s – 1 s), in der vor allem Diffusions- und Spannungsrelaxationsprozesse stattfinden.

Das Problem für die theoretische Beschreibung liegt in der Komplexität aufgrund des Vielteilchenproblems, das über viele Größenordnungen in Zeit- und Energieskalen gelöst werden muss. Molekulardynamische (MD) Simulationen erzielten in den vergangenen Jahren aufgrund der gesteigerten Rechenkapazitäten bemerkenswerte Fortschritte und sind heute imstande, viele strukturelle Eigenschaften von ta-C zu reproduzieren [12]. Darüberhinaus wurde eine Vielzahl analytischer Beschreibungen vorgeschlagen. Dennoch wird der Wachstumsmechanismus bis heute nicht ausreichend verstanden [9]. Insbesondere die Rolle der oben genannten Zeitphasen des Subplantationsprozesses für die Ausbildung von sp^3 -Bindungen wird kontrovers diskutiert. Neben dem immer noch enormen Rechenaufwand molekulardynamischer Simulationen

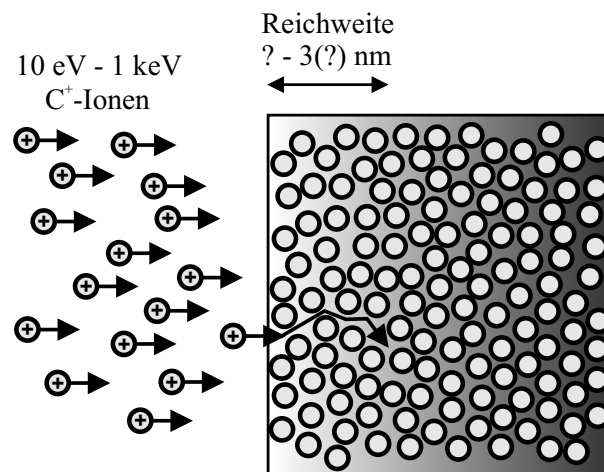


Abbildung 1.1: Schema des Subplantationsprozesses: Die Ionen durchdringen die Oberfläche und lösen Nichtgleichgewichtsprozesse entlang der Ionentrajektorie aus.

liegt die Hauptursache hierfür in der Verwendung zu einfacher bzw. falscher theoretischer Modelle für die Beschreibung der zugrundeliegenden mikroskopischen Prozesse. Dies wiederum resultiert aus dem Mangel an experimentellen Daten über den Subplantationsprozess. Die bisher veröffentlichten Arbeiten befassen sich im wesentlichen mit der Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von ta-C, insbesondere deren Abhängigkeit von der Ionenenergie. Die prinzipiellen Prozesse bei der Subplantation niederenergetischer Kohlenstoffionen wurden bis heute experimentell nicht analysiert. Es werden weder Messungen über Reichweiteverteilungen niederenergetischer Kohlenstoffionen noch über das Mischen der Kohlenstoffatome unter dem Ionenbeschuss berichtet. Wesentliche Größen wie etwa die mittleren Reichweiten der am Wachstum beteiligten Kohlenstoffionen können nur aus Theorien wie z. B. TRIM [13] abgeleitet werden. Die berechneten Reichweiten in ta-C von etwa 3 Å bei einer Ionenenergie von 20 eV und etwa 3 nm bei einer Ionenenergie von 1 keV basieren auf der Extrapolation von Energieverlusten bis zu den relevanten Energien von 20–1000 eV und sind experimentell nicht verifiziert. Die Bewertung der vorgeschlagenen analytischen Wachstumsmodelle als auch der molekulardynamischen Simulationen konnte damit bisher ausschließlich anhand der Reproduktion der strukturellen Eigenschaften von ta-C erfolgen. Eine Überprüfung der Theorien hinsichtlich einer zutreffenden Beschreibung der mikroskopischen Prozesse war dagegen bis heute nicht möglich.

Die Kenntnis von Reichweiteverteilungen niederenergetischer Kohlenstoffionen ist ebenso relevant für das Verständnis des Filmwachstums anderer Hartstoffschichten wie z. B. von kubischem Bornitrit [14]. Weiterhin sind experimentelle Daten über den Subplantationsprozess von Bedeutung für die Beschreibung der Diamantnukleation

im Rahmen der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD: chemical vapor deposition): Hier wurde mit der gleichspannungsunterstützten Bekeimung (BEN: bias enhanced nucleation) in den vergangenen Jahren eine in-situ Bekeimungsmethode gefunden, die durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen Plasma und Substrat nachfolgende Diamantabscheidung mit einer hohen Keimdichte sowie einer Vorzugsrichtung parallel zu den Kristallachsen des Siliziumsubstrats ermöglicht [15, 16]. Die für die Diamantnukleation optimalen Spannungswerte von etwa 250 V resultieren in einem Beschuss des Substrats mit Ionen bei kinetischen Energien um 100 eV [17, 18]. Die Kenntnis von Reichweite- und Mischverteilungen niederenergetischer Kohlenstoffionen dient damit auch der Modellierung des gleichspannungsunterstützten Diamantwachstums. Subplantationsprozesse treten ebenfalls auf bei Zerstäubung (Sputtern) mittels niederenergetischer Ionen. So wird die Tiefenauflösung bei der Massenspektrometrie sekundärer Ionen (SIMS: secondary ion mass spectrometry) durch atomare Mischeffekte begrenzt [19].

Die Analyse prinzipieller Größen des Subplantationsprozesses wie etwa von Reichweiteverteilungen niederenergetischer Kohlenstoffionen scheiterte bisher aufgrund der hohen Anforderungen hinsichtlich Sensitivität und Tiefenauflösung an dem Mangel einer geeigneten Messmethode. Am Münchener Tandembeschleuniger wurde in den letzten Jahren die Analyse der Tiefenverteilung von Elementkonzentrationen mittels Elastic Recoil Detection (ERD) kontinuierlich weiterentwickelt und es konnte gezeigt werden, dass bei Optimierung der experimentellen Rahmenbedingungen die Auflösung einzelner Monolagen an der Probenoberfläche möglich ist [20]. Damit besteht erstmals die Möglichkeit, Reichweiteprofile niederenergetischer Kohlenstoffionen mit der erforderlichen Genauigkeit zu vermessen [21].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Analyse von Reichweite- und Mischverteilungen niederenergetischer Kohlenstoffionen in ta-C mittels hochauflösender ERD. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Vergleich zwischen Experiment und relevanten Theorien. Dieser soll eine entscheidende Überprüfung und Weiterentwicklung der Modellierung des Wachstums von ta-C ermöglichen. Der quantitative Vergleich der Messungen mit entsprechenden Simulationsrechnungen erfordert eine methodische Weiterentwicklung der ERD-Tiefenprofilanalyse leichter Elemente mit höchster Tiefenauflösung im sub-nm-Bereich. Im Mittelpunkt steht neben der Optimierung der experimentellen Rahmenbedingungen zur Minimierung der Strahlenschädigung eine verbesserte Bewertung der Daten. Die Auswertung mittels der Bayes'schen Datenanalyse soll die Quantifizierung der Unsicherheit der hochauflösenden ERD-Spektren als auch der Unsicherheit aller abgeleiteten Größen ermöglichen.

Die Dissertation ist wie folgt strukturiert: In Kapitel 2 werden nach einer Zusammenfassung der experimentell verifizierten, strukturellen Eigenschaften von ta-C die vorgeschlagenen analytischen Modelle zum Wachstum von ta-C sowie entsprechende molekulardynamische Simulationen kurz vorgestellt. In Kapitel 3 folgt die Darstellung der ERD-Methode. In Kapitel 4 wird der Formalismus der Bayes'schen Datenanalyse beschrieben, der Schwerpunkt liegt dabei auf dessen Anwendung hinsichtlich einer verbesserten Bewertung der gemessenen ERD-Spektren. In Kapitel 5 werden die Messungen von Reichweite- und Mischverteilungen niederenergetischer Kohlenstoffionen in ta-C vorgestellt. Entsprechende theoretische Simulationsrechnungen werden durchgeführt. Der quantitative Vergleich von Theorie und Experiment steht im Mittelpunkt dieses Kapitels. Mögliche Ursachen beobachteter Übereinstimmungen bzw. Diskrepanzen zwischen Messung und Simulation, insbesondere hinsichtlich der mikroskopischen Aspekte des Subplantationsprozesses, werden diskutiert.

2. Tetraedrisch gebundener, amorpher Kohlenstoff (ta-C)

Kohlenstoff ist einzigartig in der Hinsicht, dass einfache Änderungen in der lokalen Bindungsstruktur in so unterschiedlichen Materialien wie Diamant, Graphit, Fullerenen, Nanotubes, sowie einer Vielzahl von amorphen Kohlenstoffstrukturen resultieren. Diese Materialien bieten eine bemerkenswerte Bandbreite an mechanischen, elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften und dementsprechend eine Vielzahl von Anwendungen. Die herausragende Eigenschaft von Kohlenstoff ist die Möglichkeit zur Ausbildung unterschiedlicher Hybridorbitale aus einer linearen Kombination der $2s$ - und $2p$ -Orbitale. Graphit besteht aus sp^2 -hybridisierten Orbitalen. Dies führt zu einer planaren, dreifach koordinierten Bindung und es bildet sich eine Lagenstruktur aus hexagonalen Ringen mit delokalisierten π -Elektronen. Im Diamantgitter hingegen bilden die Kohlenstoffatome sp^3 -Orbitale in einer vierfach koordinierten, tetraedrischen Konfiguration. Im Gegensatz zu den kristallinen Formen von Kohlenstoff bestehen wasserstofffreie, amorphe Kohlenstoffe (a-C: amorphous carbon) aus einer Mischung von sp^3 -, sp^2 - und einem kleinen Anteil sp^1 -hybridisierter Kohlenstoffatome. Die Materialeigenschaften von a-C variieren, abhängig vom sp^2 -bzw. sp^3 -gebundenen Anteil der Kohlenstoffatome, von graphitähnlich bis diamantähnlich. Liegt in amorphen Kohlenstoffschichten der Anteil der in sp^3 -Hybriden gebundenen Kohlenstoffatome über 50%, so spricht man von tetraedrisch gebundenen, amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C).

2.1 Bestehende experimentelle Befunde

Der wichtigste Parameter für die Beschreibung von a-C ist gegeben durch den Anteil der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome. Der sp^3 -Anteil von Kohlenstoffschichten kann mit unterschiedlichen Methoden gemessen werden. Neben magnetischer Kernresonanz (NMR: nuclear magnetic resonance) [22] und Neutronenstreuexperimenten [23] ist eine einfache und oft angewendete Methode die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS: electron energy loss spectroscopy) [7]. Der Energieverlust der Elektronen resultiert dabei aus der Erzeugung eines $\pi - \pi^*$ Übergangs oder aus der Anregung eines σ -Plasmons. Aus der Intensität des $\pi - \pi^*$ Übergangs bzw. der Energie des σ -

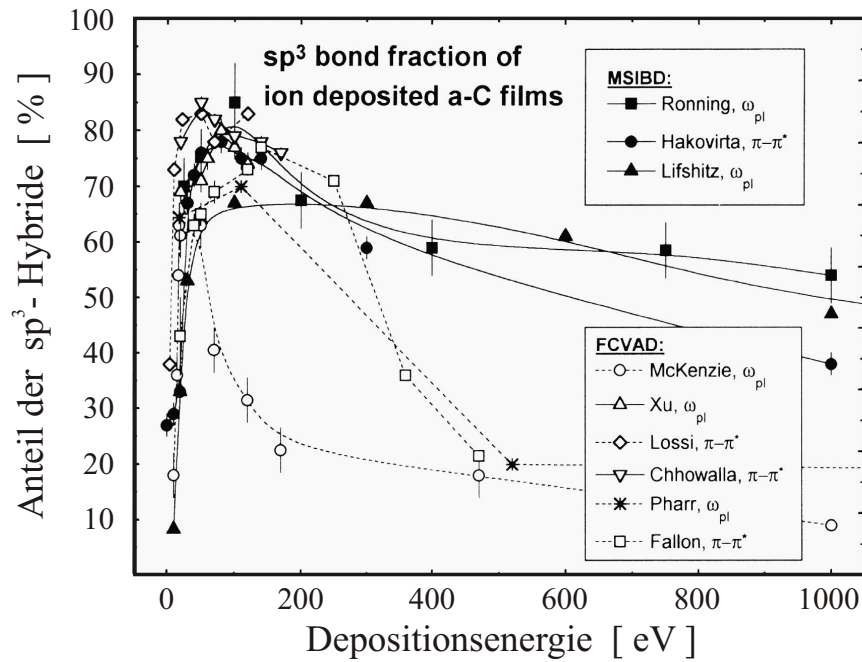


Abbildung 2.1: Die Energieabhängigkeit des Anteils der sp^3 -hybridisierten C-Atome in amorphen Kohlenstoffschichten. Gewachsen wurde mit massenseparierter Ionenstrahldeposition (MSIBD) und Vakuum-Lichtbogendeposition (FCVAD).

Plasmons kann bei reinen Kohlenstoffsystemen der sp^3 -Gehalt abgeleitet werden [7, 24]. Abb. 2.1 [9] zeigt die Volumenwerte des sp^3 -Anteils amorphen Kohlenstoffschichten, die von verschiedenen Gruppen durch Messung der Plasmonenenergie bzw. aus der Intensität des $\pi-\pi^*$ Übergangs in der Nähe der K-Absorptionskante in Abhängigkeit von der Depositionsenergie ermittelt wurden. Die Messungen erfolgten für a-C-Schichten, die entweder mittels Vakuum-Lichtbogendeposition (FCVAD: filtered cathodic vacuum arc deposition) [8, 24, 25, 26, 27, 28] oder mittels massenseparierter Ionenstrahldeposition (MSIBD: mass-selected ion beam deposition) [6, 29, 30, 31, 32] gewachsen wurden.

Der sp^3 -Gehalt wächst im Energiebereich zwischen 20 eV und 50 eV von Werten unter 20% bis auf über 60% stark an. Bei Ionenenergien von 50 – 100 eV erreicht der sp^3 -Gehalt ein Maximum von etwa 80%. Während für die mit MSIBD gewachsenen a-C-Schichten der sp^3 -gebundene Anteil bis zu Ionenenergien von 1 keV mit Werten über 50% hoch bleibt, zeigen die mit FCVAD gewachsenen a-C-Filme für Energien über 300 eV eine überwiegend graphitische Phase. Dies kann möglicherweise auf eine Erwärmung der Probe während des Ionenbeschusses zurückgeführt werden, da die Stromdichten bei Deposition mittels FCVAD einige mA/cm² betragen und damit deutlich über den für MSIBD typischen Werten von 20–100 μ A/cm² liegen [9].

Verschiedene Gruppen haben die thermische Stabilität von ta-C-Schichten untersucht und festgestellt, dass der Anteil der sp^3 -Hybride und die damit verbundenen diamantähnlichen Eigenschaften bereits synthetisierter ta-C-Schichten bis zu Temperaturen von 600–800 °C erhalten bleiben [33, 34, 35, 36].

Im Gegensatz dazu wird das Wachstum von ta-C bereits durch deutlich niedrigere Temperaturen wesentlich beeinträchtigt. Liegen während der Ionendeposition die Substrattemperaturen über 150–300 °C, so wird eine deutliche Abnahme des sp^3 -gebundenen Anteils in den wachsenden Kohlenstoffschichten beobachtet [27, 37, 38, 39, 40].

Davis *et al.* [41] konnten mittels räumlich auflösender EELS an Querschnittsflächen von ta-C Filmen die Existenz einer dünnen (≈ 1 nm) sp^2 -gebundenen Schicht an der Oberfläche von ta-C nachweisen. Es wurde gezeigt, dass die Dicke dieser sp^2 -gebundenen Oberflächenschicht mit wachsender Ionenenergie zunimmt [42]. Diese graphitische Oberflächenschicht kann durch ein Sauerstoffplasma entfernt und dann bei anschließenden Messungen nicht mehr nachgewiesen werden. Die Ausbildung des sp^2 -gebundenen Oberflächenfilms erfolgt damit während des Subplantationsprozesses und nicht erst nach Abschluss desselben [42, 43].

Als weiterer wesentlicher Parameter zur Charakterisierung von a-C-Schichten wurde in verschiedenen Arbeiten die kompressive Spannung als Funktion der Ionenenergie untersucht [5, 8, 24, 25, 27]. Alle Gruppen beobachten mit wachsender Ionenenergie einen Anstieg der kompressiven Spannung für Energien kleiner als 50 eV, ein Maximum von etwa 8–12 GPa im Bereich von 50 eV bis 100 eV und einen langsamen Abfall bei weiterer Steigerung der Ionenenergie. Aufgrund dieser Messungen wurde in einigen Studien eine direkte Abhängigkeit von sp^3 -Anteil und kompressiver Spannung vorgeschlagen [24, 25, 44, 45]. Sullivan *et al.* [35] dagegen beobachten, dass die kompressive Spannung der gewachsenen ta-C Filme durch nachträgliche Erhitzung auf 600 °C deutlich reduziert werden kann, ohne den sp^3 -Anteil und die Härte wesentlich zu beeinflussen.

Das Wachstum von ta-C zeigt weiterhin eine starke Abhängigkeit von der Fluenz der deponierten C-Ionen. Steffen *et al.* [46] untersuchten mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES: Auger-electron spectroscopy) die chemischen Bindungszustände der Kohlenstoffatome nach dem Beschuss von hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG: highly orientated pyrolytic graphite) mit verschiedenen C^+ -Fluenzen bei kinetischen Energien zwischen 50 eV und 150 eV. Zwei Hauptphasen des Schichtwachstums werden beobachtet. In der ersten Phase wird das Graphitgitter durch Versetzungsstöße und den Einbau von C-Atomen auf Zwischengitterplätzen zerstört. Eine amorphe, sp^2 -hybridisierte Schicht entsteht. Weiterer Ionenbeschuss bei Fluenzen über 1×10^{16}

C^+/cm^2 führt zum Anwachsen der sp^3 -Phase, sog. „Steady State“-Wachstum wird erreicht bei einer Fluenz von etwa $8 \times 10^{16} C^+/\text{cm}^2$.

2.2 Bestehende Modelle für den Wachstumsmechanismus

Die Modellierung des Wachstums diamantartiger Kohlenstoffschichten, im Speziellen der Energieabhängigkeit des Anteils der sp^3 -hybridisierten C-Atome, hat in den vergangenen 15 Jahren großes wissenschaftliches Interesse auf sich gezogen. Eine Vielzahl von analytischen Modellen wurde vorgeschlagen. Daneben sind mehrere molekulardynamische (MD) Studien über den Subplantationsprozess veröffentlicht.

2.2.1 Analytische Modelle

Alle im Folgenden vorgestellten analytischen Modelle sehen die Subplantation energetischer Ionen als den grundlegenden Mechanismus für die Ausbildung einer diamantartigen Phase. Das Wachstum von ta-C wird übereinstimmend betrachtet als ein Prozess, der unterhalb der Oberfläche stattfindet. Die einzelnen Phasen des Subplantationsprozesses dagegen werden unterschiedlich bewertet. Lifshitz [10, 11] postuliert die Ausbildung metastabiler sp^3 -Bindungen sowohl in der Kollisions- als auch der Thermalisierungsphase (Phasen (i)+(ii)) (vgl. Kap. 1). Robertson [47], Davis [48] und Koponen [49] sehen ein Anwachsen des Anteils sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome ausschließlich in der Kollisionsphase (Phase (i)). Zusätzlich werden in den Modellen Relaxationsmechanismen eingeführt, welche den Anteil der sp^3 -Hybride nachträglich wieder verringern. Lifshitz sieht vor allem Langzeit-Relaxationsprozesse in der Phase (iii) des Subplantationsprozesses, wohingegen Robertson und Davis thermisch aktivierte Prozesse in der Thermalisierungsphase (Phase (ii)) für eine Dichte- und Spannungsrelaxation verantwortlich machen. Koponen rechnet mit einer Relaxation über mehrere, metastabile Zwischenzustände, die nicht näher klassifiziert werden. Seitz und Koehler [50] sowie Hofsäss [9] dagegen sehen thermisch aktivierte Umordnungsprozesse in Phase (ii) als ursächlich für die Ausbildung des Anteils der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in den a-C-Schichten.

Lifshitz *et al.* entwickelten das *Subplantationsmodell* für das Wachstum dünner a-C-Filme mit Depositionsenergien im Bereich von 1 eV bis etwa 1 keV [10, 11]. Das Modell sieht zwei Mechanismen ursächlich für die Ausbildung einer sp^3 -gebundenen Phase: (1) die sog. bevorzugte Versetzung (*preferential displacement*) von Atomen mit niedrigerer Versetzungsenergie gegenüber solchen mit höherer Versetzungsenergie während

der Kollisionsphase, und (2) die Kristallisation eines Anteils der versetzten, hoch angeregten Atome durch den Einfluss der umgebenden kristallinen Matrix. Dieser Effekt wird als *modal effect* bezeichnet und kann ähnlich wie im *Thermal Spike*-Konzept (siehe unten) beschrieben werden. Nachfolgende Langzeit-Relaxationsprozesse können zu weiteren Umordnungen führen und den Anteil der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome wieder verringern. Eine Versetzungsenergie $E_d = 80$ eV für sp^3 -gebundene Atome und $E_d = 25$ eV für sp^2 -gebundene Atome wird angenommen. Der Mechanismus der bevorzugten Versetzung ist dann in seiner Wirkung am ausgeprägtesten für Ionenenergien zwischen 60 eV und 200 eV, in guter Übereinstimmung mit der experimentell verifizierten Energieabhängigkeit des sp^3 -Anteils (vgl. Abb. 2.1). Koike *et al.* [51] jedoch beobachten eine Versetzungsenergie für Diamant $E_d \leq 50$ eV. Dies führt zu einer deutlichen Abnahme der Effizienz des Mechanismus der bevorzugten Versetzung, das experimentell beobachtete Maximum des sp^3 -Anteils bei etwa 100 eV kann nicht mehr erklärt werden.

Boyd bzw. Marton *et al.* [52, 53] schlagen ein semiquantitatives Modell vor, das eine Weiterentwicklung und Verallgemeinerung des Subplantationmodells von Lifshitz *et al.* darstellt. Die Wechselwirkung niederenergetischer Ionen mit Festkörperoberflächen wird beschrieben anhand von Ratengleichungen bezüglich dreier grundlegender Prozesse: der Durchdringung der Oberfläche, der Defektproduktion sowie der strahlungsinduzierten Diffusion. Ein erhöhter Anteil von Ionen, die die Oberfläche durchdringen als auch eine erhöhte Produktion von Defekten führen zur Bildung einer sp^3 -gebundenen Phase, strahlungsinduzierte Diffusion wird als der entgegenwirkende Mechanismus betrachtet und limitiert bei höheren Energien das Wachstum von ta-C. Unter der Annahme einer Schwellenenergie für die Durchdringung der Oberfläche $E_P \approx 7-8$ eV und einer Aktivierungsenergie von 0.1 eV für die Mobilisierung von Zwischengitteratomen kann das Modell die experimentell beobachtete Energieabhängigkeit des sp^3 -Gehaltes als auch die Temperaturabhängigkeit des Wachstums von ta-C gut reproduzieren. Einzuwenden jedoch bleibt, dass die Effizienz der drei grundlegenden Prozesse für die Ausbildung bzw. Reduktion von sp^3 -Bindungen durch Kopplungsparameter eingestellt wird, die gefittet werden und damit in gewissem Sinne willkürlich sind.

Das *Thermal Spike*-Konzept von Seitz und Koehler [50] behandelt den Festkörper als Kontinuum: Ein Anteil der vom einfallenden Ion auf das Gitter übertragenen Energie resultiert lokal in Temperaturen (*Thermal Spike*), die hoch genug sind, um eine permanente Umordnung einzelner Atome im Festkörper hervorzurufen. Die Autoren nehmen einen sphärischen Spike an, beginnend mit einer punktförmigen Konzentration der durch den Ionenbeschuss eingetragenen thermischen Energie Q . Als Ordnungsparameter wird die Gesamtzahl der Umordnungsprozesse während des *Thermal Spikes*

n_T berechnet und $n_T \propto Q^{5/3}$ festgestellt. Seitz und Koehler weisen darauf hin, dass diese Umordnungsprozesse durch starke Coulombkräfte in einer kristallinen Umgebung zur Bildung einer kristallinen Phase führen können.

Es ist offensichtlich, dass obige Annahme einer punktförmigen Energiedeposition und die damit verbundene Vernachlässigung des Energieverlustes entlang der Ionentrajektorie keine realistische Darstellung des Depositionsprozesses energetischer Ionen darstellt. Um eine genauere Beschreibung der Thermalisierungsphase zu erreichen, wurde von Hofsäss *et al.* das *Cylindrical Thermal Spike Model* [9] vorgeschlagen (vgl. auch Anhang A.1). Der Prozess der Ionendeposition wird als zylindrischer Thermal-Spike behandelt, der Energieverlust entlang der Ionenspur, Effekte in der Kollisionskaskade sowie die Konversion der kinetischen Energie in Phononen- als auch elektronische Anregungen werden berücksichtigt. Die notwendigen Eingabeparameter werden TRIM-Simulationen [13] entnommen. Spike-induzierte atomare Versetzungen werden als entscheidend für die Ausbildung einer diamantartigen Phase betrachtet, führen jedoch zu keiner Relaxation der Dichte. Für Depositionsbedingungen, die am besten für das Wachstum von ta-C geeignet sind, zeigt das Modell eine vollständige Umordnung des Spike-Volumens, ähnlich einer flüssigen Phase, die sehr schnell abgekühlt wird. Als Ordnungsparameter wird der Quotient n_T/n_S aus der Anzahl der Versetzungen n_T und der Gesamtzahl der Atome im Spikevolumen n_S eingeführt. Die Energieabhängigkeit von n_T/n_S zeigt gute Übereinstimmung mit der gemessenen Energieabhängigkeit des sp^3 -Gehalts von mittels MSIBD gewachsenen a-C Filmen (vgl. Abb. 2.1 und Anhang A.1).

Das von Robertson vorgeschlagene Modell [47] beruht auf zwei Mechanismen, die in ihrer Wirkung entgegengerichtet sind. Die Verdichtung durch die in der Kollisionsphase zusätzlich in die C-Matrix eingebauten Kohlenstoffatome erhöht den sp^3 -Anteil der C-Filme, anschließende Relaxationsprozesse führen zu einer Abnahme der Dichte. Die Relaxation führt zur Bildung einer sp^2 -gebundenen, graphitischen Phase und wird auf Umordnungsprozesse während der Thermalisierungsphase zurückgeführt. Die gesamte Ionenenergie E_{Ion} wird am Ort des Ioneneinbaus nach der Kollisionsphase punktwweise als thermische Energie Q deponiert und als sphärischer Thermal Spike freigesetzt. Der Energieverlust entlang der Ionenspur wird vernachlässigt. Das Modell zeigt gute Übereinstimmung mit der von Fallon *et al.* beobachteten Energieabhängigkeit des sp^3 -Anteils (vgl. Abb. 2.1), der hohe sp^3 -Anteil von über 50% bis zu Depositionsenergien von 1 keV für die mittels MSIBD gewachsenen ta-C Filme kann allerdings nicht reproduziert werden.

Davis [48] modelliert die Energieabhängigkeit der kompressiven Spannung in a-C-Filmen. Analog zum Modell von Robertson (siehe oben) werden zwei entgegengesetzt

wirkende Mechanismen angenommen. Kompressive Spannung wird durch den Einbau von in Vorwärtsrichtung gestreuten Probenatomen aufgebaut, Relaxationsprozesse in der Thermalisierungsphase werden im Rahmen des Thermal-Spike-Konzepts behandelt und resultieren in einer Reduktion der kompressiven Spannung durch die Diffusion subplantierter Atome an die Oberfläche. Für reine Ionenstrahldeposition sieht das Modell maximale kompressive Spannung bei kleinen Ionenenergien um 50 eV, insbesondere das Wachstum von ta-C im keV-Bereich kann nicht erklärt werden.

Auch das von Koponen *et al.* [49] vorgeschlagene *peening*-Modell entspricht in seinen Grundannahmen dem Subplantationsmodell von Robertson. Die in der Kollisionsphase erzeugte Verdichtung führt zur Ausbildung einer sp^3 -gebundenen Phase. Der entgegengesetzte Mechanismus ist die Relaxation hin zu einer graphitischen Phase und erfolgt über mehrere metastabile Zwischenzustände. Dieser Prozess („atomic peening“) wird mittels einer Erzeugungs-/Vernichtungsgleichung für die zwei Zustände sp^2 und sp^3 beschrieben. Durch Anpassung der charakteristischen Zeitkonstanten kann ein guter Fit an die experimentell beobachtete Energieabhängigkeit des sp^3 -Anteils (vgl. Abb. 2.1) erreicht werden. Obwohl die gefitteten Zeitskalen für die Relaxationsprozesse in etwa der Zeitdauer eines Thermal-Spike entsprechen, ist die Wahl dieser Parameter in gewissem Maße willkürlich. Weder die mikroskopischen Aspekte des beschriebenen Mechanismus zur Ausbildung einer diamantartigen Phase noch die der Relaxation zugrundeliegenden physikalischen Prozesse werden diskutiert.

Die Zuverlässigkeit aller hier vorgestellten Modelle ist aus mehreren Gründen fraglich:

1) Einige Modelle beinhalten unrealistische Annahmen über den Subplantationsprozess. So unterscheiden Robertson und Koponen nicht zwischen Ionenenergie E_{Ion} und deponierter thermischer Energie Q , Robertson und Davis gehen aus von einer punkweisen Energiedeposition und vernachlässigen den Energieverlust entlang der Ionenspur.

2) Es werden teilweise quasi-freie Parameter gefittet. Marton bzw. Koponen verwenden Kopplungsparameter bzw. charakteristische Zeitkonstanten, die in gewissem Maße willkürlich sind.

3) Wesentliche Eingabeparameter für die Modellrechnungen werden ausschließlich aus theoretischen Berechnungen abgeleitet. Lifshitz und Hofsäss berechnen die mittlere Reichweite der Ionen bzw. das Reichweitestraggling mit dem Programm TRIM [13]. Diese mit Monte-Carlo-Simulationsprogrammen wie TRIM berechneten Ionenreichweiten sind jedoch im Bereich niedriger Ionenenergien nicht experimentell bestätigt.

Die Extrapolation von Energieverlusten bis zu den hier wichtigen Energien von 10–200 eV ist unsicher.

2.2.2 Molekulardynamische (MD) Simulationen

Die zunehmenden Rechenkapazitäten haben im letzten Jahrzehnt mehrere Gruppen ermutigt, molekulardynamische (MD) Rechnungen zur Charakterisierung der Struktur von ta-C und Beschreibung des zugrundeliegenden Wachstumsmechanismus durchzuführen. Die MD-Simulationen ermöglichen dabei vor allem ein Verständnis der mikroskopischen Prozesse, die zur Ausbildung einer diamantartigen Phase führen.

McKenzie *et al.* [5, 54] simulieren in einem zweidimensionalen Modell unter Verwendung des Stillinger-Weber Potentials [55] die Entwicklung von kompressiver Spannung in a-C Schichten in Abhängigkeit der Ionenenergie. Die Studie beobachtet zwischen 10 eV und 50 eV mit wachsender Ionenenergie ein Anwachsen von kompressiver Spannung, gefolgt von einer Abnahme der kompressiven Spannung bis zu Ionenenergien von 120 eV. Obwohl die berechneten Absolutwerte von bis zu 35 GPa für den kompressiven Stress deutlich über den experimentellen Werten von maximal 12 GPa (vgl. Kap. 2.1) liegen, zeigt der relative Verlauf der simulierten Energieabhängigkeit der kompressiven Spannung gute Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten.

In einer fortgeschrittenen Studie untersuchen Marks *et al.* [56] unter Verwendung eines modifizierten Stillinger-Weber Potentials ebenfalls die Energieabhängigkeit der kompressiven Spannung in zweidimensionalem Filmwachstum. Die Kohlenstoffionen werden auf ein zweidimensionales Substrat deponiert, das aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen besteht. Die Bewegung der Atome erfolgt damit innerhalb einer Graphitebene. Bei Ionenenergien von etwa 10 eV wird mit wachsender Ionenenergie ein Übergang von Zugspannung zu kompressiver Spannung in den berechneten a-C Filmen beobachtet. Bemerkenswert an dieser Studie ist, dass bis zu Energien von 75 eV die Ionen die Oberfläche nicht durchdringen. Das Anwachsen der kompressiven Spannung wird nicht auf Subplantation zurückgeführt, sondern resultiert aus dem Einbau deponierter Ionen in die wachsende, oberste Schicht. Die beobachtete Energieabhängigkeit der kompressiven Spannung zeigt gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Im Gegensatz zur Studie von McKenzie *et al.* (siehe oben) werden auch die experimentellen Absolutwerte für die kompressive Spannung gut rekonstruiert. Dennoch ist einzuwenden, dass aufgrund des Fehlens der dritten Dimension das Modell keine realistische Simulation des Filmwachstums darstellt. So ist etwa eine Vierfachkoordination der Kohlenstoffatome inhärent unterbunden. Auch die Tatsache, dass keine Subplantation beobachtet wird, kann leicht auf die Beschränkung auf zwei Dimensionen zurückzuführen sein.

Dreidimensionale MD-Rechnungen zur Untersuchung der Effekte niederenergetischen Ionenbeschusses in Kohlenstoffsystemen wurden durchgeführt von Uhlmann *et al.* [57, 58], Kaukonen und Nieminen [59, 60], von Jäger *et al.* [61, 12] sowie von Marks *et al.* [62]. Die lateralen Ausdehnungen der in diesen Studien betrachteten Substratzellen betragen 1–2 nm.

Uhlmann *et al.* [57, 58] berechnen die interatomaren Kräfte mittels der Dichtefunktional-Tight-Binding-Methode (DFTB). Dieses Verfahren erlaubt einerseits eine hohe Genauigkeit bei der Beschreibung von Defekt-Topologien, Oberflächenrekonstruktionen und amorphen Netzwerken, erfordert andererseits aber hohen rechen-technischen Aufwand. Die Berechnung einer kompletten Ionentrajektorie benötigt etwa 120 Stunden auf einem HP-9000/735-Rechner. Ausgehend von einer vorkonstruierten ta-C-Zelle werden die strukturellen Änderungen simuliert, die durch eine Ionenfluenz von etwa einem halben Monolayer induziert werden. Unter dem Ionenbeschuss wird, in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, die Ausbildung einer leerstellenreichen Oberflächenschicht, einer Zwischenschicht mit einer hohen Anzahl schwach gebundener Atome, sowie einer Schicht mit fortschreitender Anreicherung sp^3 -gebundener C-Atome beobachtet. Die Minimalenergie für die Ausbildung der Zwischenschicht wird mit 10 eV bestimmt. Die herausragende Eigenschaft dieser Studie besteht darin, dass eine dreidimensionale, quantenmechanische ab-initio-Beschreibung der durch niederenergetischen Ionenbeschuss induzierten Prozesse erreicht wird. Bedingt durch den hohen Rechenaufwand kann allerdings bisher kein Steady-State-Wachstum von ta-C simuliert werden. Es ist fraglich, ob die Vorkonstruktion der ta-C-Substratzelle und insbesondere deren Oberflächenstruktur eine realistische Beschreibung darstellen.

Die Verwendung von empirischen C-C-Potentialen erlaubt die Simulation wesentlich höherer Ionenfluenzen. Die Bindungsenergie des Systems ergibt sich hier aus der Summe der Paar-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen. Die genaue Form der interatomaren Potentiale wird bestimmt durch den Fit an Materialeigenschaften, insbesondere die Gleichgewichtsabstände der Kohlenstoffatome in verschiedenen Kohlenstoff- bzw. Kohlenwasserstoffverbindungen. Dieses Verfahren erlaubt eine genaue Bestimmung der Gleichgewichtslagen in den Potentialen. Dagegen ist der Potentialverlauf im Übergangsbereich zwischen Gleichgewichtslage und der bei kleinen Abständen dominierenden Coulombabstoßung eine wesentliche Schwachstelle in allen klassischen MD-Simulationen.

Die MD-Simulationen von Kaukonen und Nieminen [59, 60] beruhen auf dem empirischen Potential von Tersoff [63]. Auf eine ideale Diamantzelle werden jeweils etwa 10 Atomlagen von C-Atomen bei verschiedenen Ionenenergien deponiert, die Analyse der so gewachsenen Filme zeigt Strukturen mit annähernd Diamantdichte für Ionenenergi-

en zwischen 40 eV und 70 eV [59]. Der maximale sp^3 -Anteil in den Filmen beträgt 44% und ist damit nur etwa halb so groß wie der experimentell beobachtete Wert. In einer jüngeren Studie [60] werden die von einem einzelnen Ioneneinschlag ausgelösten Prozesse eingehend untersucht. Das prinzipielle Problem dieser Studien besteht darin, dass die maximale Bindungslänge durch das Abschneiden des Potentials bei 2.0 Å zu klein gewählt ist [61]. So können etwa Graphitebenen bis auf einen Abstand von 2.0 Å zusammengeschoben werden, ohne dass die einzelnen Ebenen miteinander wechselwirken. Dies erklärt auch das beobachtete Missverhältnis von sp^3 -Gehalt und Massendichte in den simulierten Filmen.

Jäger *et al.* [12, 61] verwenden das Brenner-Potential [64, 65] mit einer erhöhten C-C-Wechselwirkungslänge von 2.25 Å und erreichen damit eine wesentlich verbesserte Modellierung des sp^3 -Gehalts in den deponierten ta-C-Filmen. Durch Deposition von mehr als 10^3 Kohlenstoffatomen auf einer {111} Diamantzelle wird Steady-State-Filmwachstum erreicht. In den simulierten Filmen können eine Übergangsregion zum Diamantsubstrat, eine darauffolgende innere Region mit annähernd konstanten Struktureigenschaften, sowie eine Oberflächenregion deutlich unterschieden werden. Für eine Substrattemperatur von 100 K und Depositionsenergien zwischen 30 eV und 80 eV werden für die innere Region sp^3 -Anteile zwischen 52% und 95% berechnet [61]. In einer fortgeschrittenen Studie [12] wird für Ionenenergien zwischen 10 eV und 80 eV die Deposition von a-C-Filmen mit einer Dicke bis zu 10 nm simuliert. Die Substrattemperatur wird dabei zwischen 100 K und 900 K variiert. Für niedere Ionenenergien und niedere Substrattemperaturen wächst der sp^3 -Gehalt der Filme mit wachsender Ionenenergie, sp^3 -Anteile über 50% in Verbindung mit hoher kompressiver Spannung werden für $E_{Ion} > 30$ eV simuliert. In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [27, 37, 38, 39] zeigen die Simulationen mit wachsender Substrattemperatur einen Übergang von ta-C zu Schichten mit einer überwiegend graphitischen Phase. Die Übergangstemperatur T_c von etwa 100°C ist dabei etwas kleiner als die experimentellen Werte. Eine zeitaufgelöste Analyse des Filmwachstums zeigt, dass die Relaxationsprozesse im Bereich von 0.5 ps nach dem Ioneneinschlag für Temperaturen unter- und oberhalb von T_c unterschiedlich verlaufen. Im ersten Fall bilden sich Filme mit hohem sp^3 -Gehalt, im zweiten Fall dagegen amorphe, graphitische Kohlenstoffschichten. Jäger *et al.* erreichen erstmalig Steady-State-Wachstum von ta-C, wesentliche strukturelle Eigenschaften der simulierten Filme als auch die beobachtete Übergangstemperatur T_c entsprechen in etwa experimentellen Ergebnissen. Ein Problem besteht allerdings darin, dass – ähnlich den Studien von Kaukonen und Nieminen – eine realistische Beschreibung graphitischer Schichten aufgrund der maximalen C-C-Wechselwirkungslänge von 2.25 Å nicht zu erwarten ist. Vor allem bei der Rekonstruktion der überwiegend sp^2 -

gebundenen Oberflächenschicht kann dies eine entscheidende Rolle spielen (siehe auch Kap. 5.4).

Um eine bessere Beschreibung graphitähnlicher Strukturen zu erreichen, wird von N. A. Marks ein sog. umgebungsabhängiges Wechselwirkungspotential (EDIP: environment-dependent interaction potential) vorgeschlagen, ein empirisches Potential, das im Gegensatz zu den Potentialen von Tersoff [63] und Brenner [64, 65] die Abstoßung nicht-gebundener π -Orbitale berücksichtigt [66]. Die Ausbildung von sog. "komprimiertem Graphit" wird verhindert, der Zusammenhang zwischen Massendichte und Koordination der Atome kann gut vorhergesagt werden. Mit diesem neuen Potential simulieren Marks *et al.* die Deposition von 500 Kohlenstoffionen auf einer {100} Diamantzelle bei Raumtemperatur und für kinetische Energien von 1 eV bis 100 eV [62]. Die simulierten Filme zeigen jedoch bei kleinen Energien einen deutlich größeren sp^3 -Gehalt als die experimentellen Ergebnisse. So wird bereits für $E_{Ion} = 3$ eV ein sp^3 -Anteil von etwa 50% beobachtet. Der Grund für die Abweichung zwischen Simulation und Experiment mag einerseits darin liegen, dass die betrachtete Relaxationszeit von 0.5 ps zu kurz gewählt ist, um den Übergang von metastabilen sp^3 -gebundenen Zuständen in sp^2 -gebundene Zustände realistisch zu beschreiben. Auch besteht die Möglichkeit, dass das verwendete Potential nur die gebundenen Zustände gut beschreibt, nicht aber die Potentialbarrieren zwischen den Gleichgewichtslagen. Auch in diesem Fall werden die Relaxationsprozesse nicht adäquat simuliert, ein zu großer Anteil von C-Atomen kann in sp^3 -gebundenen Zuständen verbleiben [12].

Fazit: Ähnlich den analytischen Modellen sehen auch die molekulardynamischen Rechnungen – mit Ausnahme von Marks *et al.* – das Wachstum von ta-C als Subplantationsprozess. Die Bewertung der analytischen Modelle als auch der MD-Rechnungen erfolgt bisher nur anhand der Reproduktion von strukturellen Eigenschaften der gewachsenen Kohlenstofffilme. Die entscheidende Überprüfung der Beschreibung der zugrundeliegenden mikroskopischen Prozesse scheidet bisher an den fehlenden experimentellen Daten über den Subplantationsprozess. Wesentliche Eingabeparameter für die analytischen Modellrechnungen wie etwa über die Energieschwelle für die Durchdringung der Oberfläche, die Reichweite, das Reichweitestraggling und das subplantationsbedingte Mischen der Kohlenstoffatome sind für die hier relevanten Ionenenergien kleiner als 1 keV experimentell nicht bestätigt. Um hier einen wesentlichen Fortschritt zu erzielen, sollen im Rahmen dieser Arbeit erstmals Reichweiteverteilungen für Kohlenstoffionen bei Energien $E_{Ion} < 1$ keV gemessen werden. Zusätzlich soll das subplantationsbedingte Mischen der Kohlenstoffatome untersucht werden.

3. Das ERD–Experiment am Q3D–Magnetspektrographen

Das Ziel ist die Messung von Reichweite– und Mischverteilungen für Kohlenstoffionen bei Energien $E_{Ion} < 1$ keV. Die Bestimmung von Tiefenprofilen für Kohlenstoffionen in einer Kohlenstoffmatrix erfordert eine „Anfärbung“ der deponierten C^+ –Ionen. Dies wird erreicht durch Implantation von $^{13}C^+$ –Ionen in eine reine ^{12}C –Matrix. Durch Ionenstrahldeposition werden in ta–C–Schichten entweder die Oberfläche oder eine Grenzfläche mittels ^{13}C markiert (vgl. Kap. 5.1). Die ^{13}C –Tiefenprofile der ta–C–Schichten mit markierter Oberfläche geben die Reichweiteprofile, die derjenigen mit markierter Grenzfläche die entsprechenden Mischprofile. Um das Mischen der ^{13}C –Ionen untereinander zu minimieren, wird bei der Probenherstellung eine ^{13}C –Fluenz von nur 5×10^{14} at/cm² gewählt. Die integrale ^{13}C –Flächenbelegung in den Proben entspricht damit weniger als einer siebtel Monolage in Graphit. Die Anforderung an die experimentelle Apparatur besteht damit in der Messung von ^{13}C –Tiefenprofilen in einer ^{12}C –Matrix bei einer integralen ^{13}C –Flächenbelegung von weniger als einer siebtel Monolage bei einer Tiefenauflösung im Bereich einer Monolage.

Die derzeit einzige Möglichkeit, Reichweite– und Mischverteilungen von Kohlenstoffionen bei Energien $E_{Ion} < 1$ keV quantitativ mit der erforderlichen Tiefenauflösung zu vermessen, bietet die am Münchener Tandembeschleuniger entwickelte ERD mit höchster Tiefenauflösung. Dieses Experiment soll im Folgenden vorgestellt werden. Die experimentelle Aufgabe dieser Arbeit liegt dabei in der Optimierung der Sensitivität bei gleichzeitig höchster Tiefenauflösung und der quantitativen Bewertung der gemessenen Tiefenprofile.

3.1 Elastic Recoil Detection (ERD)

Bei der ERD–Methode werden schwere Ionen unter flachem Winkel α zur Oberfläche auf die Probe geschossen. Durch den beim elastischen Stoß auf die Probenatome übertragenen Impuls verlassen diese ihren Platz im Festkörper und treten unter Vorwärtswinkeln aus der Probe (Abb. 3.1). Aus der Anzahl der nachgewiesenen Ereignisse kann die Konzentration der Probenatome eindeutig aus Strahldosis, Streuquerschnitt und

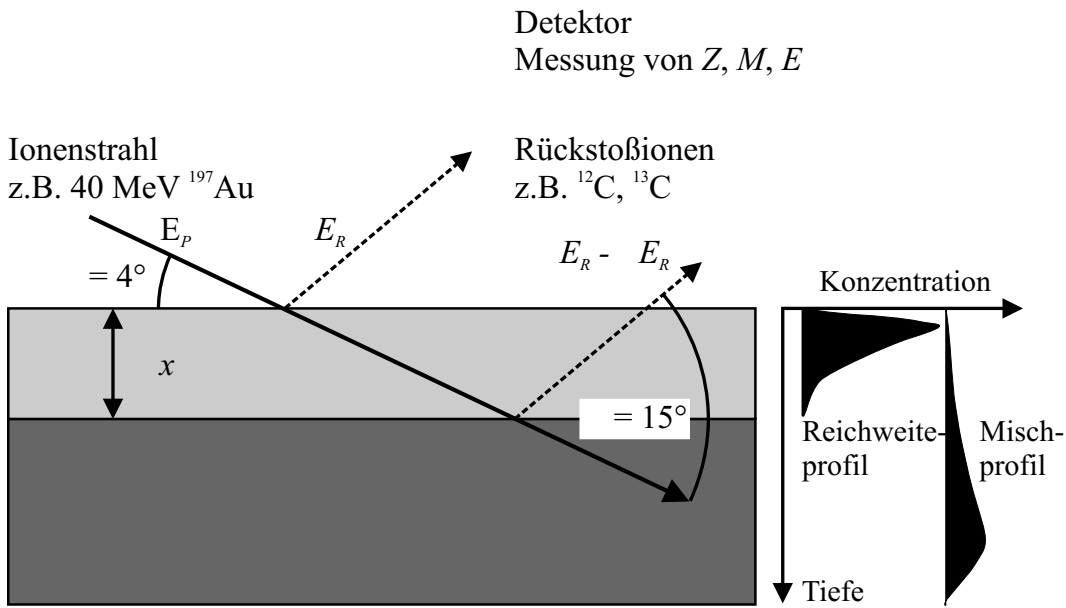


Abbildung 3.1: Das Prinzip der ERD.

Detektorraumwinkel bestimmt werden [67]. Die relative Energieverschiebung $\Delta E_R/E_R$ der gestreuten Ejektile bezüglich den von der Oberfläche gestreuten Ionen ist ein Maß für die Tiefe, in welcher der Stoß stattfand. Mit den bekannten spezifischen Energieverlusten der Ionen in Materie können somit quantitative Tiefenprofile errechnet werden.

Der große Vorteil der ERD-Methode liegt in der eindeutigen Identifikation der nachgewiesenen Ejektile und der inhärenten Quantifizierbarkeit der Messergebnisse aufgrund der bekannten Rutherford-Streuquerschnitte. Es bieten sich verschiedene Methoden der Elementtrennung. Wegen der Z^2 -Abhängigkeit des spezifischen Energieverlustes der Teilchen in Materie separiert eine Energieverlust- und nachfolgende Restenergiemessung nach der Kernladungszahl Z [68], eine Massentrennung ist möglich durch Ablenkung in elektrischen oder magnetischen Feldern sowie durch Flugzeit- oder Energiemessung.

3.2 ERD mit höchster Tiefenauflösung

Die Messung der ^{13}C -Reichweite- bzw. Mischprofile mit einer integralen Flächenbelegung von 5×10^{14} at/cm 2 ^{13}C erfordert hohe Sensitivität bei gleichzeitig atomarer Tiefenauflösung.

Die Tiefeninformation in ERD-Analysen wird aus einer Energiemessung gewonnen. Für die aus der Tiefe x stammenden Rückstoßionen ergibt sich die Tiefenauflösung $\delta x(x)$ mittels der spezifischen Energieverluste von Projektil und Ejektil $dE_{P,R}/dx$ aus der relativen Breite der gemessenen Energieverteilung $\delta E_R(x)/E_R$ (vgl. Abb. 3.1) [69] ⁽¹⁾

$$\delta x(x) = \frac{\delta E_R(x)/E_R}{\frac{dE_P/dx}{E_P} \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{dE_R/dx}{E_R} \frac{1}{\sin \beta}} . \quad (3.1)$$

$E_{P,R}$ bezeichnen die Energie von Projektil- bzw. Rückstoßion, und α , β den Ein- bzw. Ausfallswinkel. Um in Graphit (Dichte $\rho = 2.28$ g/cm 2) eine Tiefenauflösung besser als 3.4 \AA entsprechend einer Monolage zu erreichen, ist bei Verwendung eines 40 MeV ^{197}Au -Strahles, einem Einfallswinkel $\alpha = 4.0^\circ$ und einem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$ ⁽²⁾ eine relative Energieauflösung $\Delta E_R(x)/E_R \leq 1.4 \times 10^{-3}$ erforderlich.

Vor allem bei Messungen an der Probenoberfläche wird die erreichbare Tiefenauflösung durch die Energieauflösung der verwendeten Detektoren begrenzt [69]. Vergleichsweise einfache Detektorteleskope wie etwa segmentierte Gaszähler [70] oder eine Kombination aus Gas- und Festkörperzähler [71] ermöglichen relative Energieauflösungen von etwa 1×10^{-2} . Mit dem Q3D-Magnetspektrographen steht am Münchener Tandembeschleuniger ein Detektionssystem zur Verfügung, das die Messung der Energie der Rückstoßionen mit einer um mehr als eine Größenordnung gesteigerten Auflösung erlaubt [72]. Es konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung von schweren Ionenstrahlen mit Energien im Bereich von 0.5 A MeV (z. B. 60 MeV ^{127}Ni) Auflösung von einzelnen Monolagen an der Probenoberfläche möglich ist [20].

Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Q3D-Magnetspektrographen am Münchener Tandembeschleuniger [73]. Dieser besteht aus einem Quadrupol- und drei Dipolmagneten (daher der Name Q3D). Zwischen dem ersten und zweiten Dipolmagneten ist zusätzlich ein magnetisches Multipolelement angebracht, mit dessen Hilfe die ionenoptischen Abbildungseigenschaften des Spektrographen verändert werden können. Die Ionen werden im Magnetfeld des Spektrographen mit hoher Dispersion ($\delta x/(\delta p/p) = 20$ cm/%) nach ihrem Verhältnis von Impuls über Ladung räumlich getrennt und ionen-

⁽¹⁾Diese Gleichung ist eine Näherung für dünne Schichten, bei denen die spezifischen Energieverluste $dE_{P,R}/dx$ als konstant angenommen werden können.

⁽²⁾Dies sind die experimentellen Rahmenbedingungen für die Messung der ^{13}C -Tiefenprofile (vergleiche hierzu Kapitel 3.4).

optisch in die Fokalebene abgebildet. Bei bekannter Masse und Ladung der Ionen ist die hochauflösende Energiemessung damit zurückgeführt auf eine genaue Bestimmung des Teilchenortes in der Fokalebene. Der dort plazierte Detektor hat demnach zwei Aufgaben zu erfüllen:

- Die Identifizierung der ankommenden Teilchen
- Die hochauflösende Positionsmessung längs der Fokalebene

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Fokalebenendetektor [74] besteht aus folgenden Komponenten (Abb. 3.3):

- Einem ortsempfindlichen Einzeldraht-Proportional-Zähler zur hochauflösenden Ortsmessung sowie des Energieverlust-Signals
- Einem Restenergiedetektor, bestehend aus $128 \ 11 \times 11 \text{ mm}^2$ PIN-Dioden

Die im Proportionalzähler freigesetzte Ladung fließt abhängig vom Teilwiderstand zu beiden Seiten des Drahtes ab und wird dort über ladungsempfindliche Vorverstärker nachgewiesen. Die Ortsinformation ergibt sich aus dem Verhältnis der Differenz von links- und rechtsseitiger Signalhöhe zur Summe aus den beiden Signalen. Eine Ortsauflösung von 3.6 mm konnte erreicht werden [74]. Da etwa 10 % relativer Energieverlust auf die Strecke von einem Meter in der Fokalebene des Q3D-Magnetspektrographen abgebildet werden, ist aufgrund der Ortsmessung die erreichbare Energieauflösung auf etwa 3.6×10^{-4} begrenzt. Die Ortsmessung liefert bei bekanntem Magnetfeld die magnetische Steifigkeit und somit den Teilchenimpuls. Die aktive Länge des Proportionaldrahtes beträgt etwa 1.2 m und bestimmt über die Dispersion des Spektrographen den Akzeptanzbereich in der magnetischen Steifigkeit von $\Delta(B\rho)/(B\rho) \approx 6\%$. Aus diesem Grund wird bei dünnen Schichten in Oberflächennähe nur ein Ladungszustand eines gegebenen Isotopes im Detektor nachgewiesen. Bei geeigneter Spannung am Draht ist die injizierte Gesamtladung der Primärionisation durch das eintretende Teilchen proportional. Damit ist die Summe der Signalhöhen von links- und rechtsseitigem Spannungspuls dem Energieverlust in der Gasschicht proportional.

Zur Messung der Restenergie der Ionen, die den Proportionalzähler durchlaufen haben, wird ein großes Halbleiterdetektorsystem verwendet (Abb. 3.3). 128 PIN-Dioden ($11 \times 11 \text{ mm}^2$, davon $10 \times 10 \text{ mm}^2$ aktiv, Dicke $400 \ \mu\text{m}$) sind in einer Reihe mit geringstmöglichem Abstand angeordnet und ergeben eine Gesamtlänge von 1421 mm. Die Summe der in der entsprechenden Diode deponierten Restenergie und des im Proportionalzähler gemessenen Energieverlustes gibt die Gesamtenergie des detektierten

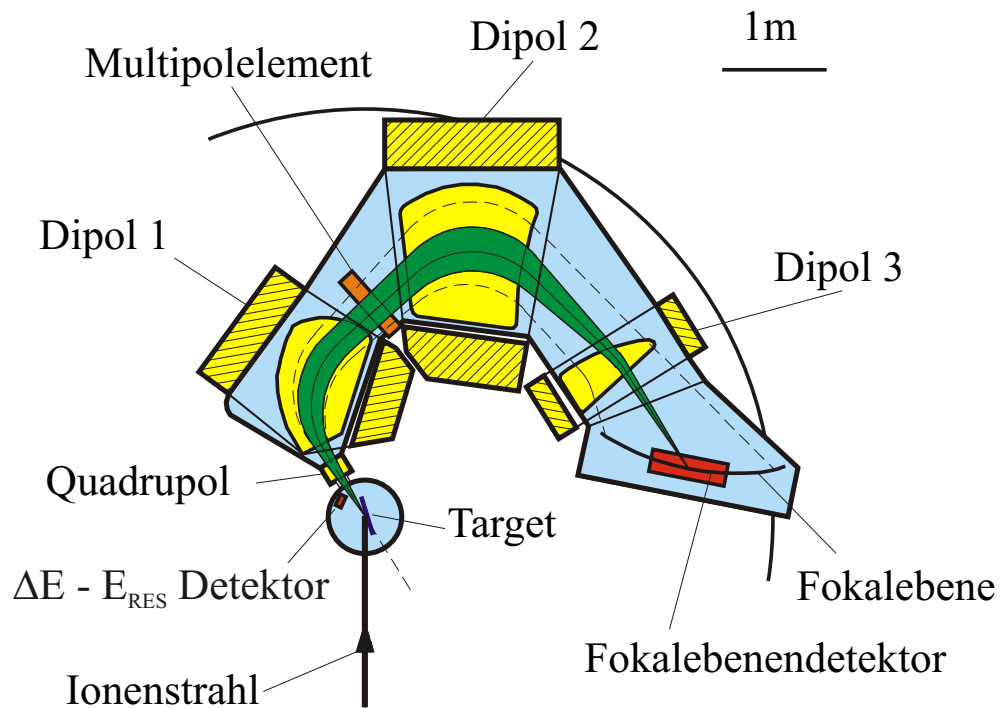


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau am Q3D.

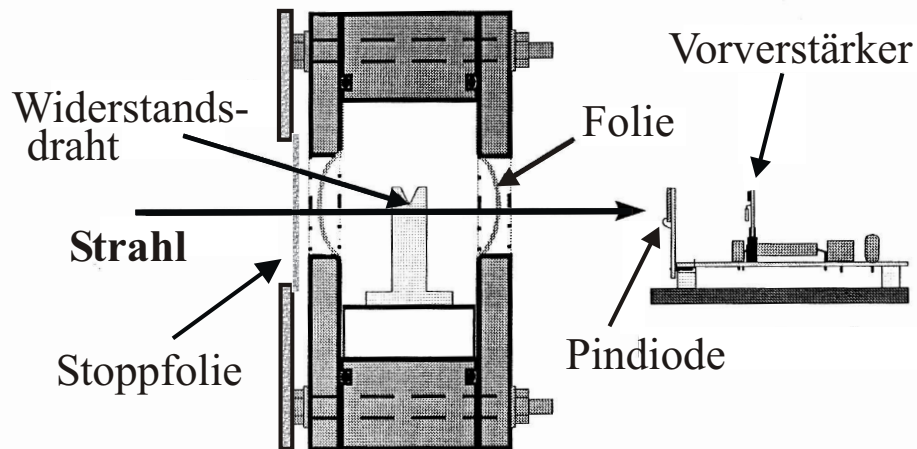


Abbildung 3.3: Aufbau des Detektorensystems: Die beiden Detektoren befinden sich auf separaten Sockeln in der Detektorkammer des Q3D-Magnetspektrographen, Abstand und Ausrichtung sind variabel. Zusätzlich kann eine Stoppfolie angebracht werden, um etwa vorwärts-gestreute Projektionen am Eintritt in den Proportionalzähler zu hindern.

Teilchens. Die Identifikation des nachgewiesenen Ions erfolgt mittels des Energieverlustes ΔE , der Gesamtenergie E sowie des Ablenkradius ρ im magnetischen Feld B über

die Beziehungen [75] ⁽³⁾

$$B\rho = \frac{p}{Q}; \quad E = \frac{p^2}{2M}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta x} \propto MZ^2 \frac{\ln E}{E}, \quad (3.2)$$

wobei Q den Ladungszustand, Z die Kernladung, M die Masse und p den Impuls des Teilchens bezeichnet.

In der Targetkammer ist zusätzlich ein ΔE - E_{Rest} Detektorteleskop, der sog. Monitordetektor, installiert. Dieser Detektor erlaubt, simultan zu den hochauflösenden Messungen alle Elemente der zu untersuchenden Probe von Wasserstoff bis hin zu etwa $Z = 40$ in einer einzigen Messung mit einer Tiefenauflösung von etwa 10 nm nachzuweisen. Elementkonzentrationen können so mit einer relativen Genauigkeit von bis zu 1 % vermessen werden [76].

3.3 Optimierung der Sensitivität bei höchster Tiefenauflösung

Die von den einfallenden Projektilen induzierte Schädigung der Probe begrenzt die mit ERD erreichbare Sensitivität. Diese sog. Strahlenschädigung stellt eine generelle Grenze für jede Ionenstrahlgestützte Analysetechnik dar. Der Einfluss der Strahlenschädigung wird am deutlichsten bei der Analyse ultradünner Schichten oder kleiner Flächenbelegungen (z. B. weniger als 10^{15} at/cm²). Besonders kritisch ist die Analyse leichter Elemente (z. B. H, B, C, N, O), da diese im Vergleich zu schweren Elementen nach erfolgter Aktivierung durch die vom Ionenbeschuss stimulierten Prozesse eine höhere Beweglichkeit aufweisen können. Gerade die Vermessung von Konzentrationsprofilen leichter Elemente ist aber ein Hauptaufgabengebiet für ERD Analysen, da mit Rutherford-Backscattering-Spektrometrie (RBS) Elemente, die leichter sind als die Probenmatrix, nicht untergrundfrei nachgewiesen werden und quantitative Ergebnisse hier nur durch den Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationsrechnungen erzielt werden können [77]. Um die Strahlenschädigung zu minimieren, muss das Verhältnis der Nachweisquerschnitte zu den Schädigungsquerschnitten maximiert werden. Dies kann erreicht werden durch Messung unter großem Raumwinkel und Verwendung von Ionenstrahlen mit reduzierter spezifischer Energie [78].

⁽³⁾Die Aussage über die Energieverluste ist gültig im Bereich hoher Ionenenergien $E > Z^{4/3} \cdot M/m_e \cdot 13.6$ eV [67]

3.3.1 Auswahl des Projektilstrahls

Für die Auswahl des optimalen Ionenstrahles sind drei Strahlparameter zu bestimmen: die Kernladung Z_P bzw. Massenzahl A_P , die spezifische Strahlenergie E_P/A_P sowie der Ladungszustand q_P des Ionenstrahls. Das Entscheidungskriterium ist die Minimierung der Strahlenschädigung bei gleichzeitig höchster Tiefenauflösung.

Die Minimierung der Strahlenschädigung ist gleichbedeutend mit einer Maximierung des Quotienten aus dem Streuquerschnitt für das detektierte Ejektil über dem totalen Querschnitt für die Versetzung eines Targetatoms. Die für die ERD-Analysen maßgeblichen Rutherford-Streuquerschnitte skalieren mit $Z_P^2 \times ((A_P + A_R)^2/E_P^2)$ ⁽⁴⁾, während der totale Querschnitt für die Versetzung eines Targetatoms aufgrund nuklearer Kollisionen bei hohen Energien eine $Z_P^2 \times (A_P/E_P)$ -Abhängigkeit zeigt [72, 78]. Abschätzungen der Strahlenschädigung aufgrund nuklearer Wechselwirkungen geben bei einem Raumwinkel von 12 msr etwa 1×10^{10} versetzte C-Atome pro detektiertem C-Ion für einen 40 MeV ¹⁹⁷Au-Strahl entsprechend einer spezifischen Strahlenergie von 0.2 A MeV. Für einen 170 MeV ¹²⁷I-Strahl entsprechend einer spezifischen Strahlenergie von 1.3 A MeV dagegen wird die annähernd 7-fache Sputterrate erwartet. Dieser Effekt wird noch verstärkt durch elektronische Energieverlust-Prozesse wie *Thermal Spike*- [79] und *Coulomb Explosion*- [80] Phänomene, da für schwere Ionen bei Energien unterhalb des Maximums des elektronischen Bremsvermögens eine Verringerung der Energie in einer Verringerung des elektronischen Bremsvermögens resultiert. So beträgt der spezifische elektronische Energieverlust in Kohlenstoff für einen 40 MeV ¹⁹⁷Au-Strahl etwa 800 eV/(10¹⁵at/cm²) gegenüber etwa 1500 eV/(10¹⁵at/cm²) für einen 170 MeV ¹²⁷I-Strahl. Eine Verringerung der spezifischen Projektilenergie E_P/A_P reduziert damit die Strahlenschädigung.

Andererseits ist zu berücksichtigen, dass bei spezifischen Ionenenergien im Bereich von 0.2 A MeV eine Reduktion der spezifischen Projektilenergie zu einer erheblichen Verschlechterung der Energieauflösung durch Effekte der Kleinwinkelstreuung führt [20]. Eine Verringerung der spezifischen Projektilenergie deutlich unter 0.2 A MeV wird deshalb nicht angestrebt.

Ein verbleibender Parameter ist gegeben durch den Ladungszustand q des Projektilstrahls. Sowohl der Energieverlust als auch die Energieverluststreuung sind vom jeweiligen effektiven⁽⁵⁾ Ladungszustand des einfallenden Ions abhängig. Somit beein-

⁽⁴⁾ A_R entspricht der Massenzahl des detektierten Rückstoßions.

⁽⁵⁾Die effektive Ladung eines schnellen Ions in Materie hängt ab von seinem Ladungszustand, d. h. von seiner Kernladungszahl Z weniger der Zahl N der am Projektil verbleibenden Elektronen, sowie von der jeweiligen Abschirmung dieses Ladungszustandes. Es sind zwei konkurrierende Abschirmeffekte zu unterscheiden: Die Abschirmung durch die räumliche Ausdehnung der von den

flusst der Ladungszustand q des Projektils die Tiefenauflösung. Da sich die Ionen im Volumen der Probe im Mittel im Gleichgewichtsladungszustand befinden, an der Oberfläche in der Regel jedoch nicht, sind in Oberflächennähe tiefenabhängige spezifische Energieverluste zu erwarten ⁽⁶⁾. Die prinzipiellen Effekte wurden untersucht durch Messung des Energieverlustes und der Energiebreite von 60 MeV ^{58}Ni -Ionen nach dem Passieren dünner Kohlenstofffolien [69, 81]. Es wurde beobachtet, dass ein Projektil, dessen Ladungszustand bereits mit der mittleren Gleichgewichtsladung für die entsprechende Projektilgeschwindigkeit übereinstimmt, gegenüber Projektilen mit kleinerem Ladungszustand in der Nähe der Probenoberfläche ein erhöhtes Bremsvermögen bei gleichzeitiger reduzierter Energieverluststreuung zeigt. Die Verwendung von Projektilen, deren Ladungszustand der mittleren Gleichgewichtsladung für die entsprechende Projektilgeschwindigkeit entspricht, ist damit eine notwendige Voraussetzung für das Erzielen atomarer Tiefenauflösung in ERD-Experimenten [82].

3.3.2 Korrektur des kinematischen Ganges

Die angestrebte Minimierung der Strahlenschädigung erfordert die Messung unter möglichst großem Raumwinkel $\Delta\Omega$. Die starke Abhängigkeit der Energie der rückgestreuten Ionen vom Streuwinkel begrenzt allerdings den Raumwinkel $\Delta\Omega$, wenn höchste Energieauflösung angestrebt wird. Der Energieübertrag beim elastischen Stoß wird beschrieben durch [83]:

$$E_R = K \cdot E_P = 4 \cdot \frac{M_P M_R}{(M_P + M_R)^2} \cdot \cos^2 \varphi \cdot E_P, \quad (3.3)$$

wobei $M_{P,R}$ und $E_{P,R}$ die Masse bzw. Energie von Projektil und Rückstoßion, und φ den Streuwinkel bezeichnen.

Entwickelt man Gl. 3.3 in eine Taylorreihe um den mittleren Streuwinkel φ , so erhält man für die Winkelabhängigkeit des Energieübertrags auf das Rückstoßion folgenden Ausdruck, den sog. kinematischen Gang:

$$\frac{\Delta E_R}{E_R} = -2 \cdot \tan \varphi \cdot \Delta\varphi + (\tan^2 \varphi - 1) \cdot \Delta\varphi^2 + \frac{4}{3} \cdot \tan \varphi \cdot \Delta\varphi^3 + \dots \quad (3.4)$$

Der maximale Akzeptanzwinkel des Q3D-Magnetspektrographen in der Streuebene beträgt $\Delta\varphi_{max} = 110$ mrad. Damit ergibt sich nach Gl. 3.4 bei einem Streuwinkel

am Projektil verbleibenden Elektronen erzeugten Ladungsverteilung sowie die Abschirmung durch die als Folge dynamischer Prozesse bedingte Erhöhung der Dichte der Probenelektronen am Ort des Projektils (sog. dynamische Abschirmung) [69]

⁽⁶⁾Der elektronische Energieverlust dominiert die tiefenabhängige Energieverschiebung schwerer, hochenergetischer Projektilionen. Für z. B. einen 40 MeV ^{197}Au -Strahl ist der elektronische Energieverlust etwa 20-mal größer als der gemittelte Energieverlust aufgrund nuklearer Kollisionen [13].

$\varphi = 15^\circ$ eine relative Energiebreite $\Delta E_R/E_R$ von 6 %. Dieser Effekt kann reduziert werden durch Messung bei kleinerem Streuwinkel φ . Die Reduktion des Streuwinkels φ wird jedoch limitiert durch die zunehmende Beeinträchtigung der Messung aufgrund von Oberflächenrauigkeiten der Probe und deutlich gesteigerten Weglängeneffekten der Kleinwinkelstreuung [84]. Bei für ERD-Experimenten realistischen Streuwinkeln φ muss der kinematische Gang korrigiert werden, um die angestrebte Energieauflösung von $\Delta E_R/E_R < 1.4 \times 10^{-3}$ zu erreichen. Die Korrektur erfordert Information über den jeweiligen Streuwinkel für jedes Ereignis. Da bei einer Software-Korrektur die Winkelauflösung direkt in die Energieauflösung transformiert wird, erfolgt die Korrektur während der Messung (on-line) mit Hilfe des Multipolelements über eine Modifikation der ionenoptischen Abbildungseigenschaften des Magnetspektrographen. Sie kann bis zur dritten Ordnung in $\Delta\varphi$ durchgeführt werden [73]. Die Qualität der Korrektur hängt dabei entscheidend ab von der erreichten Winkelauflösung.

In früheren Experimenten war die Winkelinformation aus zwei unabhängigen Ortsmessungen mittels zweier Proportionalzähler gewonnen worden, die im Abstand von 6 cm voneinander in der Fokalebene des Q3D-Magnetspektrographen plazierte waren [75, 85]. Die damals erreichte Winkelauflösung von etwa 35 mrad hat zwei Nachteile zur Folge: Erstens begrenzt dies die Genauigkeit bei der Einstellung der Multipole und zweitens wird eine zusätzliche Korrektur mittels einer Softwareprozedur verhindert, da die schlechte Winkelauflösung in eine schlechte Energieauflösung transformiert wird. Ein zusätzliches Problem erwächst durch die angestrebte Minimierung der Strahlenschädigung, die möglichst kleine spezifische Strahlenergien erfordert (siehe Kap. 3.3.1). Besonders für leichte Recoilionen führt dies zu einer zusätzlichen Verschlechterung der Winkelauflösung aufgrund der zunehmenden Aufstreuung der detektierten Ionen in der Eintrittsfolie und im Zählgas des Fokalebenendetektors, eine Aussage über die Qualität der Korrektur ist oft nicht mehr möglich. Um diese Begrenzungen zu überwinden, wurde in einer früheren Arbeit der im vorigen Abschnitt vorgestellte Fokalebenendetektor dediziert für ERD-Experimente verwendet [86].

Bedingt durch die Geometrie des Experiments (vgl. Abb. 3.2) haben die Ejektile mit größerem Ausfallswinkel einen längeren Flugweg durch den Q3D-Magnetspektrographen als diejenigen mit kleinem Ausfallswinkel. Deshalb ist es möglich, die Information über den Streuwinkel aus einer Flugzeitmessung zu erhalten. Um ein Flugzeitsignal zu erhalten, wird der Strahl gepulst. Am Münchner Tandembeschleuniger können durch einen Hochfrequenzresonator auf der Niederenergieseite Strahlpulse von etwa 1 ns Länge in der Streukammer des Q3D-Magnetspektrographen erzeugt werden. Die Startsignale werden gewonnen aus den Zeitsignalen der PIN-Dioden des Fokalebenendetektors, die entsprechenden Stoppsignale werden durch den Hochfrequenzresonator

der Strahlpulsung erzeugt.

Abb. 3.4 zeigt das Flugzeit–Ort–Spektrum von $^{12}\text{C}^{5+}$ Ejektilen aus einer $5\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicken ^{12}C -Folie, die mit $20\ \text{MeV}$ ^{35}Cl Ionen unter senkrechtem Einfall bestrahlt wird. Der Streuwinkel beträgt $\varphi = 15^\circ$. An jedem Ort, an dem Teilchen registriert werden, werden alle Flugzeiten und damit alle akzeptierten Streuwinkel detektiert. Es ist keine

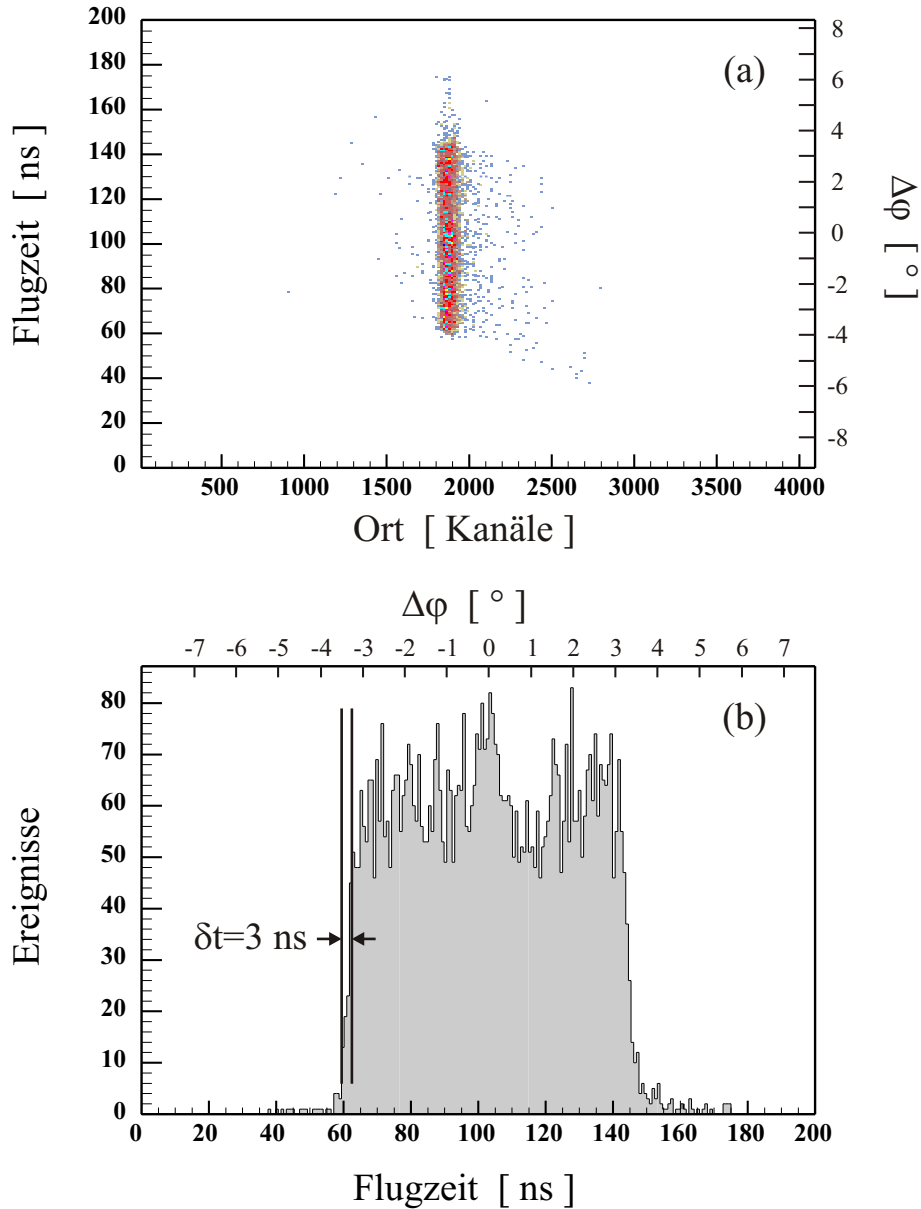


Abbildung 3.4: (a) Flugzeit–Ort–Spektrum von $^{12}\text{C}^{5+}$ Ejektilen aus einer $5\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicken ^{12}C -Folie, gemessen mit einem gepulsten $20\ \text{MeV}$ ^{35}Cl -Strahl bei senkrechtem Einfall und Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$, (b) die Projektion auf die Zeitachse.

Ortsverbreiterung aufgrund des Akzeptanzwinkels in der Streuebene zu erkennen, eine optimale Korrektur mittels der Multipolelemente des Q3D-Magnetspektrographen ist somit erreicht. Aus der Projektion auf die Zeitachse ergibt sich eine Zeitauflösung $\Delta t \approx 3$ ns. Dies entspricht bei einem Öffnungswinkel in der Fokalebene $\Delta\varphi_{max} = 110$ mrad einer Winkelauflösung von 4 mrad.

3.3.3 Weglängeneffekte

Falls über die erste Ordnung hinausgehende Korrekturen durchgeführt werden, können diese nur an einem Ort längs der Fokalebene optimal eingestellt werden [73]. Dabei wird die Multipoleinstellung üblicherweise so gewählt, dass die Ejektile von der Probenoberfläche optimal fokussiert sind. In zunehmender Tiefe, also mit zunehmendem Abstand vom Ort optimaler Fokussierung ergibt sich ein Abbildungsfehler, d.h. Ejektile mit Streuwinkel $\varphi > \varphi_0$ werden auf Orte in der Fokalebene abgebildet, die einer kleineren Ionenenergie entsprechen als solche mit $\varphi = \varphi_0$ und umgekehrt [69, 86]. Dieser ionenoptische Abbildungsfehler wird überlagert durch den sog. Weglängeneffekt [84]. Die unter größerem Streuwinkel detektierten Ejektile legen eine kürzere Wegstrecke in der Probe zurück als diejenigen, die unter kleinerem Streuwinkel nachgewiesen werden (vgl. Abb. 3.1). Weglängeneffekt und ionenoptischer Abbildungsfehler unterscheiden sich im Vorzeichen. Bei geeigneter Wahl der Geometrie kann erreicht werden, dass sich beide Effekte in erster Ordnung kompensieren [69, 86]. Die Winkelauflösung von 4 mrad ermöglicht eine zusätzliche Korrektur mittels einer Softwareprozedur. Steigungen von ± 80 mrad pro 1% relativem Energieverlust können mit einer resultierenden relativen Energieauflösung von 5×10^{-4} numerisch korrigiert werden [86]. Das Resultat beider Korrekturen ist dargestellt in Abb. 3.5. Gezeigt wird das korrigierte Winkel-Ort-Spektrum von $^{13}\text{C}^{5+}$ Ejektile aus einer $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Vielfachschicht unter Verwendung von 25 MeV ^{35}Cl -Projektilen bei einem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$ und einem Einfallswinkel $\alpha = 7.5^\circ$. Die Projektion des Spektrums in Abb. 3.5 auf die Energieachse und anschließende Konversion in eine Tiefenskala mittels der effektiven spezifischen Energieverluste der Projektil- und Ejektilionen gibt das hochaufgelöste Tiefenprofil [75].

Bei der Berechnung des kinematischen Ganges nach Gl. 3.3 muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass neben dem Akzeptanzwinkel in der Streuebene auch der Öffnungswinkel senkrecht zur Streuebene eine Vergrößerung des Streuwinkelbereichs bewirkt. Letzteres ist ein Effekt von zweiter und höherer Ordnung, der durch die Multipole des Q3D-Magnetspektrographen nicht korrigiert werden kann [87]. Um den kinematischen Gang allein aufgrund dieses Effektes auf 5×10^{-4} zu begrenzen, muss die Streuwinkelakzeptanz senkrecht zur Streuebene auf 45 mrad begrenzt werden [69]. Dies begrenzt den akzeptierten Raumwinkel am Q3D-Magnetspektrographen auf 5 msr.

Die oben dargestellte Prozedur ermöglicht Messungen unter einem großen Raumwinkel bei gleichzeitiger Korrektur aller durch die Streuwinkelakzeptanz des Q3D-Magnetspektrographen bedingten Beiträge zur Energieverbreiterung. Da ausserdem Ejektile mit Energien von nur einigen MeV mit hoher Winkelauflösung nachgewiesen werden, können spezifische Projektilenergien von $0.1 A$ MeV bis $0.3 A$ MeV verwendet werden. Die vorgestellte Methode erlaubt Messungen mit hoher Sensitivität und einer relativen Energieauflösung besser als 1.4×10^{-3} .

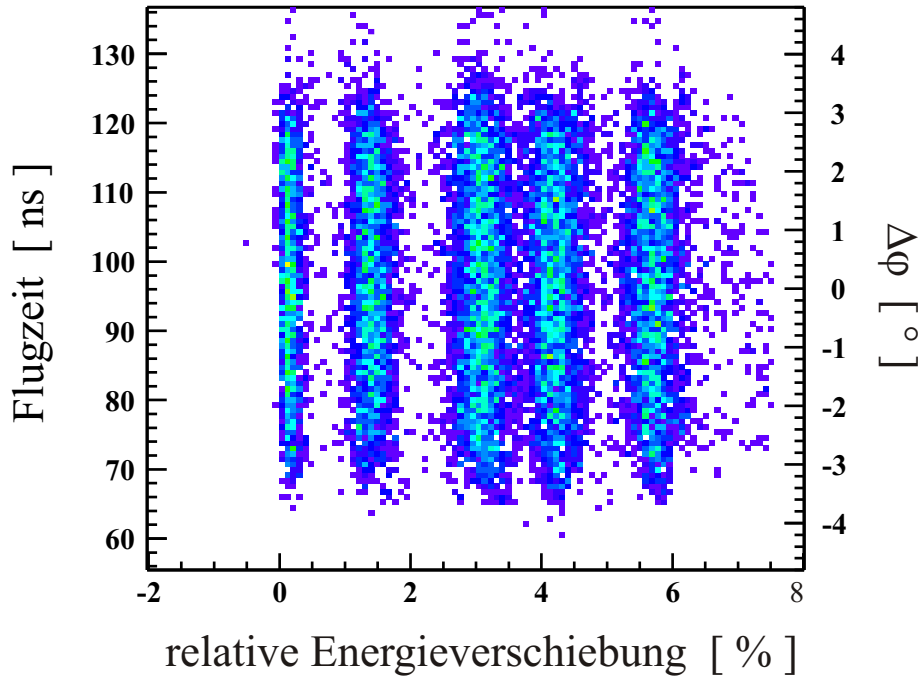


Abbildung 3.5: Winkel-Ort-Spektrum von $^{13}\text{C}^{6+}$ Ejektile aus einer $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Vielfachschicht unter Verwendung von $25 \text{ MeV } ^{35}\text{Cl}$ -Projektile bei einem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$. Der optimale Einfallswinkel $\alpha = 7.5^\circ$ wurde gewählt. Weglängeneffekt und Abbildungsfehler aus der Multipolkorrektur kompensieren sich in erster Ordnung. Verbleibende kleine Winkel-Ort-Abhängigkeiten sind durch geeignete Software korrigiert.

3.4 Messung von ^{13}C -Tiefenprofilen in amorphen ^{12}C -Schichten

Das Ziel dieser Arbeit ist die Vermessung von ^{13}C -Reichweite- und Mischprofilen in amorphen ^{12}C -Schichten (vgl. Kap. 1). Die Messungen erfolgen mittels hochauflösender ERD am Q3D-Magnetspektrographen des Münchener Tandembeschleunigers.

Um bei minimaler Strahlenschädigung und gleichzeitig vertretbarer Messzeit hochauflösende ^{13}C -Tiefenprofile in einer ^{12}C -Matrix mit ausreichender Statistik zu vermessen, wird als Projektilstrahl ein 40 MeV ^{197}Au -Strahl gewählt (vgl. Kap. 3.3.1). Um in Oberflächennähe optimale Tiefenauflösung zu erzielen, werden die 40 MeV ^{197}Au -Ionen von dem vom Gasstripper des Tandembeschleunigers am häufigsten gelieferten Ladungszustand $q = 4+$ in einer zweiten Stripperfolie vor den Objektschlitzen des 90° -Analysiermagneten auf den Gleichgewichtsladungszustand $q = 19+$ [88] hochgeladen (Abb. 3.6). Die Messzeit für das Ansammeln von 1000 ^{13}C -Ereignisse in den Spektren beträgt etwa 2 Stunden bei einem Strahlstrom von etwa 1×10^9 Teilchen pro Sekunde, einer ^{13}C -Flächenbelegung von 5×10^{14} at/cm² und einer abgerasterten Probenfläche von ca. 50 mm². Keine signifikante Veränderung der ^{13}C -Tiefenprofile während der hochauflösenden Messungen wird festgestellt. Sputterprozesse, die frühere Messungen mittels 120 MeV ^{197}Au -Ionen oder 60 MeV ^{127}I -Ionen behinderten, sind damit kein Limit mehr bei der Analyse der Kohlenstoffproben.

Eine exakte Tiefenkalibrierung erfordert die genaue Kenntnis der spezifischen Energieverluste von Projektil und Ejektil. Die tabellierten Werte in Ref. [13, 89] sind, vor allem für hochenergetische Ionen unterhalb des Energieverlustmaximums, mit Fehlern bis zu 50% behaftet. Obwohl im vorliegenden Fall die relativen spezifischen Energieverluste $(dE/dx)_P/E_P$ der 40 MeV ^{197}Au -Projektile nur unwesentlich größer sind als die relativen spezifischen Energieverluste $(dE/dx)_R/E_R$ der 8.7 MeV ^{13}C -Ejektile, tragen bei der gegebenen Geometrie mit einem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$ und einem Einfallswinkel $\alpha = 4^\circ$ (siehe unten) die Projektile aufgrund ihrer etwa 2.7-mal größeren Weglänge etwa 2.7-mal stärker zum Gesamtenergieverlust $\Delta E_R/E_R$ bei als die Ejektile (vgl. Gl. 3.1). Die weitaus größere Fehlerquelle bei der Erstellung der Tiefenprofile liegt daher in der Unsicherheit des Bremsvermögens der 40 MeV $^{197}\text{Au}^{19+}$ -Projektile. Aus diesem Grund wird der spezifische Energieverlust der 40 MeV $^{197}\text{Au}^{19+}$ -Ionen in Transmission durch dünne Kohlenstofffolien unter Verwendung des Q3D-Magnetspektrographen mit hoher Präzision vermessen. Der experimentelle Aufbau und die Vorgehensweise sind ausführlich beschrieben in Ref. [90]. Die Messung ergibt einen spezifischen Energieverlust der 40 MeV $^{197}\text{Au}^{19+}$ -Ionen in Kohlenstoff von (798 ± 12) eV/(10¹⁵at/cm²). Die in Ref. [13] bzw. [89] tabellierten spezifischen Energieverluste liegen mit Werten

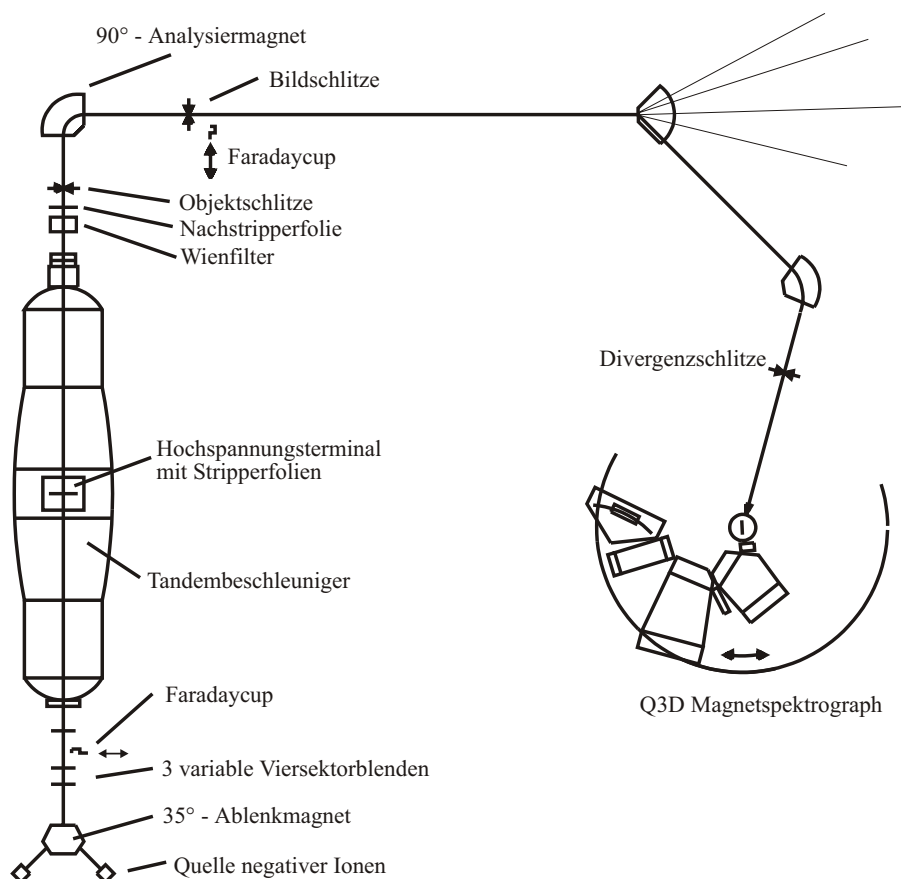


Abbildung 3.6: Experimenteller Aufbau zur Messung der ^{13}C -Tiefenprofile. Der Gleichgewichtsladungszustand der $40\text{ MeV }^{197}\text{Au}$ -Ionen in Materie wird mit Hilfe einer $4\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicken Kohlenstoffstripperfolie vor den Objektschlitzen des 90° -Analysiermagneten erzeugt.

von $860\text{ eV}/(10^{15}\text{at}/\text{cm}^2)$ bzw. $920\text{ eV}/(10^{15}\text{at}/\text{cm}^2)$ deutlich über dem Messwert.

Eine Abhängigkeit des elektronischen Energieverlustes von der elektronischen Konfiguration bzw. vom Bindungszustand der Atome des untersuchten Materials ist prinzipiell zu erwarten. Baek *et al.* [91] berichten für schwere Ionen bei den hier verwendeten Projektilgeschwindigkeiten Diskrepanzen bis zu maximal 7 % für das Bremsvermögen in verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen. Die Unterschiede zwischen den Messwerten liegen dabei an der Grenze der Signifikanz. Für die in Kapitel 5 vorgestellten Reichweite- und Mischprofile erfolgt die Umrechnung der Energieskala in eine Tiefenskala in der natürlichen Einheit von at/cm^2 unter Verwendung des oben angegebenen Messwertes für den spezifischen Energieverlust der $40\text{ MeV }^{197}\text{Au}^{19+}$ -Ionen in Kohlenstoff.

Die hochauflösenden ERD-Messungen erfolgen unter einem Raumwinkel $\Delta\Omega = 5\text{ msr}$ bei einem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$. Kleinere Streuwinkel φ werden aufgrund der zu-

nehmenden Beeinträchtigung durch Oberflächenrauigkeiten der Probe und den stark zunehmenden Weglängeneffekten der Kleinwinkelstreuung nicht angestrebt. Um Weglängeneffekte und den ionenoptischen Abbildungsfehler des Magnetspektrographen optimal zu korrigieren, wird als Einfallswinkel $\alpha = 4^\circ$ gewählt (vgl. Kap. 3.3.2).

Für die von der Probenoberfläche gestreuten ^{13}C -Ejektile wird eine Tiefenauflösung von 4×10^{15} at/cm² (volle Halbwertsbreite FWHM: full width half maximum) gemessen (vgl. auch Kap. 4.3.4). Dies entspricht etwa der Dicke einer (002)-Monolage in Graphit und erlaubt die Messung von ^{13}C -Konzentrationsprofilen auf atomarer Skala.

Die ERD-Analysen zeigen eine Oberflächenkontamination mit etwa 2×10^{14} at/cm² Sauerstoff, die aber die Tiefenprofile auf atomarer Skala nicht signifikant beeinflusst. Eine homogene Wasserstoffkonzentration in den amorphen Kohlenstoffschichten von etwa 2 at% wird nachgewiesen. Weitere Elementgehalte integriert über die analysierte Schichtdicke von 2×10^{17} at/cm² liegen unterhalb von 10^{13} at/cm².

Fazit: Das ERD-Experiment am Q3D-Magnetspektrographen erlaubt die Analyse von ^{13}C -Tiefenprofilen in ^{12}C -Schichten bei einer integralen ^{13}C -Flächenbelegung von 5×10^{14} at/cm² und gleichzeitiger atomarer Tiefenauflösung. Quantitative Reichweite- und Mischverteilungen für Kohlenstoffionen bei Energien $E_{Ion} < 1$ keV können erstmals mit der erforderlichen Genauigkeit vermessen werden.

4. Die Bayes'sche Datenanalyse

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf dem Vergleich der mittels ERD gemessenen Reichweite- und Mischverteilungen niederenergetischer Kohlenstoffionen in ta-C mit entsprechenden Simulationsrechnungen. Die Bewertung der ERD-Daten erfordert daher eine Quantifizierung der Unsicherheit der gemessenen Spektren als auch der Unsicherheit aller daraus abgeleiteten Größen.

Abb. 4.1 zeigt das gemessene ^{13}C -Reichweiteprofil \tilde{f} für die kinetische Ionenenergie $E_{Ion} = 92$ eV. Der Nullpunkt in der Tiefenskala markiert die Probenoberfläche. Der ^{13}C -Gehalt steigt an der Oberfläche steil an, erreicht in einer Tiefe von etwa 4×10^{15} at/cm² ein Maximum von etwa 4 at% und fällt dann bis in eine Tiefe von etwa 3×10^{16} at/cm² flach ab. Zusätzlich wird ein zweites, lokales Maximum in einer Tiefe von etwa 1×10^{16} at/cm² beobachtet. Der Schwerpunkt der Reichweiteverteilung gibt die mittlere Ionenreichweite. Die Standardabweichung gibt das Reichweitestraggling und ist

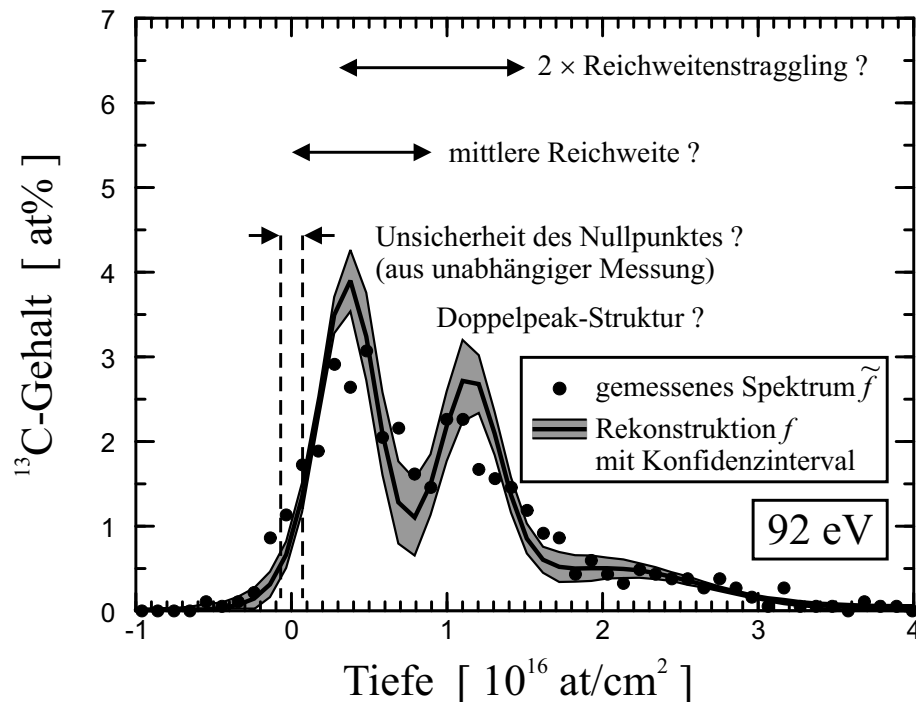


Abbildung 4.1: Das ^{13}C -Reichweiteprofil einer ta-C Probe, die mit kinetischer Energie $E_{Ion} = 92$ eV gewachsen wurde.

ein Maß für die Breite der Struktur. Diese Größen einschließlich deren Unsicherheiten sollen aus dem gemessenen ^{13}C -Spektrum \tilde{f} abgeleitet werden. Zudem ist zu beurteilen, ob die Doppelpeak-Struktur aus den Daten signifikant ist. Da die der Tiefenskala zugrundeliegende Energieskala nicht mit der erforderlichen Genauigkeit absolut festgelegt werden kann, müssen auch der Nullpunkt sowie dessen Unsicherheit anhand einer unabhängigen ERD-Messung bestimmt werden. Diese geforderte Bewertung der ERD-Daten wird wesentlich erschwert durch zwei Probleme:

- (1) Das gemessene Spektrum \tilde{f} ist verbreitert: Neben Verbreiterungsmechanismen, die in spezifischen Probeneigenschaften wie Oberflächenrauigkeit sowie Dicken- und Dichtefluktuationen der Schichten liegen, wird die Energieauflösung begrenzt durch die relative Energiebreite des Projektilstrahls, die kinematische Verbreiterung durch die Strahldivergenz, die intrinsische Detektorauflösung, Verbreiterungen aufgrund der Streuwinkelakzeptanz, Verbreiterungen aufgrund der thermischen Bewegung der analysierten Atome sowie die tiefenabhängigen Energieverbreiterungen durch Energieverluststreuung und Kleinwinkelstreuung [69, 86].
- (2) Das ERD-Experiment zählt die Anzahl der detektierten Ereignisse pro Energiekanal. Das gemessene Spektrum \tilde{f} ist demzufolge statistisch verrauscht.

Die gemessene Reichweiteverteilung \tilde{f} in Abb. 4.1 ist somit gegenüber der intrinsischen Reichweiteverteilung f verändert. Das Ziel ist nun, die intrinsische Reichweiteverteilung f aus dem experimentellen Tiefenprofil \tilde{f} zu rekonstruieren.

Formal wird die Aufgabenstellung wie folgt beschrieben: Alle Beiträge zur Energieverbreiterung werden in einer Transferfunktion für das gesamte System zusammengefasst, der sog. Apparatefunktion. Das verbreiterte, gemessene Spektrum $\tilde{f}(E)$ ergibt sich aus der Faltung

$$\tilde{f}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} f(E')A(E, E - E')dE', \quad (4.1)$$

wobei $f(E)$ das intrinsische Spektrum, das im idealen Fall ohne Energieverbreiterung gemessen würde, und $A(E, E - E')$ die Apparatefunktion darstellt. Aufgabe ist die Rekonstruktion des intrinsischen Spektrums $f(E)$ aus dem gemessenen Spektrum $\tilde{f}(E)$ unter Berücksichtigung der Apparatefunktion $A(E, E - E')$ und deren Unsicherheit sowie der Tatsache, dass das gemessene Spektrum $\tilde{f}(E)$ statistisch verrauscht ist. Zusätzlich müssen die Unsicherheit des rekonstruierten Spektrums (Konfidenzintervalle) sowie die Unsicherheit aller aus der Rekonstruktion f abgeleiteten Größen ermittelt werden. Um dies zu erreichen und signifikante Strukturen vom Rauschen zu unterscheiden, wurde durch Anwendung der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie ein konsistenter Formalismus zur Datenanalyse entwickelt, der die statistische Natur der Fehler inhärent berücksichtigt und eine Quantifizierung der Unsicherheit der Rekon-

struktionen ermöglicht.

Dieser Formalismus im Rahmen der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie wird im Folgenden erstmalig auf die Analyse von ERD-Messungen übertragen. In Abb. 4.1 ist das Ergebnis dieser Analyse für die ^{13}C -Reichweiteverteilung bei $E_{Ion} = 92$ eV vorab schon dargestellt, um aufzuzeigen, was mit der Bayes'schen Datenanalyse zu erreichen ist: Die rekonstruierte Verteilung f einschließlich des $\pm 1\sigma$ -Konfidenzintervalls wurden ermittelt für eine feste Apparatefunktion A . Die Doppelpeak-Struktur ist signifikant innerhalb der abgebildeten Konfidenzintervalle, die mittlere Reichweite sowie das Reichweitestragging einschließlich deren Unsicherheiten können ermittelt werden ⁽¹⁾.

Das Kapitel ist wie folgt strukturiert: Zunächst wird die Bayes'sche Wahrscheinlichkeitstheorie kurz vorgestellt. Der zweite Teil des Kapitels befasst sich mit der Bestimmung der Apparatefunktion einschließlich deren Unsicherheit. Der dritte Teil beschreibt die Anwendung des Entfaltungsformalismus auf die Analyse hochauflösender ERD-Spektren.

4.1 Die Bayes'sche Wahrscheinlichkeitstheorie

Die direkte Inversion von Gl. 4.1 gestaltet sich schwierig, falls die Eigenwerte⁽²⁾ der Apparatefunktion A über viele Größenordnungen schwanken. Als Resultat ergeben sich aussageleere Spektren, da der statistische Fehler der experimentellen Daten mit dem Reziproken kleiner Eigenwerte vervielfacht wird [92]. Ein möglicher Ausweg liegt in einer wahrscheinlichkeitstheoretischen Beschreibung des Problems. Das Ziel ist dabei, zu bestimmen, wie wahrscheinlich eine bestimmte Rekonstruktion f auf Grundlage der Messdaten und von zusätzlichem Vorwissen ist. Eine selbstkonsistente mathematische Methode zur Analyse verrauschter experimenteller Daten unter Berücksichtigung aller Unsicherheiten sowie von zusätzlichem Vorwissen ist gegeben durch die Bayes'sche Wahrscheinlichkeitstheorie [93]. Eine wichtige Klasse von Problemen umfasst die Analyse von positiven und additiven Funktionen, wie sie die ERD-Spektren darstellen. Die Bayes'sche Wahrscheinlichkeitstheorie in Kombination mit einer Entropiemaximierung zur bevorzugten Auswahl von Rekonstruktionen mit signifikanter Informationstiefe wird bezeichnet als Quantifizierte Maximum Entropie (QME) und wurde bereits erfolgreich auf viele Probleme der Datenanalyse angewendet [94, 95]. Die QME-Prozedur

⁽¹⁾In der abschließenden Analyse muss zusätzlich die Unsicherheit der Apparatefunktion A berücksichtigt werden (vgl. Kap. 4.2 und Kap. 4.3).

⁽²⁾Im Rahmen eines Zähl-experiments ergeben sich diskrete Verteilungen $\tilde{f} = (\tilde{f}_i)$ und $f = (f_j)$. Es gilt dann analog Gl. 4.1: $\tilde{f}_i = \sum_j A_{ij} f_j$

und eine Weiterentwicklung auf Basis der QME, die Adaptive Kernel Methode, sind ausführlich beschrieben in Ref. [93], die mathematischen und numerischen Details von QME sind dargestellt in Ref. [96]. Im Folgenden soll lediglich das Grundkonzept verdeutlicht werden.

Im konkreten Fall ist das Ziel die Bestimmung der sog. *Posterior*-Wahrscheinlichkeitsdichte $P(f | d, \sigma, A, I)$ für das intrinsische ERD-Spektrum f (f_j Ereignisse im Energiekanal E_j , $1 \leq j \leq N_f$) bei gegebenen Daten d (d_i Ereignisse mit Fehler σ_i im Energiekanal E_i , $1 \leq i \leq N_d$), bekannter Apparatfunktion A_{ij} und zusätzlichem Vorwissen, zusammengefasst in I . Der senkrechte Balken kennzeichnet eine bedingte Wahrscheinlichkeit, die entweder auf empirischer oder theoretischer Information beruht. Die *Posterior*-Wahrscheinlichkeitsdichte beinhaltet all die Information, die notwendig ist, um zu entscheiden, wie wahrscheinlich eine Rekonstruktion f ist. Ist $P(f | d, \sigma, A, I)$ bekannt, so werden die wahrscheinlichste Rekonstruktion \hat{f} und die gemittelte Rekonstruktion $\langle f_j \rangle$ bestimmt mittels

$$\hat{f} = \max_f P(f | d, \sigma, A, I), \quad (4.2)$$

sowie

$$\langle f_j \rangle = \int f_j P(f | d, I) d^N f. \quad (4.3)$$

Zusätzlich können Konfidenzintervalle ermittelt werden (vgl. Kap. 4.3.2). Das Bayes'sche Theorem ist eine Konsequenz der zwei möglichen Anwendungen der Produktregel $P(X, Y | Z) = P(X | Y, Z)P(Y | Z) = P(Y | X, Z)P(X | Z)$ mit den Aussagen X, Y und Z . Es verknüpft die unbekannte Größe $P(f | d, \sigma, A, I)$ mit bekannten Größen, der sog. *Likelihood*-Wahrscheinlichkeitsdichte $P(d | f, \sigma, A, I)$ und der sog. *Prior*-Wahrscheinlichkeitsdichte $P(f | \sigma, A, I)$, über

$$P(f | d, \sigma, A, I) = \frac{P(d | f, \sigma, A, I)P(f | \sigma, A, I)}{P(d | \sigma, A, I)}. \quad (4.4)$$

Aufgrund der logischen Unabhängigkeit von f und σ sowie f und A gilt $P(f | \sigma, A, I) = P(f | I)$. Die Ausdrücke *Posterior* und *Prior* haben eine *logische*, weniger eine *zeitliche* Bedeutung. Sie meinen lediglich *mit* und *ohne* Berücksichtigung der neuen Daten d . Da das Problem für gegebene Daten d formuliert ist und diese nicht variiert werden, ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(d | \sigma, A, I)$ in diesem Zusammenhang lediglich eine Normierungskonstante. In der Likelihood-Funktion $P(d | f, \sigma, A, I)$ findet die Fehlerstatistik des Experiments ihren Ausdruck, d.h. sie verknüpft die gemessenen Daten d und das zugrundeliegende Spektrum f mittels einer Wahrscheinlichkeitsaussage. Im konkreten Fall eines Zähl-experiments ergibt sich eine Poissonverteilung

$$P(d | f, \sigma, A, I) = \prod_{i=1}^{N_d} \frac{D_i^{d_i}}{d_i!} e^{-D_i}, \quad (4.5)$$

mit

$$D_i = \sum_{j=1}^{N_f} A_{ij} f_j . \quad (4.6)$$

Um nur die Information aus den Daten zu filtern, die auch signifikant vorhanden ist, wählt man den sog. Entropie–Prior⁽³⁾

$$P(f \mid \alpha, I) = \frac{1}{Z} e^{\alpha S} , \quad (4.7)$$

mit

$$S = \sum_{j=1}^{N_f} \left(f_j - m_j - f_j \ln \left(\frac{f_j}{m_j} \right) \right) . \quad (4.8)$$

Vorliegende Definition der Entropie S stammt aus der Informationstheorie und ist ein Maß für die Informationstiefe relativ zu einem Modellspektrum m . Dieses Spektrum m gewährleistet die Invarianz unter Parametertransformationen. Üblicherweise wählt man eine konstante Verteilung $m_j = c$; $1 \leq j \leq N_f$, wobei c durch Maximierung von $P(d \mid f, \sigma, A, I) = \prod_{i=1}^{N_d} \frac{D_i^{d_i}}{d_i!} e^{-D_i}$; $D_i = c \cdot \sum_{j=1}^{N_f} A_{ij}$, gewonnen wird. Z ist eine Normierungskonstante. Die Breite von $P(f \mid \alpha, I)$ wird kontrolliert durch den Parameter α : Je Größer α , desto schmaler der Entropie–Prior. Marginalisieren⁽⁴⁾ von α unter Verwendung einer geeigneten Verteilung $P(\alpha)$ liefert $P(f \mid I)$ [95].

Die Verwendung des Entropiepriors unterdrückt nicht vollständig das Potenzieren des Untergrundrauschens für kleine Eigenwerte der Apparatefunktion A . Aus diesem Grund wurde die *Adaptive–Kernel–Methode* entwickelt, die durch die adaptive Reduktion der Zahl der Freiheitsgrade in den formfreien Verteilungen eine effektive Unterdrückung von insignifikanten Oszillationen in den Entfaltungen f erreicht [92]. Diese Technik leistet eine lokale Glättung des Spektrums f mit einer starken Glättung in unstrukturierten Bereichen der Daten d und einer schwachen Glättung in Bereichen mit signifikanter Struktur. Die Glättung wird erreicht durch die Faltung einer Dichte h (*hidden density*) mit einem Kernel B ,

$$\check{f}(x; h, b) = \int dy B \left(\frac{x - y}{b(y)} \right) h(y) . \quad (4.9)$$

Die lokale Kernelbreite $b(y)$, die mit y variiert, und die Form des Kernels B werden determiniert durch Anwenden der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie. Eine detaillierte Darstellung ist zu finden in Ref. [93].

⁽³⁾Bei mehreren Verteilungen f_i mit gleicher *Likelihood* soll die Verteilung mit der geringsten Informationstiefe bevorzugt werden. Für positive und additive Verteilungen ist der uninformativste Prior der Entropie–Prior [97].

⁽⁴⁾Marginalisierung bezeichnet die Integration $P(f \mid I) = \int d\alpha P(f \mid \alpha, I) P(\alpha)$.

4.2 Die Apparatefunktion

Neben den Messdaten beinhaltet die Apparatefunktion $A(E, E - E')$ die entscheidende Information für die Aussagekraft der entfaltenen Spektren. Eine genaue und sorgfältige Bestimmung der Apparatefunktion $A(E, E - E')$ und deren Unsicherheit ist unabdingbar. Es stehen grundsätzlich zwei Verfahren zur Bestimmung von $A(E, E - E')$ zur Verfügung: Der experimentelle Weg über die Messung einer Probe mit bekannter Tiefenstruktur oder die theoretische Berechnung der einzelnen Beiträge zur Energieverbreiterung. Beide Möglichkeiten beinhalten offensichtliche Unsicherheiten. So hängt die Zuverlässigkeit der theoretischen Berechnungen ab von der Genauigkeit der zugrundegelegten theoretischen Modelle und davon, inwiefern alle Detektoreinflüsse bekannt sind. Die Qualität des experimentellen Verfahrens dagegen wird bestimmt vom Kenntnisgrad über die Zusammensetzung der Eichprobe. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann die Kombination der beiden Verfahren dazu dienen, eine Ober- und Untergrenze für die Breite der Apparatefunktion $A(E, E - E')$ zu ermitteln. Die Prozedur wird vorgestellt anhand des $^{13}\text{C}^{5+}$ -Spektrums aus einem $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Multilayer unter Verwendung eines 25 MeV ^{35}Cl -Strahls bei dem Einfallswinkel $\alpha = 7.5^\circ$ und dem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$ (vgl. Kap. 3.3.3).

4.2.1 Die experimentelle Apparatefunktion

Die experimentelle Bestimmung der Apparatefunktion erfordert eine geeignete Eichprobe. Im vorliegenden Fall dient hierfür der bereits in Kap. 3.3.3 vorgestellte $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Multilayer (Abb. 3.5). Dieser wurde mittels Elektronenstrahlverdampfung von angereichertem ^{13}C (99 at% ^{13}C , 1 at% ^{12}C) bzw. natürlichem Kohlenstoff gewachsen. Die Probe besteht aus mehreren, etwa $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicken ^{13}C -Schichten, die durch etwa $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicke ^{12}C -Schichten getrennt sind. Unterstellt man ein kastenförmiges intrinsisches ^{13}C -Tiefenprofil (Abb. 4.2(a)), so stellt die Breite der generierten Apparatefunktion $A(E, E - E')$ eine Maximalbreite dar. Dies resultiert aus der Tatsache, dass das tatsächliche Tiefenprofil der Eichprobe sicher breiter ist als kastenförmig. Entfaltungen unter Verwendung dieser Apparatefunktion werden Spektren liefern, deren Strukturen eine maximale Schärfe haben, also von minimaler Breite sind. Dies gilt unter der Maßgabe, dass die Oberflächenrauigkeit und Inhomogenität der untersuchten Probe nicht größer sind als die Oberflächenrauigkeit und Inhomogenität des verwendeten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Multilayers und statistische Verbreiterung vernachlässigt wird.

Die Bestimmung der Apparatefunktion $A(E, E - E')$ bei genauer Kenntnis des intrinsischen Spektrums $f(E)$ erfolgt über Inversion von Gl. 4.1 mittels der Adaptiven-Kernel-Methode. Dies ist nur möglich für jeweils eine feste Energie E' und deutlich

getrennte Strukturen in den gemessenen Daten d . In unserem Fall kann eine Berechnung der Apparatfunktion $A(E, E - E')$ erfolgen für die Energien $E' = E_1$, $E' = E_2$ und $E' = E_5$ (Abb. 4.2(a)).

Für die Anwendung hieße dies eine Beschränkung der Entfaltung auf Strukturen, deren Schwerpunkte gerade an diesen Energien plaziert sind. Angestrebt aber wird die Kenntnis der energieabhängigen Apparatfunktion $A(E, E - E')$ für das gesamte Energiespektrum E' , eine alternative Methode für die Bestimmung von A musste gefunden werden.

Entfaltet man für $E' = E_2$ das gemessene Datenspektrum d mit einem kastenförmigen Tiefenprofil und alternativ mit einem Gaussprofil gleicher Varianz (Abb. 4.2(b))⁽⁵⁾, so ergeben sich annähernd gaussförmige Antwortfunktionen $A(E_2, E - E_2)$, die mit sehr hoher Genauigkeit übereinstimmen⁽⁶⁾ (siehe Abb. 4.2(c)). Dies legt nahe, die Antwortfunktion $A(E, E - E')$ (im Folgenden $A_{exp}(E, E - E')$ genannt) folgendermaßen zu generieren:

Die Apparatfunktion $A_{exp}(E, E - E')$ wird gaussförmig angenommen⁽⁷⁾:

$$A(E, E - E') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_A(E')} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E'}{\sigma_A(E')} \right)^2 \right]. \quad (4.10)$$

An die einzelnen Peaks des gemessenen Spektrums d werden Gausskurven gefittet. Die Varianz der Antwortfunktion $\sigma_A^2(E_i)$ wird berechnet gemäß⁽⁸⁾

$$\sigma_A^2(E_i) = \sigma_d^2(E_i) - \sigma_k^2(E_i); \quad 1 \leq i \leq 5, \quad (4.11)$$

mit der Varianz der an das gemessene Spektrum gefitteten Gausskurven $\sigma_d^2(E_i)$ und der Varianz der kastenförmigen Profile $\sigma_k^2(E_i)$. Um eine obere Grenze für die Breite der Apparatfunktion $A_{exp}(E, E - E')$ zu generieren, wird zusätzlich ein Fehler von 10 % für die beschriebene Prozedur berücksichtigt. Das durch die Punkte $(E_i, 1.1 \times \sigma_A(E_i))$, $1 \leq i \leq 5$ definierte Polynom 4.ter Ordnung liefert $\sigma_A(E')$ innerhalb des gesamten betrachteten Energiebereichs (Abb. 4.3(a)).

Die aus den Messdaten bestimmte Breite der Apparatfunktion $\sigma_A(E')$ stagniert für Tiefen $x > 2 \times 10^{17}$ at/cm². Dies ist möglicherweise zurückzuführen auf eine Zunahme der Dickenfluktuationen der Schichten während des Wachstums des ¹³C/¹²C-Multilayers.

⁽⁵⁾Ein Kastenprofil k der Breite Δ hat die Varianz $\sigma_k^2 = \Delta^2/12$

⁽⁶⁾Dies liegt an der Statistik: Für eine größere Anzahl von Ereignissen in den gemessenen Spektren werden die Unterschiede deutlicher.

⁽⁷⁾Dies ist wegen der Gaussform der Apparatfunktion in Abb. 4.2(c) plausibel, und auch physikalisch sinnvoll, da die dominierenden Beiträge zur Energieverbreiterung ebenfalls gaussförmig sind.

⁽⁸⁾Die Faltung $g * h$ zweier Gausskurven g (Varianz σ_g^2) und h (Varianz σ_h^2) ergibt eine Gausskurve mit Varianz $\sigma_{g*h}^2 = \sigma_g^2 + \sigma_h^2$

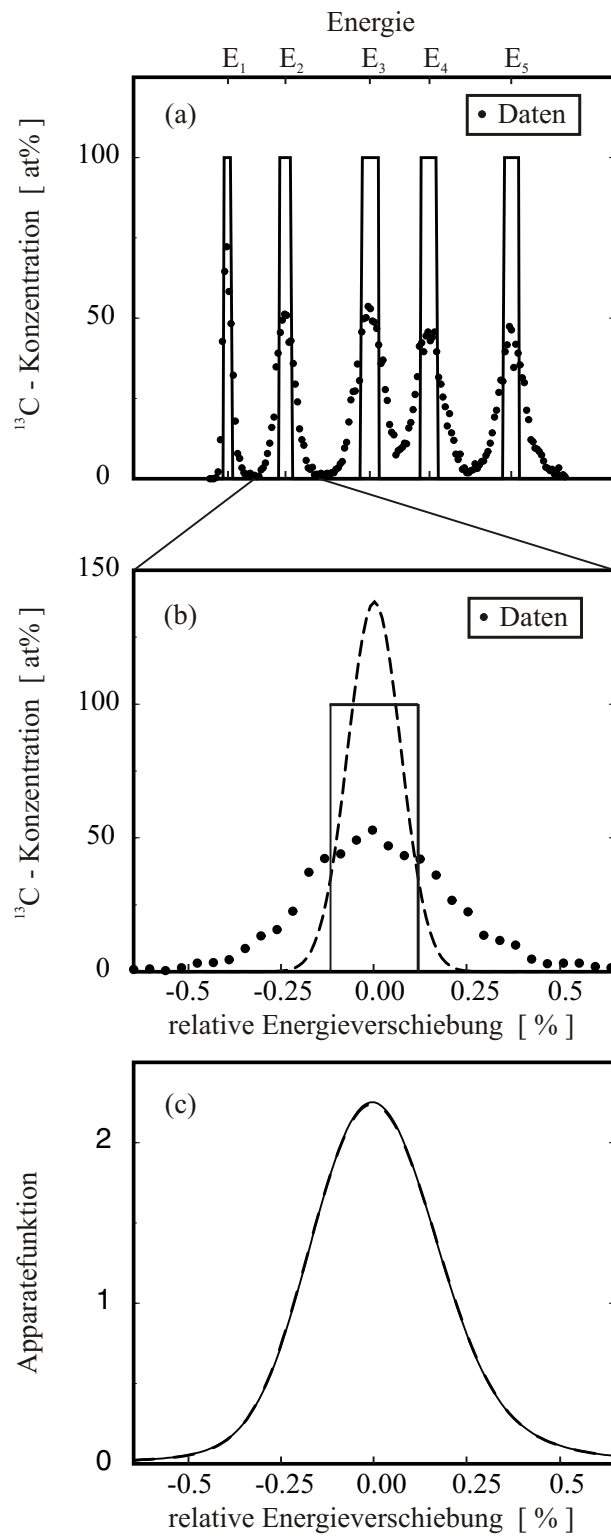


Abbildung 4.2: Entfaltung der Apparatefunktion A . Die Lösungen für ein kastenförmiges intrinsisches Spektrum f und eine gaussförmige Verteilung gleicher Varianz σ^2 (gestrichelt) sind übereinandergeplottet (c).

4.2.2 Die theoretische Apparatefunktion

Zusätzlich wird die Apparatefunktion $A(E, E - E')$ theoretisch berechnet. Hier wird das von Szilágyi et al. entwickelte Computerprogramm DEPTH [98] verwendet. Die

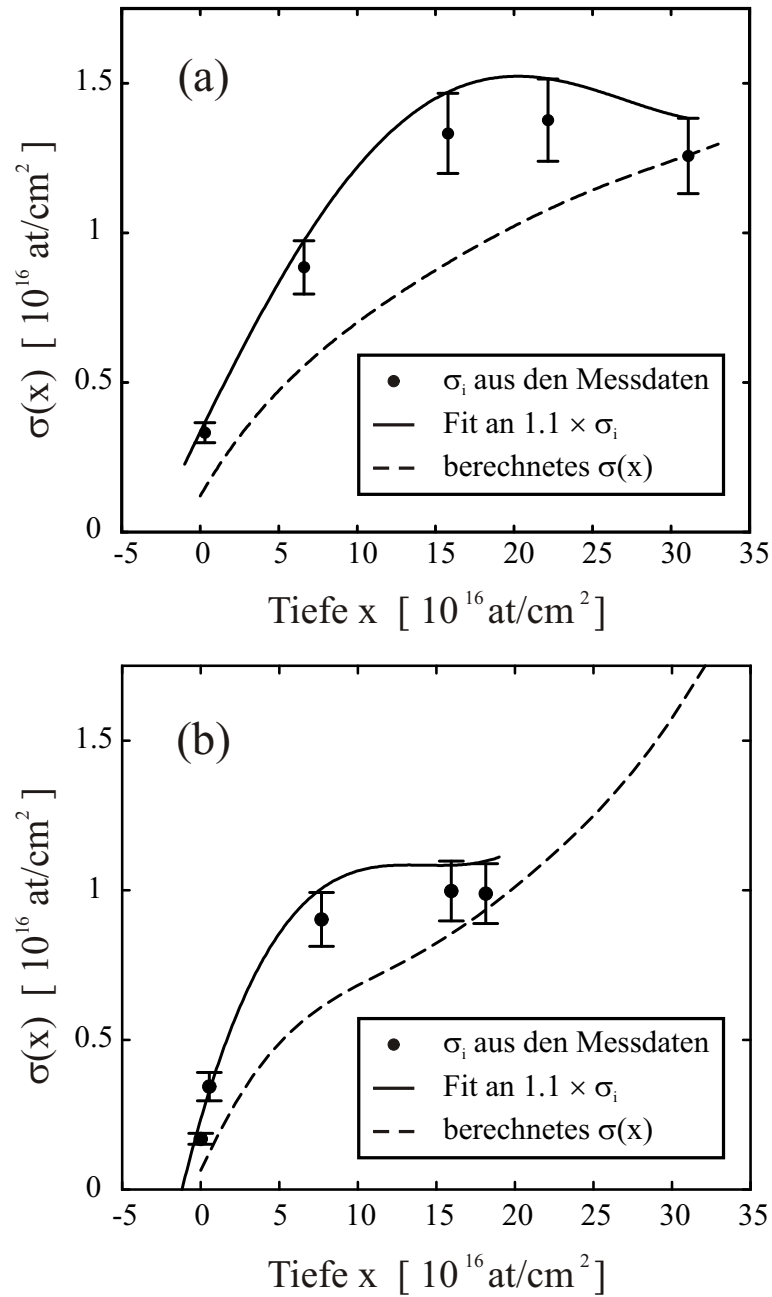


Abbildung 4.3: Vergleich zwischen der Standardabweichung der aus den Messdaten bestimmten Apparatefunktion σ_{exp} und den mit DEPTH berechneten Werten σ_{DEPTH} für (a) einen 25 MeV ^{35}Cl -Strahl bei dem Einfallswinkel $\alpha = 7.5^\circ$ und dem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$ und (b) einen 40 MeV ^{197}Au -Strahl bei dem Einfallswinkel $\alpha = 4^\circ$ und dem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$.

Tiefenauflösung in ERD-Experimenten wird abhängig von der Tiefe des Herkunfts-ortes der Rückstoßionen unterhalb der Probenoberfläche iterativ berechnet. Es wird nur die aus Energieverluststreuung und Kleinwinkelstreuung resultierende Energieverbreiterung sowie eine intrinsische Detektorauflösung $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$ berücksichtigt. Aufgrund der Vernachlässigung aller übrigen Beiträge zur Energieverbreiterung wird die berechnete Energiebreite als untere Grenze für die Varianz der Apparatefunktion σ_A^2 betrachtet. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, zu diskutieren, inwiefern diese Annahme gerechtfertigt ist und die mittels der theoretischen Apparatefunktion A_{DEPTH} berechneten Rekonstruktionen eine maximale Breite haben. Ein Problem stellt die Energieverluststreuung dar. Diese wird mit dem Programm DEPTH gemäß der Formel von Bohr und den zusätzlichen Korrekturen von Chu *et. al* [98] berechnet. Frühere Messungen mit 60 MeV Ni-Ionen zeigten eine geringere Energieverbreiterung als die erwähnten Theorien [20]. Da genaue Messungen der Energieverbreiterung für die hier verwendeten Ionen fehlen, sind die theoretischen Werte unsicher. Im Gegensatz zu den theoretische Berechnungen beinhaltet die experimentell bestimmte Apparatefunktion $A_{exp}(E, E - E')$ Verbreiterungseffekte, die in spezifischen Eigenschaften der Eichprobe begründet sind wie Oberflächenrauigkeit, Dichte- und Dickenfluktuationen der Kohlenstoffschichten, Verunreinigungen sowie durch atomares Mischen verbreiterte Grenzschichten. Die Breite der gemessenen Apparatefunktion σ_{exp} muss deshalb Größer sein als der berechnete Wert σ_{DEPTH} . Die Beobachtung, dass in Abb. 4.3(a) σ_{exp} und σ_{DEPTH} in einer Tiefe von etwa 3×10^{17} at/cm² annähernd gleich groß sind, kann auch als Hinweis darauf gewertet werden, dass das Programm DEPTH die Energieverbreiterung aufgrund von Energieverluststreuung und/oder Kleinwinkelstreuung überschätzt. Die Breiten von mittels A_{DEPTH} berechneten Rekonstruktionen können deshalb nur unter Einschränkung als obere Grenze betrachtet werden.

Abbildung 4.3(b) zeigt die Standardabweichung der gemessenen Apparatefunktion σ_{exp} und die entsprechenden theoretischen Werte σ_{DEPTH} für einen 40 MeV ¹⁹⁷Au Strahl, einen Einfallswinkel $\alpha = 4^\circ$ und einen Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$. Dies sind die experimentellen Bedingungen für die in den Folgekapiteln dargestellten Messungen. Die Standardabweichungen $\sigma_{exp}(x = 0)$ and $\sigma_{exp}(x = 1.8 \times 10^{17}$ at/cm²) werden bestimmt aus der Messung des ¹³C-Tiefenprofils einer mittels Elektronenstrahlverdampfung gewachsenen, etwa 1.8×10^{17} at/cm² dicken ¹³C-Schicht. Unter Zugrundelegung eines kastenförmigen intrinsischen ¹³C-Tiefenprofils gibt die Anstiegsbreite von 13% auf 87% des Maximalwertes der ¹³C-Konzentration die Tiefenauflösung an der Oberfläche und damit die volle Halbwertsbreite (FWHM) der gaussförmigen Apparatefunktion in der Tiefe $x = 0$. Die analoge Prozedur für die abfallende Flanke gibt $\sigma_{exp}(x = 1.8 \times 10^{17}$ at/cm²). Die verbleibenden drei Aufpunkte $(E_i, \sigma_A(E_i))$ werden bestimmt mittels der

bereits beschriebenen Prozedur unter Verwendung des $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Multilayers.

4.3 Auswertung der ERD–Spektren

Die Analyse von ERD–Spektren erfordert sowohl eine formfreie Rekonstruktion der Spektren als auch die Quantifizierung der Unsicherheit der Rekonstruktion und aller daraus abgeleiteten Größen. Die Anwendung des oben dargestellten Formalismus im Rahmen der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie leistet beides. Dies wird in diesem Kapitel anhand der Auswertung von hochauflösenden ERD–Spektren demonstriert werden. Die Ergebnisse der Analyse in Bezug auf Reichweiten und Mischen niederenergetischer Ionen werden in Kap. 5 eingehend diskutiert. Hier sollen die methodischen Aspekte dargestellt werden.

4.3.1 Formfreie Rekonstruktion

Im Folgenden werden die gemessenen ^{13}C –Spektren formfrei entfaltet. Abbildung 4.4 zeigt die gemessenen Spektren als auch die entsprechenden Maximum–A–Posteriori (MAP) Rekonstruktionen (Gl. 4.2) \hat{f}_{exp} (bezüglich der Apparatefunktion A_{exp}) und \hat{f}_{DEPTH} (bezüglich der Apparatefunktion A_{DEPTH}) für die ^{13}C –Reichweiteprofile von Proben, die mit kinetischer Energie $E_{Ion} = 32$ eV (Abb. 4.4 (a)) bzw. $E_{Ion} = 222$ eV (Abb. 4.4 (b)) gewachsen wurden. Alle MAP Rekonstruktionen zeigen deutlich asymmetrische Strukturen, steile Anstiegsflanken und flachere abfallende Flanken hin zum Volumen der amorphen Kohlenstoffschichten. Bei Verwendung der Apparatefunktion maximaler Breite A_{exp} werden deutlich schmälere Strukturen rekonstruiert als bei Verwendung der Apparatefunktion A_{DEPTH} . Dies liegt zum einen daran, dass die Breite von A_{exp} in der Tiefe $x \approx 1 \times 10^{16}$ at/cm² etwa 3–mal größer ist als die Breite von A_{DEPTH} , und zum anderen daran, dass sowohl die Breite der entfalteten Strukturen als auch die Breite von A_{exp} im Bereich von etwa 3×10^{15} at/cm² liegen (Abb. 4.3(b)). Abbildung 4.4 zeigt den wesentlichen Einfluss der Apparatefunktion und unterstreicht die absolute Notwendigkeit, gemessene Spektren unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Apparatefunktion zu entfalten, falls die Breite beobachteter Strukturen und die Breite der Apparatefunktion in der gleichen Größenordnung liegen.

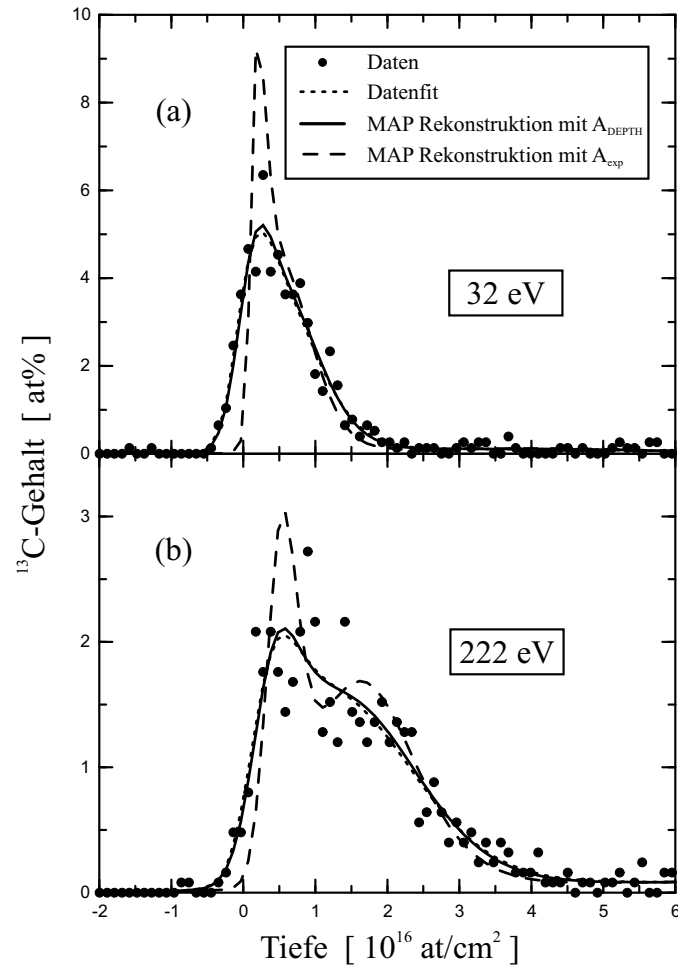


Abbildung 4.4: Die MAP Rekonstruktionen bezüglich A_{DEPTH} und A_{exp} für die ^{13}C -Reichweiteprofile der Proben, die mit kinetischer Energie (a) $E_{Ion} = 32$ eV bzw. (b) $E_{Ion} = 222$ eV gewachsen wurden.

4.3.2 Signifikanz von Strukturen

Eine zentrale Aufgabe der Datenanalyse besteht in der Beurteilung der Signifikanz beobachteter Strukturen. Die Rekonstruktionen in Abbildung 4.4 (b) zeigen beide ein Maximum an der Oberfläche und eine breitere Schulter in größerer Tiefe, für die Entfaltung bezüglich A_{exp} werden sogar zwei Maxima beobachtet. Die dargestellten Rekonstruktionen sind adaptiv geglättet durch Faltung mit einem gaussförmigen Kernel B , dessen lokale Breite $b(y)$ durch Anwenden des Bayes'schen Verfahrens bestimmt wird (vgl. Gl. 4.9). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Unsicherheit der Rekonstruktionen entwickelt, das Konfidenzintervalle ermittelt unter Einbeziehung von Korrelationen der einzelnen Energiekanäle entsprechend der lokalen Kernelbreite $b(y)$ (Standardabweichung): Für den aktuellen Energiekanal x_i werden

alle Energiekanäle innerhalb $[\min(x_j : x_j + b(x_j) - x_i \geq 0, \max(x_k : x_k - b(x_k) - x_i \leq 0)]$ berücksichtigt.

Abb. 4.5 zeigt die MAP-Rekonstruktionen \hat{f}_{DEPTH} und \hat{f}_{exp} sowie die jeweiligen Konfidenzintervalle für das ^{13}C -Reichweiteprofil bei der kinetischen Energie $E_{Ion} = 222$ eV (vgl. Abb. 4.4 (b)). Die Konfidenzintervalle repräsentieren ± 1 Standardabweichung σ der Posterior-Wahrscheinlichkeitsdichte $P(f | d, \sigma, A, I)$. Für die Entfaltung sowohl bezüglich A_{exp} als auch bezüglich A_{DEPTH} sind die steilen Anstiegsflanken, das Maximum an der Oberfläche sowie eine zweite, breitere Struktur signifikant innerhalb des $\pm 1 \sigma$ Konfidenzintervalls. Das zweite Maximum in der Rekonstruktion bezüglich A_{exp} dagegen ist nicht signifikant (vgl. auch Kap. 5).

Die in Abb. 4.6 dargestellten MAP-Rekonstruktionen für das Reichweitenprofil

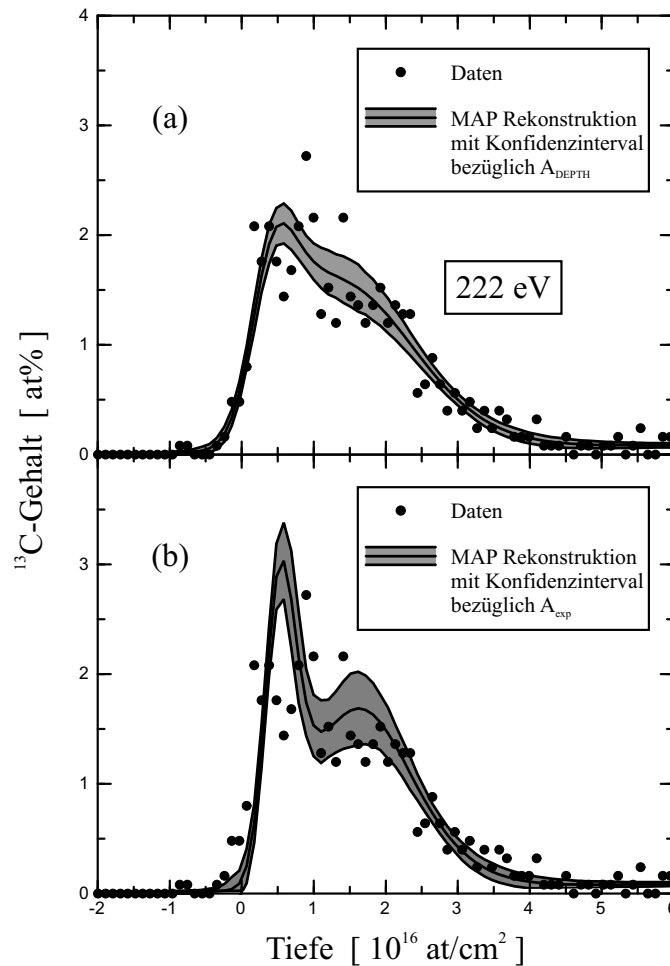


Abbildung 4.5: Das ^{13}C -Oberflächenprofil einer ta-C Probe, die mit kinetischer Energie $E_{Ion} = 222$ eV gewachsen wurde: (a) die MAP Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{DEPTH} , (b) die MAP Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{exp} .

bei $E_{Ion} = 92$ eV zeigen bezüglich A_{DEPTH} als auch bezüglich A_{exp} eine ausgeprägte Doppelstruktur mit zwei Maxima. Die große Breite des Konfidenzintervalls für die tieferliegende Struktur in Abb. 4.6 (b) deutet auf ein schmales Maximum mit entsprechend großer Krümmung in der Posterior-Wahrscheinlichkeitsdichte $P(f | d, \sigma, A, I)$. Innerhalb des $\pm 1\sigma$ -Konfidenzintervalls sind beide beobachteten Maxima sowohl für die MAP-Rekonstruktion bezüglich A_{DEPTH} als auch bezüglich A_{exp} signifikant (vgl. auch Kap. 5).

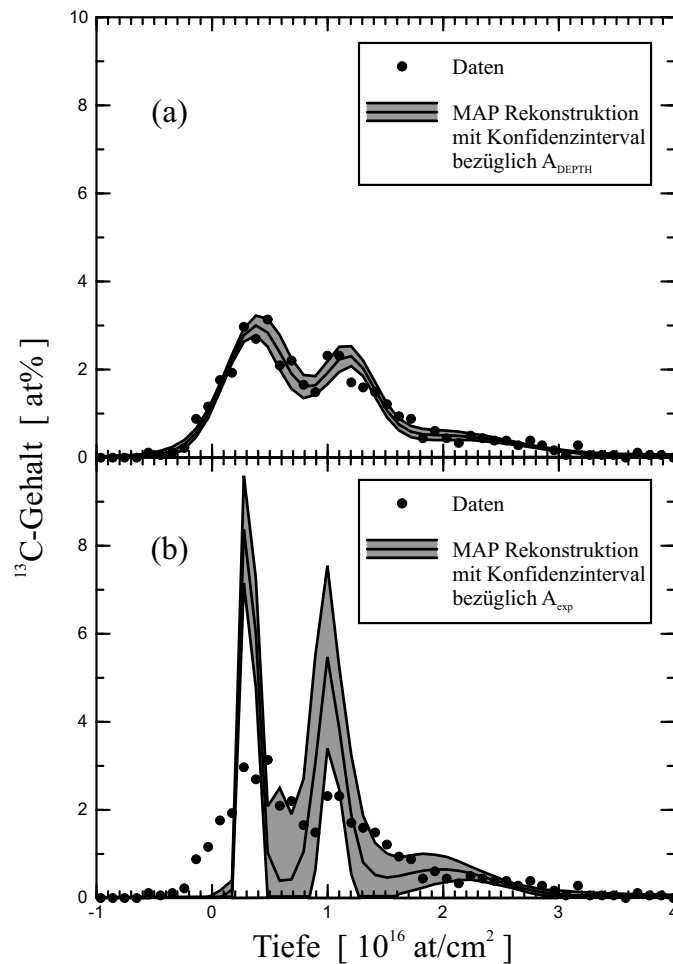


Abbildung 4.6: Das ^{13}C -Oberflächenprofil einer ta-C Probe, die mit kinetischer Energie $E_{Ion} = 92$ eV gewachsen wurde: (a) die MAP-Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{DEPTH} , (b) die MAP-Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{exp} .

4.3.3 Die tiefenabhängige ^{13}C -Ausbeute für den Ladungszustand $q = 4+$

Am Q3D-Magnetspektrographen kann jeweils nur ein Ladungszustand der Rückstoßionen detektiert werden. Die Bestimmung der tiefenabhängigen Ausbeute des jeweils analysierten Ladungszustandes ist damit entscheidend für die Analyse hochauflöser ERD-Spektren. Die Kalibrierung erfolgt mittels des ^{13}C -Tiefenprofils einer etwa 1.8×10^{17} at/cm² dicken ^{13}C -Schicht, die durch Elektronenstrahlverdampfung gewachsen wurde.

Abbildung 4.7 zeigt das gemessene Spektrum der $^{13}\text{C}^{4+}$ -Ejektile aus der oben beschriebenen Probe sowie die Maximum-A-Posteriori (MAP) Rekonstruktionen \hat{f}_{DEPTH} und \hat{f}_{exp} . Die Anstiegsbreite der Messdaten von 13% ^{13}C -Konzentration auf 87% ^{13}C -Konzentration gibt die Tiefenauflösung an der Oberfläche mit der vollen Halbwertsbreite von 4×10^{15} at/cm². Beide Rekonstruktionen zeigen Fluktuationen im Tiefenprofil mit zwei Maxima und einer Senke bis zu einer Tiefe von etwa 1.5×10^{16} at/cm². Für die Entfaltung bezüglich A_{DEPTH} wird innerhalb des $\pm 1\sigma$ -Konfidenzintervalls eine leichte Oberflächenüberhöhung um etwa 5 at% – 15 at% beobachtet, das darauffolgende Minimum sowie das zweite Maximum dagegen sind nicht signifikant (Abb. 4.7 (a)). Die Rekonstruktion bezüglich A_{exp} zeigt eine deutliche Oberflächenstruktur mit einer vollen Halbwertsbreite von etwa 1.5×10^{15} at/cm², einer maximalen Konzentration über 400 at% und einem integralen Gehalt von etwa 6×10^{15} at/cm² (Abb. 4.7 (b)). Dies entspricht in etwa eineinhalb (002)-Monolagen in pyrolithischem Graphit. Dem Oberflächenmaximum folgt ein signifikantes Minimum mit ^{13}C -Konzentrationen um 50 at% sowie ein weiteres Maximum mit einer ^{13}C -Konzentration signifikant über 105 at%.

Eine mögliche Erklärung für die Strukturen in Abb. 4.7 (b) kann darin liegen, dass die verwendete Apparatfunktion A_{exp} zu breit gewählt ist. Auch Effekte aus einer tiefenabhängigen Detektorantwort wie etwa aus einer leicht unterschiedlichen Nachweisefizienz verschiedener PIN-Dioden, aus Inhomogenitäten des Drahtes sowie aus den Abbildungseigenschaften des Q3D-Magnetspektrographen können nicht vollständig ausgeschlossen werden. Diese führen zu leichten Fluktuationen in den Daten, die dann in den Rekonstruktionen potenziert werden.

Ein wesentlicher Anteil der beobachteten Fluktuation im Tiefenprofil ist möglicherweise aber auch auf eine Fluktuation des Verhältnisses von elektronischer und nuklearer Dichte zurückzuführen. Die Fluktuation gleicht der Struktur, die auch bei den Messungen mit Monolagenauflösung an pyrolithischem Graphit beobachtet wurde [20]. Die Rekonstruktion einer Oberflächenstruktur mit dem integralen Gehalt einer Graphitmonolage würde bei einer vollen Halbwertsbreite von 1.5×10^{15} at/cm² in einer maximalen Konzentration von etwa 250 at% resultieren. Die Ausbildung von Clustern

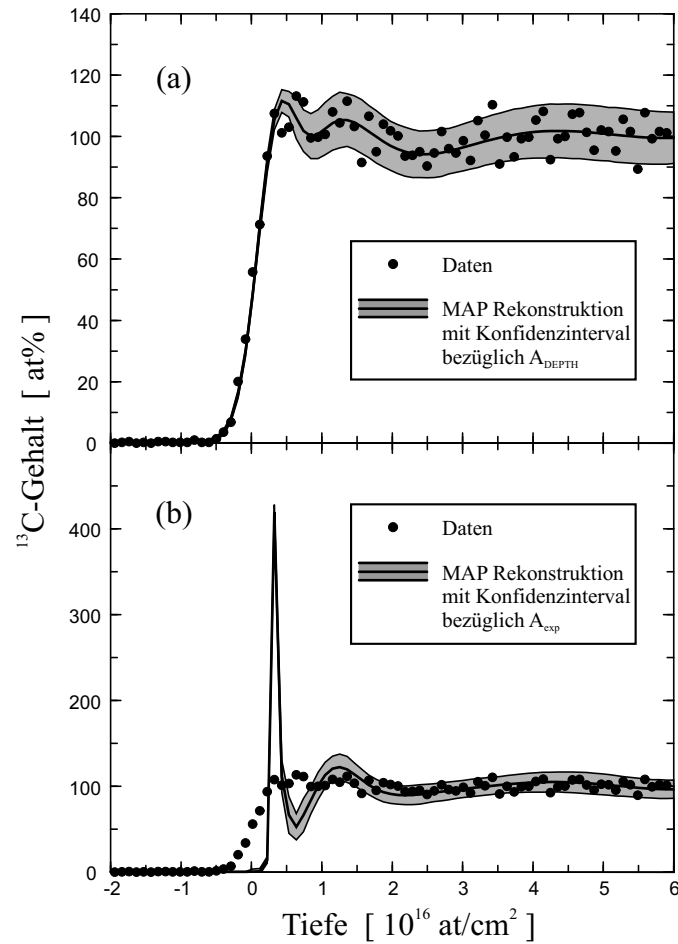


Abbildung 4.7: Spektrum der $^{13}\text{C}^{4+}$ -Ejektile aus einer etwa 1.8×10^{16} at/cm 2 dicken ^{13}C -Schicht, die mittels Elektronenstrahlverdampfung gewachsen wurde: (a) die MAP-Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{DEPTH} , (b) die MAP-Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{exp} .

aus C-Atomen als Erklärung für tiefenabhängige Dichteschwankungen scheint möglich, auch wenn die Proben keine Fernordnung in Beugungsexperimenten zeigen. Baek *et al.* [91] berichten Energieverlustunterschiede aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen in verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen maximal bis zu 7 % (vgl. Kap. 3.4). Auch diese können somit Fluktuationen in der tiefenabhängigen Ladungsausbeute erklären.

Ladungsaustausch-Prozesse dagegen sollten zu einem glatten Profil führen [82]. Oszillationen in der Stoppingpower sind auch bei ladungsabhängigen Prozessen im Nichtgleichgewicht nicht bekannt [81]. Oberflächen-Channeling ist nicht zu erwarten, da die kritischen Winkel für Channeling um mehr als eine Größenordnung kleiner als

die Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkel der Ionen sind.

Die Abbildungen 4.7 (a) und (b) zeigen wiederum die Bandbreite der möglichen Rekonstruktionen aufgrund der Unsicherheit der Apparatefunktion. Die Lösungen reichen von einem annähernd konstanten Konzentrationsprofil mit lediglich einer leichten Oberflächenüberhöhung in Abb. 4.7 (a) bis hin zu einem stark fluktuierendem Tiefenprofil in Abb. 4.7 (b). Aus zusätzlichen Messungen von ^{13}C -Tiefenprofilen für die Ladungszustände $q = 3+$ und $q = 5+$ kann für den prominentesten Ladungszustand $q = 4+$ eine annähernd tiefenunabhängige Ausbeute von etwa 55 % abgeleitet werden. Die Ursache für die Fluktuationen in den oben betrachteten Rekonstruktionen für diesen Ladungszustand ist noch unklar, Ladungsaustauschprozesse können jedoch ausgeschlossen werden. Die ^{13}C -Reichweite- und Mischprofile werden auf Basis der für den Ladungszustand $q = 4+$ der ^{13}C -Ejektile gemessenen Spektren erstellt.

4.3.4 Der Nullpunkt der Tiefenskala

Die Position der Oberfläche definiert den Nullpunkt der Tiefenskala in den gemessenen ERD-Spektren und ist damit unbedingte Voraussetzung für die Erstellung verlässlicher Tiefenprofile. Da die Energieskala nicht mit der erforderlichen Genauigkeit absolut festgelegt werden kann, erfolgte die Kalibrierung in früheren Arbeiten [20, 82] folgendermaßen: Der Nullpunkt der Tiefenskala wird definiert als der Punkt, an dem die gemessene Elementkonzentration einer reinen, ausschließlich aus dem analysierten Element bestehenden Schicht 50% des jeweiligen Maximalwertes beträgt. Dies ist sinnvoll, da die Faltung einer Stufenfunktion mit einer Gaussfunktion beliebiger Breite immer eine Kurve ergibt, deren ansteigende Flanke die Stufenfunktion gerade bei 50% des Maximalwertes schneidet. Ein Hauptproblem dieser Prozedur liegt allerdings darin, dass die Unsicherheit des Nullpunkts nicht quantifiziert werden kann.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit besteht in dem Vergleich gemessener Tiefenprofile mit entsprechenden theoretischen Berechnungen. In den molekulardynamischen Simulationen wird die jeweilige Tiefe bestimmt über die Anzahl der darüberliegenden Atome pro Fläche (vgl. Kap. 5.2.3 bzw. Kap. 5.4) ⁽⁹⁾. Um größtmögliche Kompatibilität mit den theoretischen Ergebnissen zu erreichen, wird zur Bestimmung des Nullpunktes der Tiefenskala folgende Prozedur durchgeführt:

Die Kalibrierung erfolgt mittels des ^{13}C -Tiefenprofils einer reinen, etwa 4×10^{16} at/cm² dicken ^{13}C -Schicht, die mit kinetischer Energie $E_{Ion} = 92$ eV auf etwa 12

⁽⁹⁾Bei den TRIM.SP-Rechnungen [99, 100] wird die Tiefe in metrischen Einheiten angegeben. Die Positionen der Substratotope werden bei vorgegebener Dichte mittels einer Zufallsverteilung gewählt (vgl. Kap. 5.2.2). Auch hier gibt innerhalb der Statistik die Umrechnung der metrischen Einheit in die natürliche Einheit at/cm² die jeweilige Tiefe als Anzahl der darüberliegenden Atome pro Fläche.

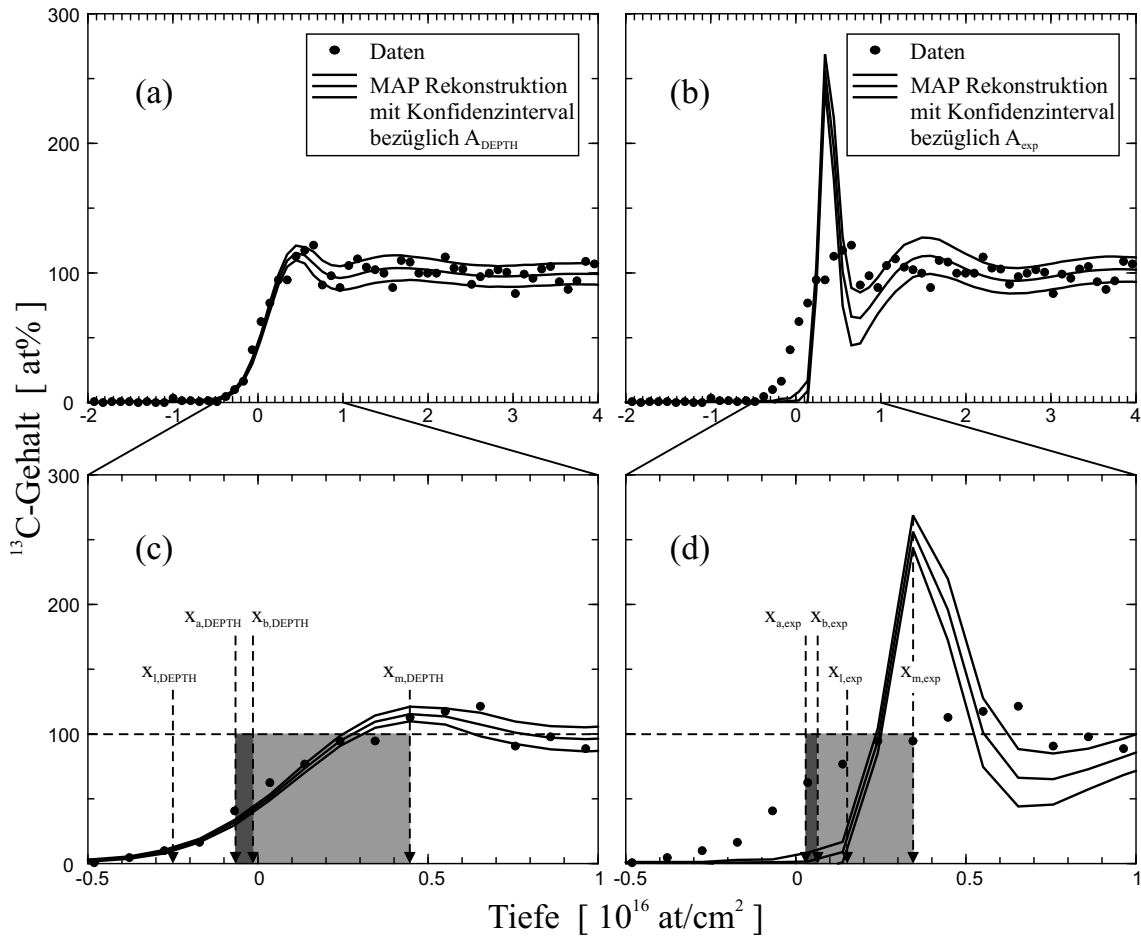


Abbildung 4.8: ^{13}C -Spektrum einer etwa $5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ dicken ^{13}C -Schicht, die mit kinetischer Energie $E_{Ion} = 92 \text{ eV}$ gewachsen wurde: (a) die MAP-Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{DEPTH} , (b) die MAP-Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{exp} , sowie jeweils vergrößert in (c) und (d).

nm ^{12}C gewachsen wurde. Abbildung 4.8 zeigt die MAP-Rekonstruktionen \hat{f}_{DEPTH} und \hat{f}_{exp} einschließlich der Konfidenzintervalle für das ^{13}C -Spektrum dieser Probe. Der Nullpunkt ist bereits auf den später bestimmten Wert gesetzt. Beide Rekonstruktionen zeigen Fluktuationen im Tiefenprofil mit zwei Maxima und einer Senke bis zu einer Tiefe von etwa $2 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ (Abb. 4.8(a,b)). Diese Fluktuationen sind ähnlich denen, die für das ^{13}C -Spektrum der mittels Elektronenstrahlverdampfung gewachsenen Probe beobachtet werden (Abb. 4.7). Das Maximum an der Oberfläche ist sowohl in der Rekonstruktion bezüglich A_{DEPTH} als auch bezüglich A_{exp} signifikant innerhalb des $\pm 1\sigma$ -Konfidenzintervalls (Abb. 4.8(c,d)).

Der Nullpunkt der Tiefenskala wird bestimmt anhand des prominenten Oberflächenmaximums. Der Position des Maximalwertes der Konzentration x_m wird als Tiefe

die Anzahl der darüberliegenden Atome pro Fläche zugeordnet (Abb. 4.8(c,d)). Diese Konvention ist sinnvoll: Einer idealen Stufenfunktion wird die Anstiegskante als Nullpunkt zugeordnet, bei Monolagenauflösung wird die oberste Monolage in die Tiefe einer halben Monolage gesetzt. Ausgehend von der Faltung einer Stufenfunktion mit einer Gaussfunktion beliebiger Breite wird genau der Wendepunkt der resultierenden Fehlerfunktion als Nullpunkt bestimmt. Der vorgeschlagene Formalismus ist insofern auch konsistent mit der in früheren Arbeiten verwendeten Konvention (siehe oben).

Die Integration der jeweiligen Rekonstruktion f bis zur Position des Maximums x_m unter der Berücksichtigung des $\pm 1\sigma$ -Konfidenzintervalls gibt jeweils zwei Extremwerte für die Lage des Nullpunkts x_a und x_b (Abb. 4.8(c,d)). Zur Unterdrückung von Untergrundeffekten wird jeweils eine untere Integrationsgrenze x_l so gewählt, dass $f(x_l)$ 10 % des Maximalwertes von $f(x)$ beträgt. Der Mittelwert der Konzentration in der Tiefe von 1×10^{16} at/cm² bis 4×10^{16} at/cm² wird als der Volumenwert von 100 at% definiert. Die Unsicherheit dieser Mittelwertbildung liegt bei etwa 2 % und kann im Folgenden vernachlässigt werden. Damit gilt:

$$\int_{x_l}^{x_m} (f \pm 1\sigma)(x) dx = (x_m - x_{a,b}) \times 100. \quad (4.12)$$

Die Rekonstruktion bezüglich A_{DEPTH} mit den Integrationsgrenzen $x_{l,DEPTH}$ und $x_{m,DEPTH}$ resultiert in den Werten $x_{a,DEPTH}$ bzw. $x_{b,DEPTH}$ mit $x_{b,DEPTH} - x_{a,DEPTH} = 0.50 \times 10^{15}$ at/cm² (Abb. 4.8(c)), die Berechnung bezüglich A_{exp} mit den Integrationsgrenzen $x_{l,exp}$ und $x_{m,exp}$ gibt die Werte $x_{a,exp}$ bzw. $x_{b,exp}$ mit $x_{b,exp} - x_{a,exp} = 0.35 \times 10^{15}$ at/cm² (Abb. 4.8(d)). Die Berücksichtigung der Unsicherheit der Apparatfunktion ergibt den Nullpunkt der Tiefenskala $x_0 = (x_{a,DEPTH} + x_{b,exp})/2$ mit der Unsicherheit $\pm(x_{b,exp} - x_{a,DEPTH})/2 = \pm 0.65 \times 10^{15}$ at/cm².

Die Anwendung dieses Formalismus auf das ¹³C-Spektrum der mittels Elektronenstrahlverdampfung gewachsenen Probe (Abb. 4.7) gibt einen um 0.10×10^{15} at/cm² abweichenden Nullpunkt. Anhand der ¹³C-Spektren in Abb. 4.7 und Abb. 4.8 wird damit der Nullpunkt der Tiefenskala x_0 mit einer Genauigkeit von $\Delta x_0 = \pm 0.7 \times 10^{15}$ at/cm² bestimmt.

4.3.5 Abgeleitete Größen und deren Unsicherheit

Die Quantifizierung von aus den Messdaten abgeleiteten Größen sowie deren Unsicherheiten ist wesentlicher Bestandteil jeder Datenanalyse. Bei gegebener Apparatfunktion A werden für die aus der Rekonstruktion f abgeleitete Größe $g(f)$ der Mittelwert $\langle g(f)_A \rangle$ und dessen Unsicherheit $\sqrt{\langle (\Delta g(f))_A^2 \rangle}$ bestimmt durch

$$\langle g(f)_A \rangle = \int g(f) P(f | d, A, I) d^N f, \quad (4.13)$$

sowie

$$\sqrt{\langle (\Delta g(f))_A^2 \rangle} = \sqrt{\langle g(f)_A^2 \rangle - \langle g(f)_A \rangle^2}. \quad (4.14)$$

Die Berechnung erfolgt mittels Markov-Chain-Monte-Carlo (MCMC) Integration [101]. Die Unsicherheit $\sqrt{\langle (\Delta g(f))_A^2 \rangle}$ spiegelt die Statistik des Experiments wider. Zusätzlich muss die Unsicherheit der Apparatfunktion ΔA berücksichtigt werden. Hier erfolgt dies durch Entfaltung bezüglich A_{exp} und A_{DEPTH} . Der Formalismus soll im Folgenden anhand der Berechnung der ersten und zweiten Momente von Tiefenprofilen veranschaulicht werden.

Das erste Moment der in Abbildung 4.4 (a) dargestellten Rekonstruktionen gibt die mittlere Reichweite \bar{x} von C-Ionen in ta-C für die kinetische Energie $E_{Ion} = 32$ eV (vgl. Kap. 5), d. h. $g(f) = \bar{x} = \int_a^b x f(x) dx / \int_a^b f(x) dx$. Zur Unterdrückung von Untergrundeffekten werden die Integrationsgrenzen a und b so gewählt, dass $\hat{f}(a)$ 10% des Maximalwertes von $\hat{f}(x)$ in der Anstiegsflanke der Rekonstruktion beträgt und $\hat{f}(b)$ entsprechend in der abfallenden Flanke. Die Rekonstruktionen bezüglich A_{exp} und A_{DEPTH} geben die Werte $\langle \bar{x}_{exp} \rangle = (4.97 \pm 0.26) \times 10^{15}$ at/cm² und $\langle \bar{x}_{DEPTH} \rangle = (5.03 \pm 0.23) \times 10^{15}$ at/cm². Die Schwerpunkte der Strukturen in Abbildung 4.4(a) werden durch die Entfaltung mit verschiedenen Apparatfunktionen kaum verschoben. Unter Berücksichtigung beider Ergebnisse folgt $\langle \bar{x}_{exp+DEPTH} \rangle = (4.99 \pm 0.28) \times 10^{15}$ at/cm². Für die Bestimmung der absoluten Unsicherheit von \bar{x} muss zusätzlich die Unsicherheit des Nullpunkts der Tiefenskala von $\pm 0.7 \times 10^{15}$ at/cm² (vgl. Kap. 4.3.4) beachtet werden und es folgt $\langle \bar{x} \rangle = (5.0 \pm 1.0) \times 10^{15}$ at/cm² (vgl. Kap. 5.2.4). Der dominierende Anteil der Unsicherheit in der mittleren Reichweite $\langle \bar{x} \rangle$ resultiert also aus der Unsicherheit bei der Bestimmung des Nullpunktes.

Als charakteristische Größe für die Breite einer Struktur wird deren Standardabweichung σ ermittelt, d. h. $g(f) = \sigma = \sqrt{\int_a^b (x - \bar{x})^2 f(x) dx / \int_a^b f(x) dx}$. Mit den oben beschriebenen Integrationsgrenzen a und b geben die Rekonstruktionen bezüglich A_{DEPTH} und A_{exp} in Abb. 4.4 (a) die Werte $\langle \sigma_{DEPTH} \rangle = (4.45 \pm 0.24) \times 10^{15}$ at/cm² und $\langle \sigma_{exp} \rangle = (3.19 \pm 0.22) \times 10^{15}$ at/cm². Im Gegensatz zu den entsprechenden Werten für die Reichweite ist die Differenz $\langle \sigma_{DEPTH} \rangle - \langle \sigma_{exp} \rangle = 1.26 \times 10^{15}$ at/cm² deutlich größer als die Einzelunsicherheiten $\sqrt{\langle (\Delta \sigma)^2 \rangle_{exp}} = 0.24 \times 10^{15}$ at/cm² bzw. $\sqrt{\langle (\Delta \sigma)^2 \rangle_{DEPTH}} = 0.22 \times 10^{15}$ at/cm². Die Unsicherheit der Strukturbreiten in Abb. 4.4(a) wird dominiert durch die Unsicherheit der Apparatfunktion ΔA und nicht durch die Statistik des Experiments, die in $\sqrt{\langle (\Delta \sigma)^2 \rangle_{DEPTH}}$ bzw. $\sqrt{\langle (\Delta \sigma)^2 \rangle_{exp}}$ ihren Ausdruck findet. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse für A_{exp} und A_{DEPTH} folgt $\langle \sigma \rangle = (3.8 \pm 0.9) \times 10^{15}$ at/cm² (vgl. Kap. 5.2.4). Die Standardabweichung der Struktur, die nur einer Monolage in Graphit entspricht, kann mit einer absoluten Genauigkeit entsprechend etwa plusminus einer viertel Monolage ermittelt werden.

In Kap. 5 wird die Breite von Mischstrukturen diskutiert. Diese Strukturen liegen in einer Tiefe von etwa 1×10^{17} at/cm². Die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Apparatefunktion kann hier bis zu 2.5×10^{16} at/cm² betragen (vgl. Abb. 4.3(b)). Es ist deshalb unerlässlich, die Zuverlässigkeit der gemessenen Mischstrukturen zu quantifizieren. Insbesondere muss überprüft werden, inwiefern die Strukturbreiten durch die Messapparatur selbst bedingt sind. Der oben beschriebene Formalismus leistet beides. Abbildung 4.9 zeigt die MAP Rekonstruktionen \hat{f}_{exp} und \hat{f}_{DEPTH} für das ¹³C-Grenzflächenprofil einer Probe, die mit kinetischer Energie $E_{Ion} = 32$ eV gewachsen wurde. Die MAP Rekonstruktion bezüglich A_{exp} ist deutlich schmaler als die MAP Rekonstruktion bezüglich A_{DEPTH} . Die Breite von A leistet einen wesentlichen Beitrag zur Breite des gemessenen, unentfalteten ¹³C-Grenzflächenprofils. Analog zu oben wird

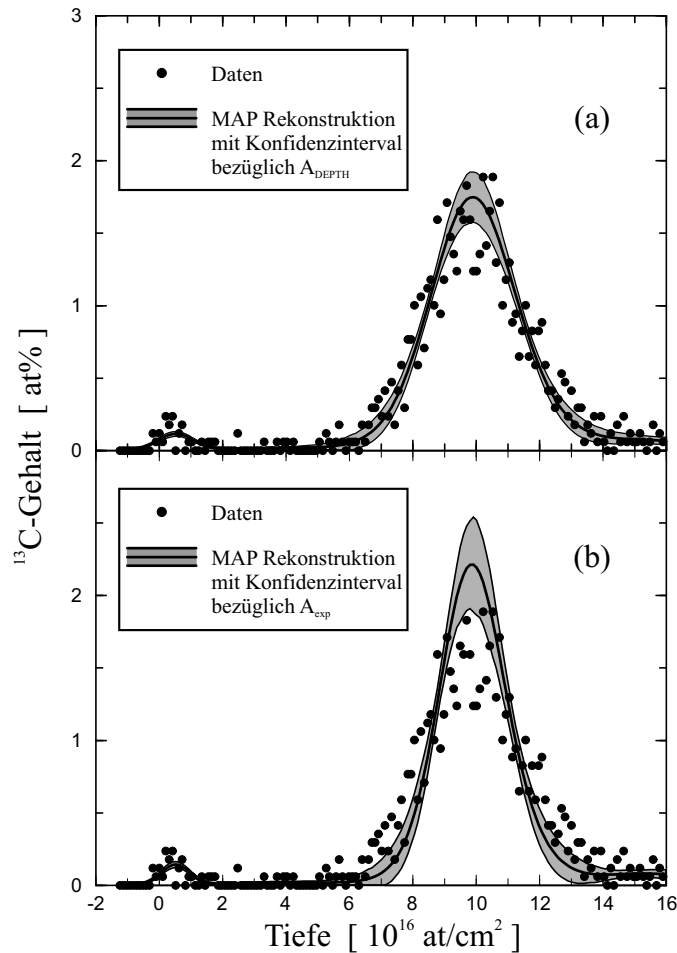


Abbildung 4.9: Das ¹³C-Grenzflächenprofil einer ta-C Probe, die mit kinetischer Energie $E_{Ion} = 32$ eV gewachsen wurde: (a) die MAP Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{DEPTH} , (b) die MAP Rekonstruktion mit Konfidenzintervall bezüglich A_{exp} .

die Standardabweichung des ^{13}C -Grenzflächenprofils $\langle \sigma \rangle$ ermittelt. Die Integrationsgrenzen a und b werden so gewählt, dass $\langle f(a) \rangle$ und $\langle f(b) \rangle$ 20% des Maximalwertes von $\langle f(x) \rangle$ betragen. Es ergeben sich die Werte $\langle \sigma_{exp} \rangle = (9.4 \pm 0.4) \times 10^{15}$ at/cm² und $\langle \sigma_{DEPTH} \rangle = (11.6 \pm 0.4) \times 10^{15}$ at/cm². Die Unsicherheit der Apparatfunktion ΔA dominiert die Unsicherheit der Breite des Grenzflächenprofils $\langle \sigma \rangle$. Unter Berücksichtigung beider Ergebnisse folgt $\langle \sigma \rangle = (10.5 \pm 1.5) \times 10^{15}$ at/cm² (vgl. Kap. 5.3.5). Die Standardabweichung eines in einer Tiefe von etwa 10 nm liegenden ^{13}C -Grenzflächenprofils kann trotz der Unsicherheiten der Apparatfunktion mit einer absoluten Genauigkeit von etwa ± 1.5 Å bestimmt werden.

4.4 Zusammenfassung

Der quantitative Vergleich der experimentellen Reichweite- und Mischverteilungen niederenergetischer Kohlenstoffionen in ta-C mit entsprechenden Simulationsrechnungen erfordert eine hohe Genauigkeit bei der Bewertung der ERD-Daten. Das Ziel ist die Rekonstruktion der intrinsischen Tiefenprofile aus den verbreiterten, statistisch veräuschten Daten.

In der Bayes'schen Datenanalyse wird das Problem wahrscheinlichkeitstheoretisch formuliert. Die Posterior-Wahrscheinlichkeitsdichte beinhaltet all die Information, die notwendig ist, um zu entscheiden, wie wahrscheinlich eine bestimmte Rekonstruktion auf Grundlage der Messdaten und von zusätzlichem Vorwissen ist. Das Bayes'sche Theorem verknüpft die Posterior-Wahrscheinlichkeitsdichte mit der Likelihood-Wahrscheinlichkeitsdichte, die die Fehlerstatistik des Experiments beinhaltet und der Prior-Wahrscheinlichkeitsdichte, die das Vorwissen ohne Berücksichtigung der neuen Daten widerspiegelt. Die Verwendung des Entropie-Prior modifiziert die Posterior-Wahrscheinlichkeitsdichte entsprechend der Informationstiefe der jeweiligen Rekonstruktionen, die Likelihood für das ERD-Experiment ist gegeben durch die Poissonverteilung. Um insignifikante Oszillationen innerhalb der Rekonstruktionen zu vermeiden, werden die Spektren zusätzlich adaptiv geglättet durch Entfaltung mittels der Adaptiven-Kernel-Methode.

Ein entscheidendes Vorwissen für den Entfaltungsfomalismus ist gegeben durch die Antwortfunktion der Messapparatur, die sog. Apparatfunktion. Diese wird bestimmt über theoretischen Berechnungen mit dem Programm DEPTH von Szilágyi *et al.* sowie durch die Messung einer geeigneten Eichprobe. Die Kombination beider Verfahren ermöglicht zusätzlich die Quantifizierung der Unsicherheit der Apparatfunktion.

Die Auswertung der ERD-Spektren mittels der Bayes'schen Datenanalyse erlaubt die formfreie Rekonstruktion der intrinsischen Tiefenprofile. Die Unsicherheiten der Re-

konstruktionen sowie aller daraus abgeleiteten Größen können quantifiziert werden. Der Nullpunkt der Tiefenskala wird mit einer Genauigkeit von $\pm 0.7 \times 10^{15}$ at/cm² bestimmt. Damit können Reichweite- und Mischprofile niederenergetischer Kohlenstoffionen erstmals mit der Genauigkeit analysiert werden, die notwendig ist, um Experiment und Theorie quantitativ zu vergleichen.

5. Reichweite und Mischen niederenergetischer Kohlenstoffionen in ta-C

Es werden die ersten Messungen von Reichweite- und Mischverteilungen für Kohlenstoffionen in ta-C bei kinetischen Energien kleiner als 1 keV vorgestellt. Bis dato werden auch keine entsprechenden Experimente mit anderen niederenergetischen Ionen berichtet, deren spezifisches Bremsvermögen durch die nukleare Wechselwirkung dominiert wird ⁽¹⁾. Der quantitative Vergleich von Experiment und Theorie steht im Mittelpunkt dieses Kapitels. Mögliche Ursachen beobachteter Übereinstimmungen bzw. Diskrepanzen zwischen Messung und Simulation, insbesondere hinsichtlich der mikroskopischen Aspekte des Subplantationsprozesses, werden diskutiert.

5.1 Probenpräparation

Das Ziel ist die Messung von Tiefenprofilen für Kohlenstoffionen, die innerhalb einer Kohlenstoffmatrix implantiert wurden. Wie bereits in Kap. 3 erwähnt, erfordert dies eine „Markierung“ der deponierten C-Ionen. Im vorliegenden Fall wird dies erreicht durch die Deposition von $^{13}\text{C}^+$ -Ionen in eine reine ^{12}C -Matrix. Die Kohlenstoffschichten werden auf Siliziumsubstraten ($18 \times 18 \times 0.5 \text{ mm}^3$, Oberflächenorientierung (100)) gewachsen. Diese werden unmittelbar vor dem Beschichtungsprozess mit 1 keV $^{40}\text{Ar}^+$ -Ionen gereinigt, um die Oberflächenschicht aus Siliziumoxid abzutragen und Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Ausgehend von diesen Substraten werden für Ionenenergien zwischen $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ und $E_{Ion} = 692 \text{ eV}$ zwei Klassen von Proben hergestellt (Abb. 5.1):

Für die Messung der ^{13}C -Reichweiteprofile wird in einer ersten Klasse von C-Filmen zunächst mit definierter Energie E_{Ion} eine etwa 12 nm dicke ^{12}C -Schicht gewachsen, anschließend werden $5 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$ $^{13}\text{C}^+$ -Ionen mit derselben Energie E_{Ion} depo-

⁽¹⁾Leblanc und Ross berichten Messungen von Reichweiteverteilungen für Wasserstoff- bzw. Deuteriumionen bei Ionenenergien zwischen 200 eV und 2 keV [102]. Für Wasserstoff- bzw. Deuteriumionen dominiert auch bei diesen Energien der elektronische Energieverlust.

niert. Die Fluenz von 5×10^{14} at/cm² ¹³C entspricht in etwa einer Siebtel Monolage und wird deshalb so klein gewählt, um ein Mischen der ¹³C-Atome untereinander weitestgehend zu vermeiden. Berechnungen mit dem Programm TRIDYN [103, 99] (siehe auch Kap. 5.3.2) zeigen – mit Ausnahme des integralen Gehalts – bei Fluenzen unterhalb 1×10^{15} at/cm² ¹³C keine signifikante Abhängigkeit der ¹³C-Tiefenprofile von der Fluenz. Auch molekulardynamische Simulationen [61] (siehe auch Kap. 5.2.3) beobachten keine signifikanten Unterschiede zwischen ¹³C-Tiefenprofilen bei der Fluenz 5×10^{14} at/cm² ¹³C und ¹³C-Tiefenprofilen im Grenzfall von ¹³C-Fluenz gleich Null. Die Herstellung der für die Messung der ¹³C-Mischprofile bestimmten zweiten Klasse von Proben erfolgt zunächst analog wie oben beschrieben, zusätzlich werden dann etwa 9×10^{16} at/cm² ¹²C (entsprechend der jeweiligen Dichte etwa 6–9 nm ¹²C) mit derselben Energie E_{Ion} deponiert. Um den Einfluss etwaiger Dicken- bzw. Dichtefluktuationen der ¹²C-Deckschicht zu untersuchen, werden zusätzlich Proben mit 3×10^{16} at/cm² ¹²C- bzw. 5×10^{16} at/cm² ¹²C-Deckschichten gewachsen.

Die Proben werden mittels massenseparierter Ionenstrahldeposition (MSIBD) von der Gruppe Hofsäss, Universität Göttingen, gewachsen. Diese Technik bietet die reinsten Depositionsbedingungen und erlaubt eine unabhängige Kontrolle der Depositions-

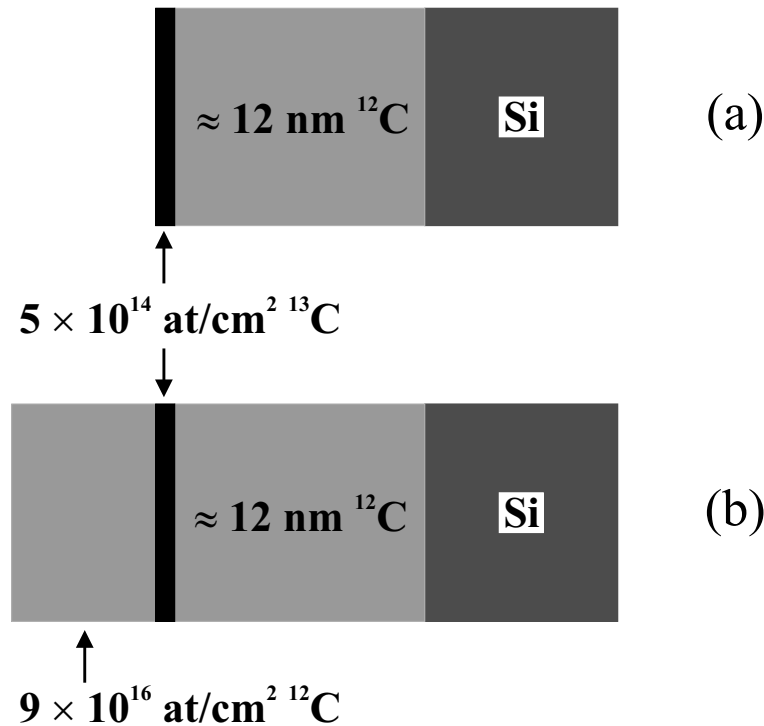


Abbildung 5.1: Probenaufbau: Die ¹³C-Tiefenprofile aus (a) ergeben die Reichweiteprofile für die jeweilige Energie E_{Ion} , die ¹³C-Tiefenprofile aus (b) die entsprechenden Mischprofile.

parameter Ionenenergie, Ionenfluss, Ionenart, Druck und Substrattemperatur. Abb. 5.2 zeigt schematisch das MSIBD-System mit Ionenquelle, Massenseparation, Strahlführungselementen und der UHV-Depositionskammer [7, 104]. In der Glühkathoden-Quelle vom Typ Sidenius werden durch Stoßionisation C^+ -Ionen erzeugt und anschließend auf 30 keV beschleunigt. Nach der Beschleunigungszone folgt eine Fokussierlinse und anschließend der 90° -Separationsmagnet, der die C-Ionen nach ihrer magnetischen Steifigkeit filtert. Eine Einzellinse und eine Quadrupollinse führen den Ionenstrahl zum Deflektor, der den Strahl elektrostatisch um wenige Grad ablenkt und so verhindert, dass energetische Neutralteilchen auf das Substrat treffen. In der Depositionskammer wird der Ionenstrahl mit einer Frequenz von 1 kHz homogen über eine Fläche von etwa 2 cm^2 gerastert. Die C^+ -Ionen werden elektrostatisch auf die gewünschte Energie E_{Ion} abgebremst, indem das Substrat auf das Potential $(30\text{ keV} - E_{Ion}/e)$ gelegt wird. Die Genauigkeit bei der Einstellung der Ionenenergie E_{Ion} wird dabei durch die Extraktion aus der Ionenquelle auf $\pm 8\text{ eV}$ limitiert. Der Ionenfluss wird über eine Strommessung am Substrat bestimmt. Die Strahlströme liegen zwischen $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Integration über die Zeit liefert die Gesamtzahl der deponierten C^+ -Ionen. Durch den Einsatz differentieller Pumpstufen herrscht in der UHV-Depositionskammer während der Deposition ein Druck von besser als 10^{-6} Pa .

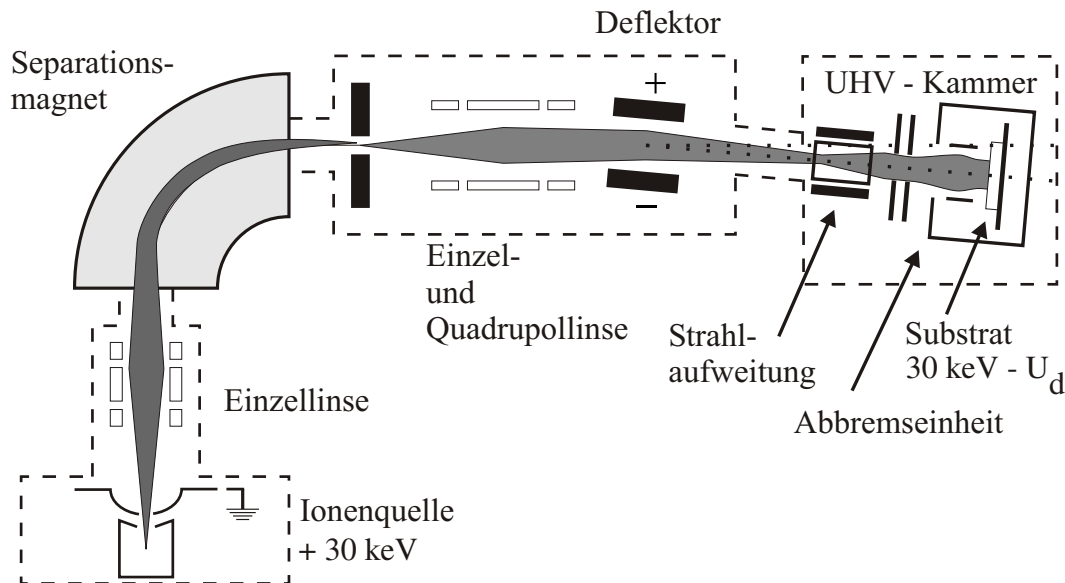


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der MSIBD-Anlage ADONIS in Göttingen.

5.2 Reichweiteverteilungen

5.2.1 Experiment

Die ^{13}C -Reichweiteprofile werden analysiert mittels hochauflösender elastic recoil detection (ERD). Der experimentelle Aufbau, die Messmethode sowie die experimentellen Rahmenbedingungen für die hochauflösenden Messungen sind beschrieben in Kap. 3. Die verwendete Datenanalyse im Rahmen der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie ist ausführlich dargestellt in den Kapiteln 4 und 4.3.

Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die gemessenen ^{13}C -Reichweiteverteilungen für Ionenenergien zwischen $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ und $E_{Ion} = 692 \text{ eV}$. Der Nullpunkt der Tiefenskala markiert die Oberfläche der Kohlenstofffilme und wird aus einer unabhängigen Messung an einer reinen ^{13}C -Probe mit einer Genauigkeit von $\pm 7 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$ bestimmt (siehe Kap. 4.3.4). Für eine angenommene Dichte von 2 g/cm^3 an der Oberfläche der a-C-Filme entspricht dies einer Unsicherheit des Nullpunkts von $\pm 0.7 \text{ \AA}$. Die abgebildeten MAP-Rekonstruktionen werden ermittelt bezüglich einer Apparatefunktion, deren tiefenabhängige Breite sich zusammensetzt aus der gemessenen Tiefenauflösung an der Probenoberfläche von $4 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ (FWHM, vgl. auch Kap. 3.4) und den mittels des Programms DEPTH [98] berechneten Beiträgen aus Energieverluststreuung und Kleinwinkelstreuung von Projektil und Ejektil (vgl. Kap. 4.2). Die grau unterlegten Flächen in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 veranschaulichen die Unsicherheit (± 1 Standardabweichung σ) der jeweiligen Rekonstruktion (vgl. Kap. 4.3.2).

Die gemessenen Spektren zeigen asymmetrische Strukturen, steile Anstiegsflanken und flache, abfallende Schultern hin zum Volumen der Kohlenstoffschichten. Der Schwerpunkt der Profile wandert mit wachsender Ionenenergie E_{Ion} in größere Tiefen, ausserdem werden die Verteilungen breiter. Für $E_{Ion} \leq 222 \text{ eV}$ wird zudem eine Substruktur beobachtet: ein Peak nahe der Probenoberfläche sowie eine zweite, breitere Struktur in größerer Tiefe (Abb. 5.3(a-d), Abb. 5.4 (b) und (c)). Während für $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ das Maximum der Verteilung direkt an der Oberfläche plaziert ist, wird dieses bei allen Energien $47 \leq E_{Ion} \leq 222 \text{ eV}$ in der gleichbleibenden Tiefe von etwa $4 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ beobachtet. Für $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ und $E_{Ion} = 92 \text{ eV}$ zeigen die Entfaltungen sogar zwei lokale Maxima (Abb. 5.3 (a) und (d)). Im Falle von $E_{Ion} = 92 \text{ eV}$ ist der Doppelpeak innerhalb der $\pm 1 \sigma$ Konfidenzintervalle signifikant (vgl. Kap. 4.3.2). Das Reichweiteprofil für $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ ist konsistent mit einer breiten Schulter, eine zweite Struktur unterhalb des Peaks nahe der Probenoberfläche dagegen ist signifikant wie bei allen Profilen für Ionenenergien kleiner als 222 eV . Für $E_{Ion} = 472 \text{ eV}$ und $E_{Ion} = 692 \text{ eV}$ werden keine ausgeprägten Schultern entfaltet, die beobachtete Asymmetrie der Verteilungen jedoch ist deutlich signifikant.

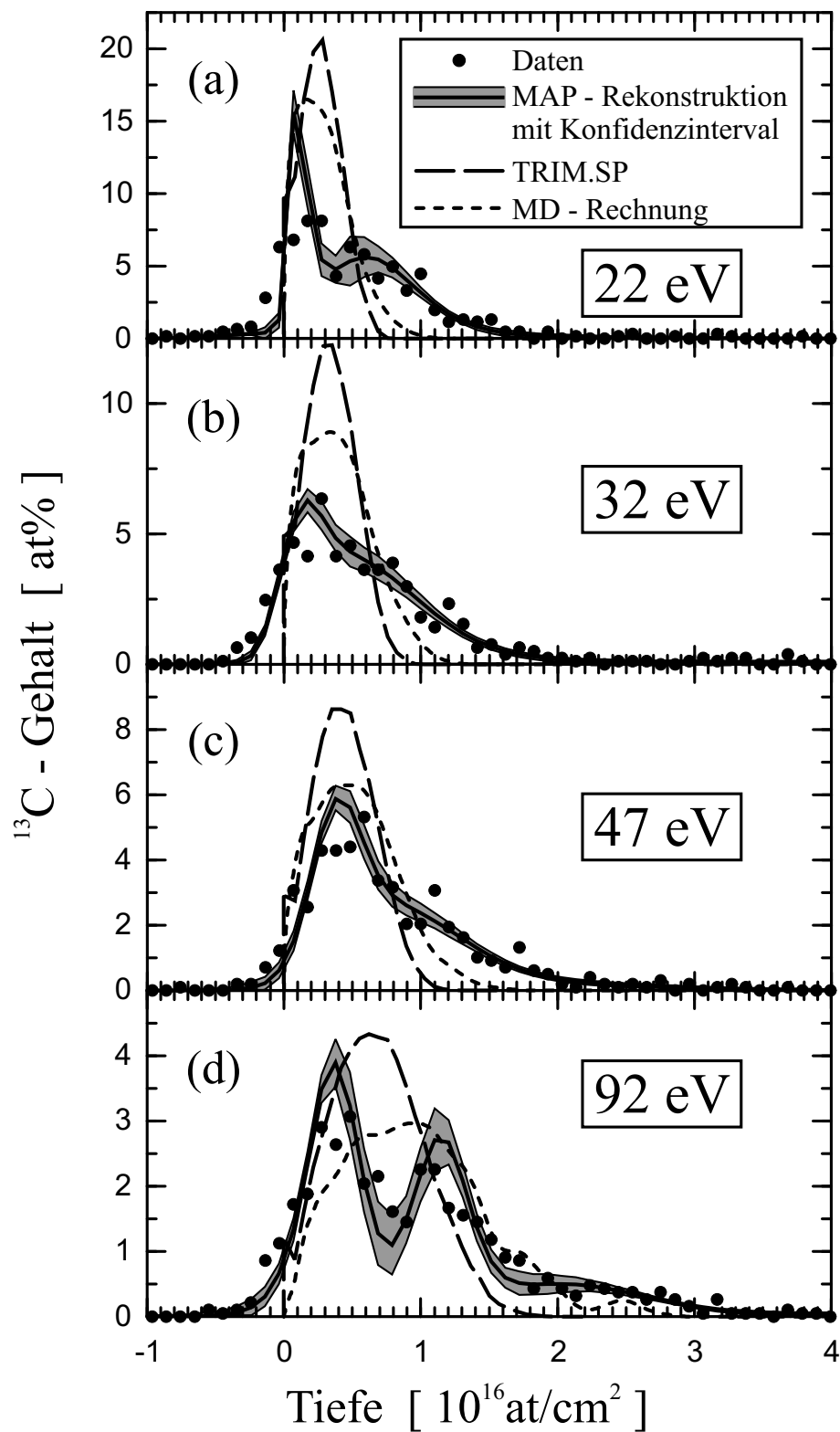


Abbildung 5.3: Gemessene und berechnete Reichweiteverteilungen für $^{13}\text{C}^+$ -Ionen bei Ionenenergien zwischen $E_{\text{Ion}} = 22\text{ eV}$ und $E_{\text{Ion}} = 92\text{ eV}$. Die Substrate sind amorphe ^{12}C -Schichten, die mittels massenseparierter Ionenstrahldeposition (MSIBD) bei jeweils derselben Energie E_{Ion} gewachsen wurden.

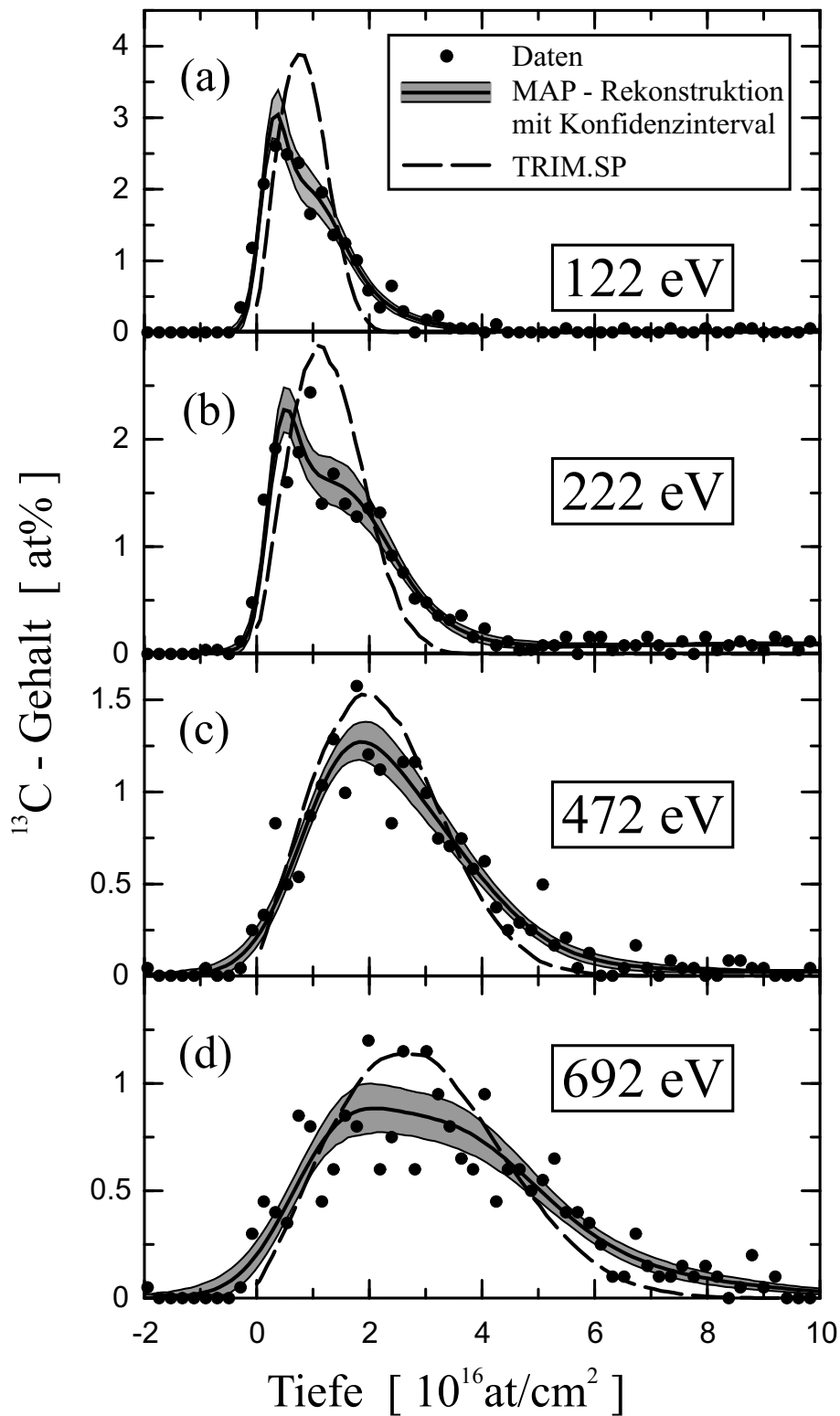


Abbildung 5.4: Gemessene und berechnete Reichweiteverteilungen für $^{13}\text{C}^+$ -Ionen bei Ionenenergien zwischen $E_{\text{Ion}} = 122$ eV und $E_{\text{Ion}} = 692$ eV. Die Substrate sind amorphe ^{12}C -Schichten, die mittels massenseparierter Ionenstrahldeposition (MSIBD) bei jeweils derselben Energie E_{Ion} gewachsen wurden.

Die gemessenen Reichweiteverteilungen werden im folgenden verglichen mit Reichweiteberechnungen mittels des Monte Carlo Programms TRIM.SP [100, 99] sowie klassischen molekulardynamischen (MD) Simulationen [61].

5.2.2 TRIM.SP

Die Berechnungen mit TRIM.SP werden durchgeführt in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. W. Eckstein, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching.

TRIM.SP [99, 100] ist ein Monte-Carlo-Programm, das speziell für die Simulation der Wechselwirkung niederenergetischer Ionen mit Festkörpern entwickelt wurde. Die Positionen der Atome des Substrats werden bei vorgegebener Dichte mittels einer Zufallsverteilung gewählt. Die durch den Ionenbeschuss ausgelösten atomaren Wechselwirkungen werden als eine Folge binärer Kollisionen beschrieben (BCA: binary collision approximation). Das Projektil ändert seine Richtung durch Streuung an den abgeschirmten Coulombpotentialen der Atomkerne. Die Stoßparameter werden gemäß ihrer Wahrscheinlichkeitsverteilung durch einen Zufallsgenerator gewürfelt. Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Kollisionen wird über die Länge des Iterationsschrittes eingestellt. Falls der Energieübertrag auf ein Substratatom dessen Versetzungsenergie E_D übersteigt, nimmt dieses an der Kollisionskaskade teil. Die Trajektorien sowohl von Projektil als auch von den erzeugten Recoilionen werden von Kollision zu Kollision verfolgt, bis ihre Energie jeweils eine Schwellenenergie E_S (typischerweise die Oberflächenbindungsenergie) unterschreitet. TRIM.SP simuliert nur die Kollisionsphase des Subplantationsprozesses, Thermalisierungsprozesse wie z. B. Diffusionseffekte werden nicht berechnet. Auch der Einfluss einer dreidimensionalen Struktur der Substratoberfläche wie z. B. Rauigkeit auf die Reichweiteverteilungen werden nicht berücksichtigt.

Für die vorliegenden Berechnungen der Deposition von ^{13}C -Ionen in amorphe ^{12}C -Schichten bei Ionenenergien zwischen $E_{Ion} = 10$ eV und $E_{Ion} = 1000$ eV wird als atomares Stoßpotential das WHB (Wilson, Haggmark, Biersack) (Kr-C)-Potential [105] verwendet. Neben dem dominierenden nuklearen Energieverlust wird zusätzlich der Energieübertrag auf das elektronische System im Rahmen der Modelle von Lindhard-Scharff [106] und Oen-Robinson [107] berücksichtigt. Für die Dichte des ^{12}C -Substrats wird $\rho = 2.26$ g/cm³ gewählt. Eine mittlere freie Weglänge von 0.2 Å wird gewählt. Vergleichsrechnungen mit anderen mittleren freien Weglängen zwischen 0.1 Å und 1 Å zeigen keine signifikanten Veränderungen der simulierten Reichweiteprofile. Um eine realistische Beschreibung der Energiedeposition durch den Ioneneinschlag zu erreichen, wird in den Rechnungen zu jeder Depositionsenergie E_{Ion} die Oberflächenbindungsenergie von 7.4 eV addiert. Zusätzlicher Energiegewinn des deponierten Ions durch Spiegelladungseffekte bewegt sich im Bereich von 1–2 eV [108] und wird vernachlässigt.

Das weiter verbreitete Monte-Carlo-Programm TRIM96/2000 [13] ist nicht für derart kleine Ionenenergien konzipiert [109] und zeigt systematische Fehler wie z. B. einen künstlichen Tiefenversatz von etwa 2×10^{15} at/cm² in den Reichweiteprofilen.

Die mit TRIM.SP berechneten Reichweiteverteilungen sind ebenfalls in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 dargestellt. Die TRIM.SP-Tiefenprofile zeigen grobe Übereinstimmung mit den gemessenen Verteilungen. Die Übereinstimmung ist dabei umso besser, je größer die Ionenenergie E_{Ion} ist. Dennoch werden signifikante Unterschiede zwischen der Messung und der TRIM.SP-Simulation beobachtet: Im Vergleich zu den gemessenen Reichweiteprofilen zeigen die mit TRIM.SP simulierten ¹³C-Tiefenprofile deutlich symmetrischere Strukturen. Zudem sind die TRIM.SP-Profile für alle betrachteten Energien signifikant schmaler als die gemessenen Profile. Die im Experiment bei Ionenenergien $E_{Ion} \leq 222$ eV beobachtete Doppelstruktur wird von den TRIM.SP-Rechnungen in keiner Weise reproduziert.

5.2.3 Molekulardynamische Rechnungen

Zusätzlich werden mittels molekulardynamischer Rechnungen [12, 61] Reichweiteprofile simuliert (vgl. auch Kap. 2.2.2). Die Berechnungen werden durchgeführt von Herrn Dr. Jäger, Forschungszentrum Rossendorf e. V., Dresden. Die Bewegungen der Atome in Raum und Zeit werden hier berechnet durch die numerische Lösung klassischer Bewegungsgleichungen. Als Wechselwirkungspotential wird das empirische Brenner-Potential mit modifizierten C-C-Wechselwirkungslängen verwendet [61]. Die Simulation der Reichweiteverteilungen erfolgt in zwei Schritten:

Zunächst werden Kohlenstoffsubstrate simuliert. Dabei wird jeweils für die Energien $E_{Ion} = 20$ eV, $E_{Ion} = 40$ eV und $E_{Ion} = 80$ eV die sukzessive Deposition von 2500–5000 C-Atomen auf eine {111}-Diamantsuperzelle bei Raumtemperatur $T = 20^\circ\text{C}$ berechnet. Die Superzelle besteht aus 12 Atomlagen mit jeweils 56 C-Atomen entsprechend einer lateralen Ausdehnung von 1.75×1.75 nm². Für die beiden Richtungen senkrecht zur Oberfläche werden periodische Randbedingungen angenommen. Die Bewegung der Atome wird verfolgt für eine Relaxationszeit von 15 ps nach jedem Teilcheneinschlag. Abb. 5.5 zeigt das simulierte Kohlenstoffsubstrat nach Deposition von 5000 C-Atomen bei $E_{Ion} = 40$ eV auf die Diamantsuperzelle. Die totale Filmdicke beträgt etwa 10 nm. Die unterschiedliche Koordination der einzelnen C-Atome ist veranschaulicht durch die verschiedenen Farben, deutlich zu erkennen ist die Diamantsuperzelle, die gewachsene, amorphe Kohlenstoffschicht sowie die dreidimensionale Oberflächenstruktur. Abb. 5.6 [12] zeigt die Tiefenprofile für die Anteile der verschiedenen C-Koordinationen sowie für die Massendichte der in Abb. 5.5 dargestellten Kohlenstoffschicht. Drei Regionen der gewachsenen Schicht können deutlich unterschieden werden:

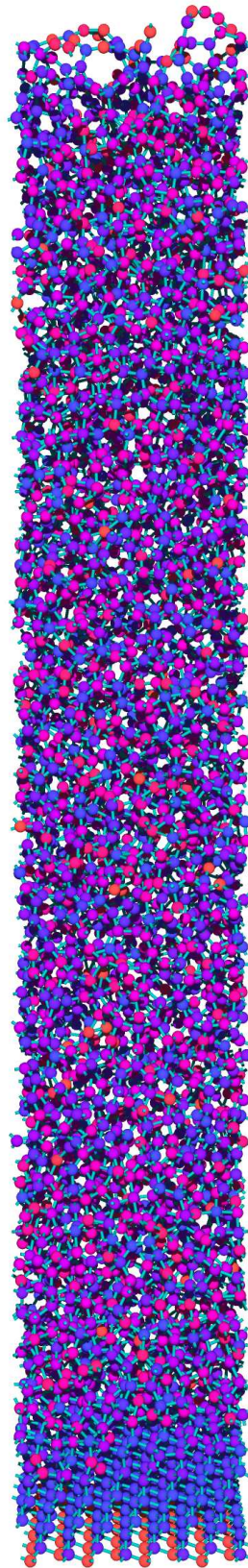


Abbildung 5.5: *Simuliertes Substrat mit $E_{Ion} = 40$ eV.*

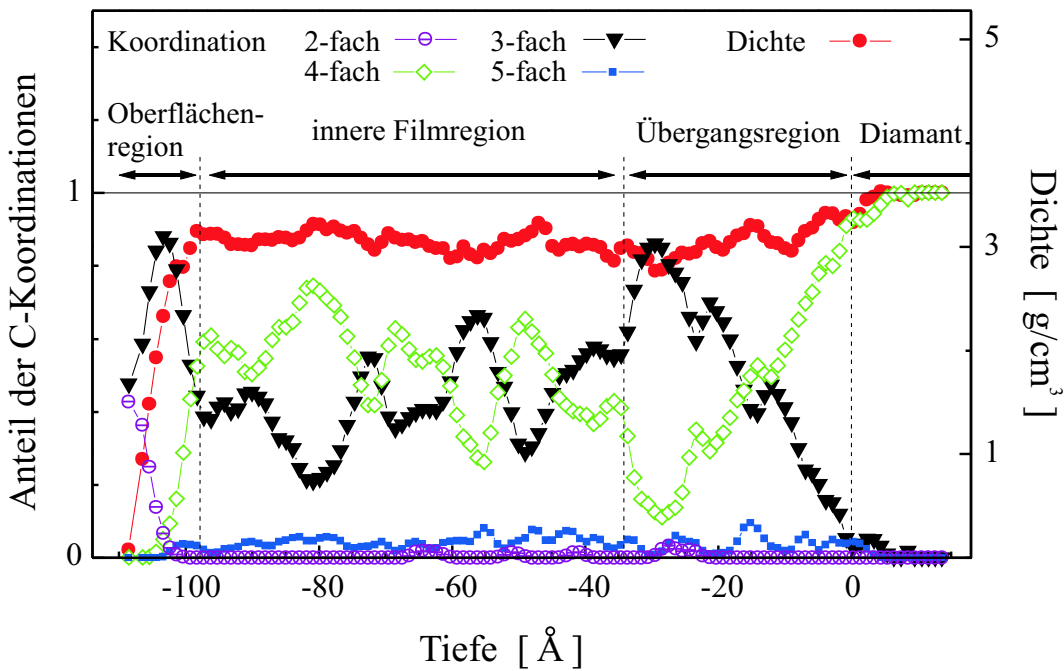


Abbildung 5.6: Die Tiefenprofile der Anteile der einzelnen Kohlenstoffkoordinationen sowie der Massendichte für das mit $E_{Ion} = 40$ eV simulierte Substrat (Abb. 5.5).

Die Oberflächenregion ist dominiert durch sp^2 -gebundene C-Atome, die Massendichte steigt von Null bis auf den Volumenwert an. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten [42] (vgl. auch Kap. 2). Die Rekonstruktion der Oberfläche zeigt für die äussersten Atome einen Anstieg des Anteils der Zweifach-Koordination auf einen Wert von fast 0.5. Die innere Filmregion bis in eine Tiefe von etwa 6 nm zeigt eine annähernd konstante Dichte von etwa 3 g/cm^3 . Für die Anteile der 3-fach bzw. 4-fach koordinierten C-Atome werden starke Fluktuationen beobachtet. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in den kleinen lateralen Dimensionen des simulierten Films [12]. Die Übergangsregion zum Diamantsubstrat ist geprägt durch einen starken Abfall des Anteils der sp^3 -gebundenen C-Atome von 1.0 bis auf annähernd 0.1 innerhalb der ersten 3 nm entsprechend einer Deposition von etwa $5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ C. Erst die Deposition weiterer C-Atome führt wieder zu einem Anstieg des sp^3 -Gehalts des simulierten Films.

Die Reichweiteprofile werden ermittelt durch die Simulation von 500 unabhängigen Einschlägen von C-Atomen auf die berechneten Substrate. Die Position bzw. die Tiefe, in der sich das jeweils zuletzt deponierte C-Atom befindet, wird nach jedem Depositionsprozess gespeichert. Aufgrund des hohen CPU-Zeitverbrauchs werden Reichweiteprofile nur für Energien $E_{Ion} \leq 92$ eV simuliert. Die C-Atome mit kinetischer

Energie $E_{Ion} = 22$ eV werden auf das mit $E_{Ion} = 20$ eV gewachsene Substrat deponiert, die C-Atome mit $E_{Ion} = 32$ eV bzw. $E_{Ion} = 47$ eV auf das mit $E_{Ion} = 40$ eV simulierte Substrat und entsprechend die C-Atome mit $E_{Ion} = 72$ eV bzw. $E_{Ion} = 92$ eV auf das für $E_{Ion} = 80$ eV berechnete Substrat. Um insignifikante Oszillationen in den berechneten Reichweiteprofilen zu unterdrücken, werden die simulierten Spektren zusätzlich geglättet durch Faltung mit einer Gaussfunktion mit einer Breite von 0.7 Å. Mit diesem Formalismus werden Reichweiteprofile im Grenzfall von ^{13}C -Fluenz gleich Null simuliert. Um den Einfluss etwaiger Mischeffekte bei der experimentellen Fluenz von 5×10^{14} at/cm 2 ^{13}C zu quantifizieren, werden zusätzlich Reichweiteprofile für diese Fluenz berechnet: Bei den lateralen Ausmaßen der betrachteten Zelle von 3.06 nm 2 entspricht die experimentelle Fluenz einer Deposition von 15 Kohlenstoffatomen auf das simulierte Substrat. Es werden jeweils 15 C-Atome deponiert, danach werden die Positionen dieser 15 C-Atome gespeichert. Die Mittelung über 33 solcher Schritte entsprechend 495 Depositionsereignissen gibt die Reichweiteprofile für die experimentelle Fluenz von 5×10^{14} at/cm 2 ^{13}C . Es werden keine signifikanten Unterschiede zwischen den simulierten Profilen mit Fluenz gleich Null bzw. Fluenz gleich 5×10^{14} at/cm 2 ^{13}C festgestellt.

Die simulierten Reichweiteverteilungen im Grenzfall von ^{13}C -Fluenz gleich Null sind dargestellt in Abb. 5.3. Ähnlich den TRIM.SP-Tiefenprofilen zeigt auch die molekuldynamische Simulation grobe Übereinstimmung mit den gemessenen Verteilungen. Darüberhinaus werden allerdings signifikante Unterschiede sowohl zwischen der MD-Simulation und der Messung als auch zwischen der MD und den TRIM.SP-Rechnungen beobachtet. Im Vergleich zu TRIM.SP sind die Reichweiteprofile aus der MD-Simulation deutlich asymmetrischer und signifikant breiter. Für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 47$ eV zeigen die Tiefenprofile aus der MD in qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Verteilungen steile Anstiegsflanken und flachere, abfallende Flanken hin zum Volumen der Kohlenstoffschichten. Die Breiten der abfallenden Schultern dagegen sind signifikant schmaler als in den gemessenen Spektren (Abb. 5.3 (a)–(c)). Das mit $E_{Ion} = 92$ eV simulierte Tiefenprofil zeigt ähnlich der Messung einen Ausläufer bis in eine Tiefe von etwa 3×10^{16} at/cm 2 , die experimentell beobachtete Doppelstruktur als auch der große Oberflächenpeak dagegen werden in keiner Weise rekonstruiert (Abb. 5.3 (d)).

5.2.4 Mittlere Reichweite, Reichweitestraggling und Oberflächenanteil

Für die weitere Analyse werden aus den in Abb. 5.3 bzw. Abb. 5.4 dargestellten experimentellen bzw. berechneten Reichweiteverteilungen folgende Größen abgeleitet: die mittlere Reichweite \bar{x} , das Reichweitestraggling σ_{range} (Standardabweichung) sowie der Anteil der direkt an der Oberfläche eingebauten Kohlenstoffionen. Die Berechnung der experimentellen Werte einschließlich deren Unsicherheiten erfolgt mittels des in Kap. 4.3.5 dargestellten Formalismus.

Abb. 5.7 (a) zeigt die ermittelten Reichweiten \bar{x} in Abhängigkeit der Ionenenergie E_{Ion} . Die experimentellen Werte sind abgebildet einschließlich ihrer Unsicherheit aufgrund der Zählstatistik und der Unsicherheit der Apparatfunktion. Die dunkelgrau unterlegte Fläche veranschaulicht die Unsicherheit des Nullpunkts der Tiefenskala $\Delta x_0 = \pm 7 \times 10^{14}$ at/cm² entsprechend einem Offset, der für alle Ionenenergien gleich ist (vgl. auch Kap. 4.3.5). Die entsprechenden numerischen Messwerte einschließlich ihrer absoluten Unsicherheiten sind angegeben in Tabelle 5.1. Die gemessenen mittleren Reichweiten wachsen monoton mit wachsender Ionenenergie mit Ausnahme eines Plateaus bei Ionenenergien um 100 eV, einem Energiebereich, für den maximaler sp³-Gehalt berichtet wird [6, 29, 30, 31, 32]. Abgesehen von diesem

Ionenenergie E_{Ion}	Mittlere Reichweite \bar{x}	Reichweitestraggling σ_{range} (Standardabweichung)
[eV]	[10^{15} at/cm ²]	[10^{15} at/cm ²]
22 ± 8	4.4 ± 1.1	3.3 ± 0.9
32 ± 8	5.0 ± 1.0	3.8 ± 0.9
47 ± 8	6.8 ± 1.2	3.9 ± 1.1
72 ± 8	8.3 ± 1.5	5.3 ± 1.0
92 ± 8	8.9 ± 1.1	5.8 ± 1.0
122 ± 8	8.8 ± 1.2	6.0 ± 1.0
222 ± 8	13.6 ± 1.3	8.4 ± 1.0
472 ± 8	23.9 ± 1.4	13.2 ± 1.1
692 ± 8	32.5 ± 2.1	19.5 ± 1.6

Tabelle 5.1: Die Messwerte für die mittleren Reichweiten \bar{x} und das Reichweitestraggling σ_{range} . Die angegebenen Unsicherheiten sind die absoluten Unsicherheiten unter Berücksichtigung der Zählstatistik, der Unsicherheit der Apparatfunktion sowie der Unsicherheit des Nullpunkts der Tiefenskala $\Delta x_0 = \pm 7 \times 10^{14}$ at/cm².

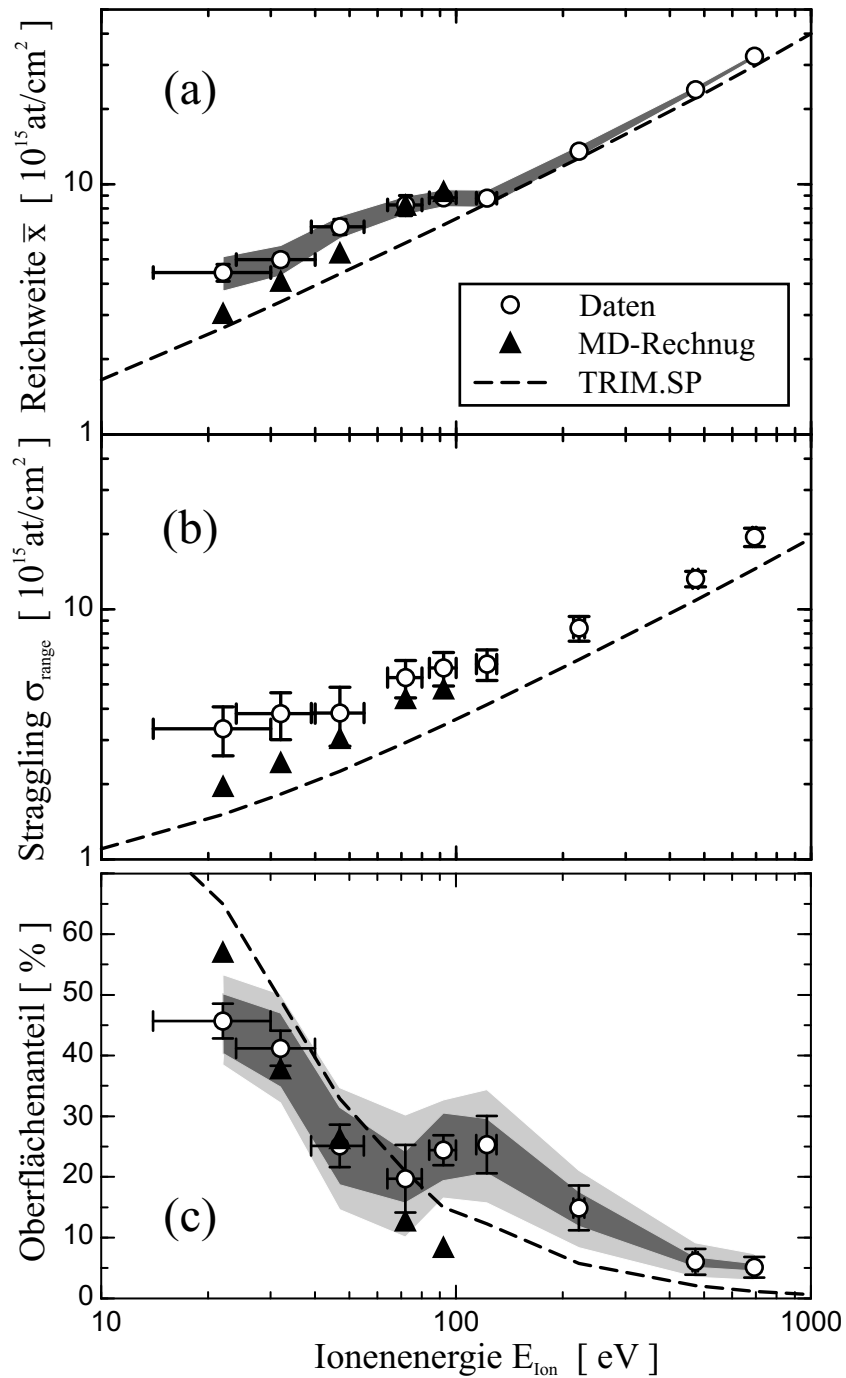


Abbildung 5.7: Gemessene und berechnete (a) mittlere Reichweite, (b) Reichweitestraggling and (c) Anteil der innerhalb der obersten 3×10^{15} at/cm² eingebauten $^{13}\text{C}^+$ -Ionen. Die dunkelgrau unterlegte Fläche in (a) und (c) veranschaulicht die Unsicherheit aufgrund der Nullpunktunsicherheit $\Delta x_0 = \pm 7 \times 10^{14}$ at/cm², die hellgrau unterlegte Fläche in (c) die Unsicherheit aufgrund der Zählstatistik und der Unsicherheit der Apparatefunktion an den Grenzen der Nullpunktunsicherheit.

Plateau zeigen die mittleren Reichweiten \bar{x} eine nahezu lineare Energieabhängigkeit, womit ein fast konstanter spezifischer Energieverlust der Kohlenstoffionen $dE/dx \approx 24$ eV/(10^{15} at/cm²) im betrachteten Energiebereich verbunden ist. Die Messungen belegen damit eine annähernd gleichmäßige Energiedeposition der C-Ionen entlang ihrer Ionenspur, die auch im *Cylindrical Thermal Spike Model* von Hofsäss *et al.* [9] angenommen wurde. Die mit TRIM.SP berechneten mittleren Reichweiten zeigen für Ionenenergien $E_{Ion} \geq 122$ eV annähernd Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, für Energien $E_{Ion} \leq 92$ eV dagegen sind die TRIM.SP-Werte deutlich kleiner als die entsprechenden Messwerte. Die MD-Simulation zeigt bei Energien unter 100 eV eine deutlich stärkere Energieabhängigkeit der mittleren Reichweiten als das Experiment. Während die Reichweiten aus der MD-Rechnung im Energiebereich $E_{Ion} \leq 47$ eV signifikant kleiner sind als die experimentellen Werte, wird für $E_{Ion} \geq 72$ eV gute Übereinstimmung von Messung und MD-Simulation beobachtet.

Als charakteristische Größe für die Breite der Reichweiteverteilung bzw. für das Reichweitestraggling wird die Standardabweichung σ_{range} der jeweiligen Struktur ermittelt. Abb. 5.7 (b) zeigt die aus den gemessenen Reichweiteprofilen abgeleiteten Standardabweichungen σ_{range} einschließlich deren Unsicherheit aufgrund der Zählstatistik und der Unsicherheit der Apparatefunktion, die numerischen Werte sind angegeben in Tabelle 5.1 (vgl. auch Kap. 4.3.5). Ähnlich den Reichweiten wachsen die gemessenen Standardabweichungen monoton mit wachsender Ionenenergie, ein Plateau ebenfalls bei etwa 100 eV ist angedeutet, aber nicht signifikant. Für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 32$ eV ist die Standardabweichung σ_{range} annähernd so groß wie die entsprechende Ionenreichweite. Während bei Steigerung der Energie von $E_{Ion} = 32$ eV auf $E_{Ion} = 47$ eV die mittlere Reichweite deutlich ansteigt, bleibt das Reichweitestraggling nahezu konstant (vgl. Abb. 5.7 (a)). Bei Erhöhung der Energie von $E_{Ion} = 32$ eV auf $E_{Ion} = 47$ eV wandert das Profil in größere Tiefe, wird aber nicht wesentlich breiter. Die mit TRIM.SP berechneten Standardabweichungen σ_{range} sind im gesamten betrachteten Energiebereich signifikant kleiner als die entsprechenden Messwerte, die relative Abweichung ist dabei am größten bei den kleinsten Ionenenergien. Die MD-Simulation zeigt ebenfalls kleinere Standardabweichungen als das Experiment, für Energien $E_{Ion} \geq 47$ eV liegt die Diskrepanz allerdings an der Grenze der Signifikanz.

Das Wachstum von ta-C wird in den Modellbeschreibungen übereinstimmend betrachtet als ein Prozess, der unterhalb der Oberfläche stattfindet. Dies wird durch die Messung insofern bestätigt, als bereits bei Energien um 40 eV der Großteil der deponierten ¹³C⁺-Ionen unterhalb der Oberfläche beobachtet wird (Abb. 5.3(b,c)). Daneben zeigen allerdings die experimentellen ¹³C-Reichweiteprofile bei Energien $E_{Ion} \leq 222$ eV einen wesentlichen Oberflächenanteil (Abb. 5.3, 5.4(a,b)). Um dies zu quantifizieren,

wird zusätzlich der Anteil der innerhalb der obersten 3×10^{15} at/cm² eingebauten ¹³C⁺-Ionen bestimmt. Abb. 5.7 (c) zeigt die Messwerte einschließlich deren Unsicherheit aufgrund der Zählstatistik und der Unsicherheit der Apparatefunktion. Die dunkelgrau unterlegte Fläche veranschaulicht die Unsicherheit aufgrund der Nullpunktsunsicherheit $\Delta x_0 = \pm 7 \times 10^{14}$ at/cm², die hellgrau unterlegte Fläche die Unsicherheit aufgrund der Zählstatistik und der Unsicherheit der Apparatefunktion an den Grenzen der Nullpunktsunsicherheit. Für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 122$ eV stellt die Unsicherheit aufgrund der Nullpunktsunsicherheit einen nahezu konstanten Offset in den Messwerten dar. Die Beurteilung der relativen Energieabhängigkeit der Messwerte erfolgt deshalb hier anhand der Unsicherheit aufgrund der Zählstatistik und der Unsicherheit der Apparatefunktion. Die gemessenen Reichweiteverteilungen zeigen mit wachsender Ionenenergie eine Abnahme des Anteils oberflächlich eingebauter Kohlenstoffionen von etwa 45% bei $E_{Ion} = 22$ eV auf Werte unter 10% bei $E_{Ion} = 692$ eV. Ein signifikantes Plateau wird bei Ionenenergien um 100 eV beobachtet, einem Energiebereich, für den die Energieabhängigkeit der mittleren Reichweiten ein ähnliches Verhalten zeigt (vgl. Abb. 5.7 (a)). Im Vergleich zur Messung sind die TRIM.SP-Ergebnisse signifikant zu groß bei $E_{Ion} = 22$ eV, und signifikant zu klein für $E_{Ion} \geq 92$ eV. Dies gilt auch für den Vergleich zwischen Experiment und MD-Simulation. Das Plateau bei 100 eV wird von den Theorien in keiner Weise reproduziert.

5.2.5 Zusammenfassung

Das vorliegende Experiment zeigt hochauflösende ERD-Messungen von Reichweiteverteilungen für ¹³C-Ionen in amorphen ¹²C-Schichten bei kinetischen Energien zwischen 22 eV und 692 eV. Die gemessenen Spektren sind stark asymmetrisch mit steilen Anstiegsflanken und flacheren, abfallenden Schultern hin zum Volumen der a-C-Schichten. Darüberhinaus zeigen die Reichweiteprofile für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 222$ eV eine signifikante Substruktur, bestehend aus einem Peak nahe der Oberfläche und einer zweiten, breiteren Struktur in größerer Tiefe. Für $E_{Ion} = 92$ eV werden zwei signifikante Maxima beobachtet. Die gemessenen mittleren Reichweiten liegen zwischen 4.4×10^{15} at/cm² bei $E_{Ion} = 22$ eV und 32.5×10^{15} at/cm² bei $E_{Ion} = 692$ eV. Abgesehen von einem signifikanten Plateau bei Energien um 100 eV wird eine nahezu lineare Energieabhängigkeit der mittleren Reichweiten beobachtet. Dies belegt einen fast konstanten spezifischen Energieverlust der Kohlenstoffionen $dE/dx \approx 24$ eV/(10¹⁵at/cm²) im betrachteten Energiebereich. Die Standardabweichungen der gemessenen Reichweiteverteilungen wachsen monoton mit wachsender Ionenenergie von 3.3×10^{15} at/cm² bei $E_{Ion} = 22$ eV auf 19.5×10^{15} at/cm² bei $E_{Ion} = 692$ eV, ein Plateau bei etwa 100 eV ist angedeutet, aber nicht signifikant. Das Experiment zeigt zudem mit wachsender

Ionenenergie eine Abnahme des Anteils der innerhalb der obersten 3×10^{15} at/cm² eingebauten ¹³C⁺-Ionen von etwa 45% bei $E_{Ion} = 22$ eV auf Werte unter 10% bei $E_{Ion} = 692$ eV. In Analogie zu den mittleren Reichweiten wird auch für die Energieabhängigkeit des Oberflächenanteils ein signifikantes Plateau bei Energien um 100 eV beobachtet.

Zusätzlich werden mittels TRIM.SP sowie mittels klassischer molekulardynamischer Rechnungen entsprechende Reichweiteverteilungen simuliert. Die Theorien zeigen grobe Übereinstimmung sowohl untereinander als auch mit den experimentellen Reichweiteprofilen. Jenseits dieser groben Übereinstimmung werden allerdings signifikante Unterschiede beobachtet.

TRIM.SP zeigt im Vergleich zum Experiment deutlich symmetrischere und schmalere Reichweiteverteilungen. Die signifikante Substruktur in den gemessenen Spektren bei Ionenenergien $E_{Ion} \leq 222$ eV wird in keiner Weise reproduziert. Für die mittleren Reichweiten aus TRIM.SP wird bei Ionenenergien $E_{Ion} \geq 122$ eV annähernd Übereinstimmung mit den experimentellen Werten beobachtet, die in den Modellen von Lifshitz *et al.* [10, 11] bzw. Hofsäss *et al.* [9] aus TRIM [13] berechneten mittleren Ionenreichweiten können in diesem Energiebereich bestätigt werden. Für Energien $E_{Ion} \leq 92$ eV dagegen berechnet TRIM.SP im Vergleich zur Messung signifikant kleinere Reichweiten. Die Standardabweichungen der simulierten Reichweiteverteilungen sind über den gesamten betrachteten Energiebereich von $22 \text{ eV} \leq E_{Ion} \leq 692 \text{ eV}$ signifikant kleiner als die entsprechenden Messwerte. Der mittels TRIM.SP berechnete Anteil der an der Oberfläche eingebauten Ionen ist signifikant zu groß bei $E_{Ion} = 22$ eV, und signifikant zu klein für $E_{Ion} \geq 92$ eV. Das bei Energien um 100 eV experimentell beobachtete Plateau in der Energieabhängigkeit der mittleren Reichweiten und des Oberflächenanteils zeigen die TRIM.SP-Simulationen nicht.

Die molekulardynamischen Simulationen rekonstruieren das Experiment insgesamt besser als die TRIM.SP-Rechnungen. Für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 47$ eV zeigen die MD-Rechnungen in qualitativer Übereinstimmung mit den Messungen asymmetrische Reichweiteverteilungen mit steilen Anstiegsflanken und flacheren, abfallenden Schultern. Die experimentell beobachtete Doppelpeak-Struktur bei $E_{Ion} = 92$ eV dagegen wird nicht reproduziert. Der quantitative Vergleich von MD und Messung zeigt signifikant kleinere mittlere Reichweiten aus der Simulation bei $E_{Ion} \leq 47$ eV, hingegen im Rahmen der Unsicherheiten Übereinstimmung von Experiment und Theorie bei den Reichweiten für $E_{Ion} = 72$ eV und $E_{Ion} = 92$ eV. Die Standardabweichungen der Reichweiteverteilungen aus der MD sind im Energiebereich $22 \text{ eV} \leq E_{Ion} \leq 92 \text{ eV}$ kleiner als im Experiment, für Energien $E_{Ion} \geq 47$ eV liegt die Diskrepanz allerdings an der Grenze der Signifikanz. Ähnlich den Ergebnissen aus TRIM.SP berechnen auch

die MD-Simulationen im Vergleich zum Experiment den Anteil der an der Oberfläche eingebauten Ionen signifikant zu groß bei $E_{Ion} = 22$ eV, und signifikant zu klein bei $E_{Ion} = 92$ eV.

5.3 Mischverteilungen

Die durch den Ioneneinschlag ausgelösten Umordnungsprozesse führen zu einem Mischen der Kohlenstoffatome. Kenntnis über dieses atomare Mischen kann damit neben einer weiteren Überprüfung der vorgeschlagenen Wachstumsmodelle auch Rückschlüsse auf diejenigen mikroskopischen Prozesse ermöglichen, die wesentlich für die Ausbildung einer sp^3 -gebundenen Phase sind.

Bei den oben vorgestellten Reichweiteprofilen wurde die ^{13}C -Fluenz auf 5×10^{14} at/cm² begrenzt, um das Mischen der ^{13}C -Atome untereinander weitestgehend zu vermeiden. In diesem Abschnitt soll gerade dieses subplantationsbedingte Mischen näher untersucht werden. Das Mischen der Kohlenstoffatome wird charakterisiert über die Veränderung der ^{13}C -Reichweiteprofile durch fortgesetzten ^{12}C -Beschuss. Die Messung der entsprechenden Mischprofile ermöglicht damit auch eine zusätzliche Überprüfung der Reichweiteprofile.

5.3.1 Experiment

Die ^{13}C -Mischprofile aus den Proben mit der etwa 9×10^{16} at/cm² ^{12}C dicken Deckschicht (vgl. Abb. 5.1) werden unter identischen experimentellen Rahmenbedingungen gemessen wie die ^{13}C -Reichweiteprofile (vgl. Kap. 3). Die Datenanalyse erfolgt ebenfalls im Rahmen der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie (siehe Kap. 4.3).

Die Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.10 zeigen die ^{13}C -Mischverteilungen für Ionenenergien zwischen $E_{Ion} = 32$ eV und $E_{Ion} = 692$ eV. Die ^{13}C -Mischprofile werden rekonstruiert unter Verwendung der Apparatfunktion mit maximaler Breite A_{exp} bzw. der Apparatfunktion mit minimaler Breite A_{DEPTH} [98]. Die abgebildeten MAP-Rekonstruktionen bezüglich A_{exp} bzw. A_{DEPTH} zeigen damit Strukturen, deren Breiten eine untere bzw. obere Grenze darstellen (vgl. Kap. 4.2). Die grau unterlegten Flächen in Abb. 5.8 – 5.10 veranschaulichen die Unsicherheit aufgrund der Unsicherheit der Apparatfunktion, die in der analysierten Tiefe von etwa 9×10^{16} at/cm² ^{12}C deutlich gegenüber der Unsicherheit aufgrund der Statistik des Experiments dominiert (siehe Kap. 4.3.5). Der integrale ^{12}C -Gehalt wird bestimmt mittels eines ΔE - E_{Rest} -Detektorteleskops [76] (vgl. Kap. 3). Unter Berücksichtigung von Sputtereffekten [103, 99] (vgl. auch Anhang A.2) kann für Ionenenergien $E_{Ion} \geq 47$ eV bei Deposition der ^{12}C -Deckschicht auf eine Fluenz von etwa 9×10^{16} at/cm² ^{12}C geschlossen

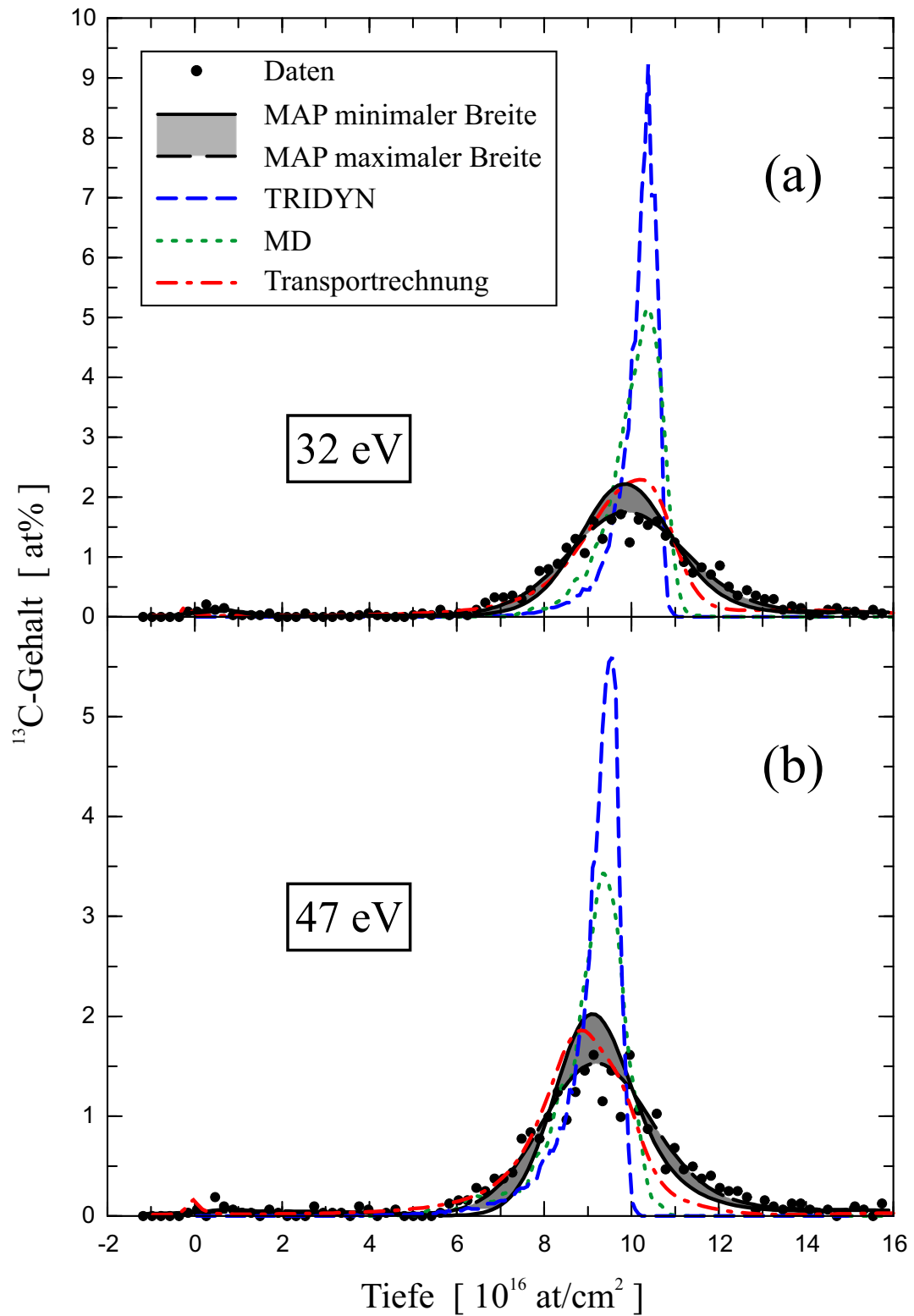


Abbildung 5.8: Gemessene und berechnete ^{13}C -Mischverteilungen für die Ionenenergien (a) $E_{Ion} = 32$ eV und (b) $E_{Ion} = 47$ eV.

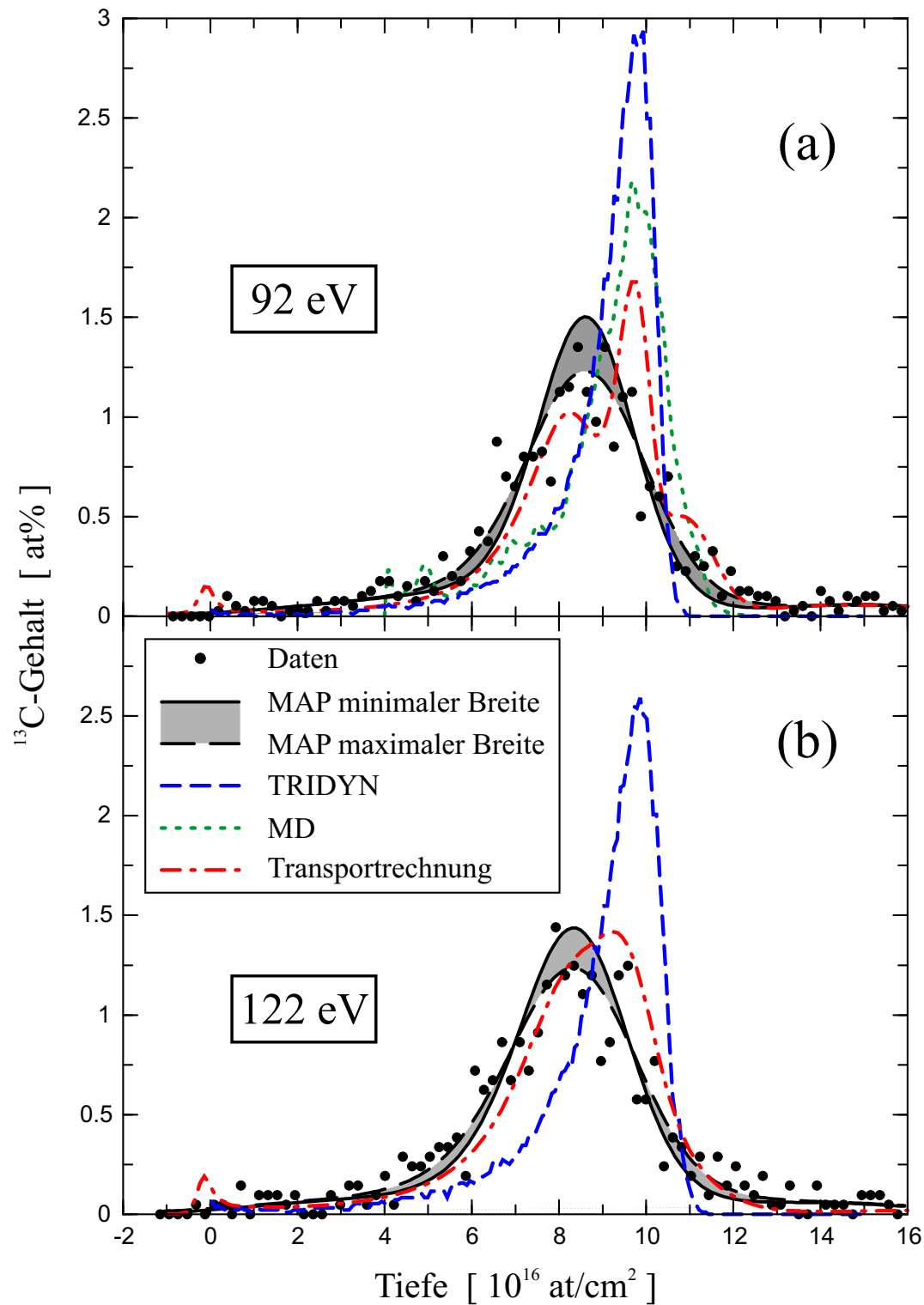


Abbildung 5.9: Gemessene und berechnete ^{13}C -Mischverteilungen für die Ionenenergien (a) $E_{\text{Ion}} = 92$ eV und (b) $E_{\text{Ion}} = 122$ eV.

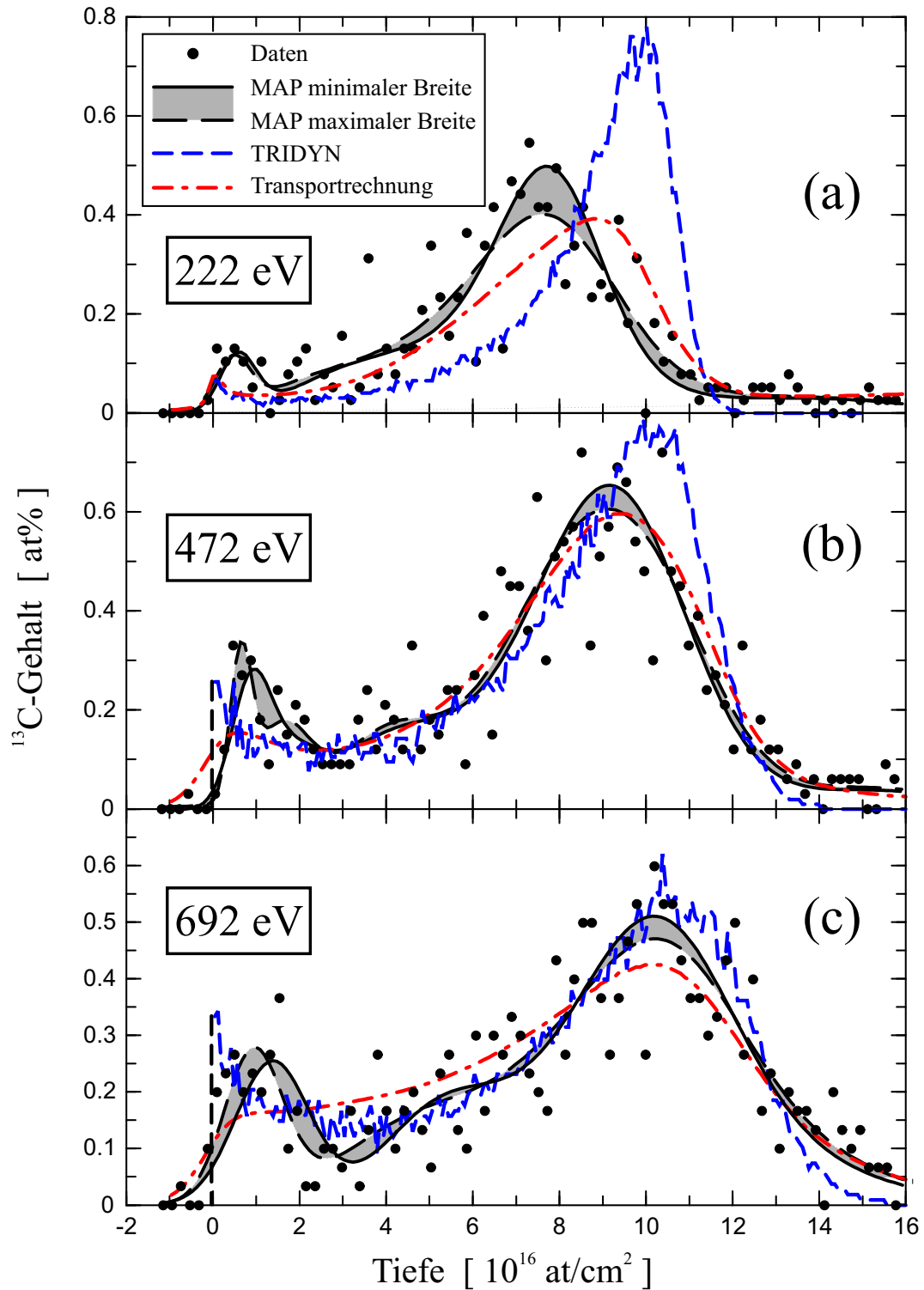


Abbildung 5.10: Gemessene und berechnete ^{13}C -Mischverteilungen für die Ionenenergien (a) $E_{\text{Ion}} = 222$ eV, (b) $E_{\text{Ion}} = 472$ eV und (c) $E_{\text{Ion}} = 692$ eV.

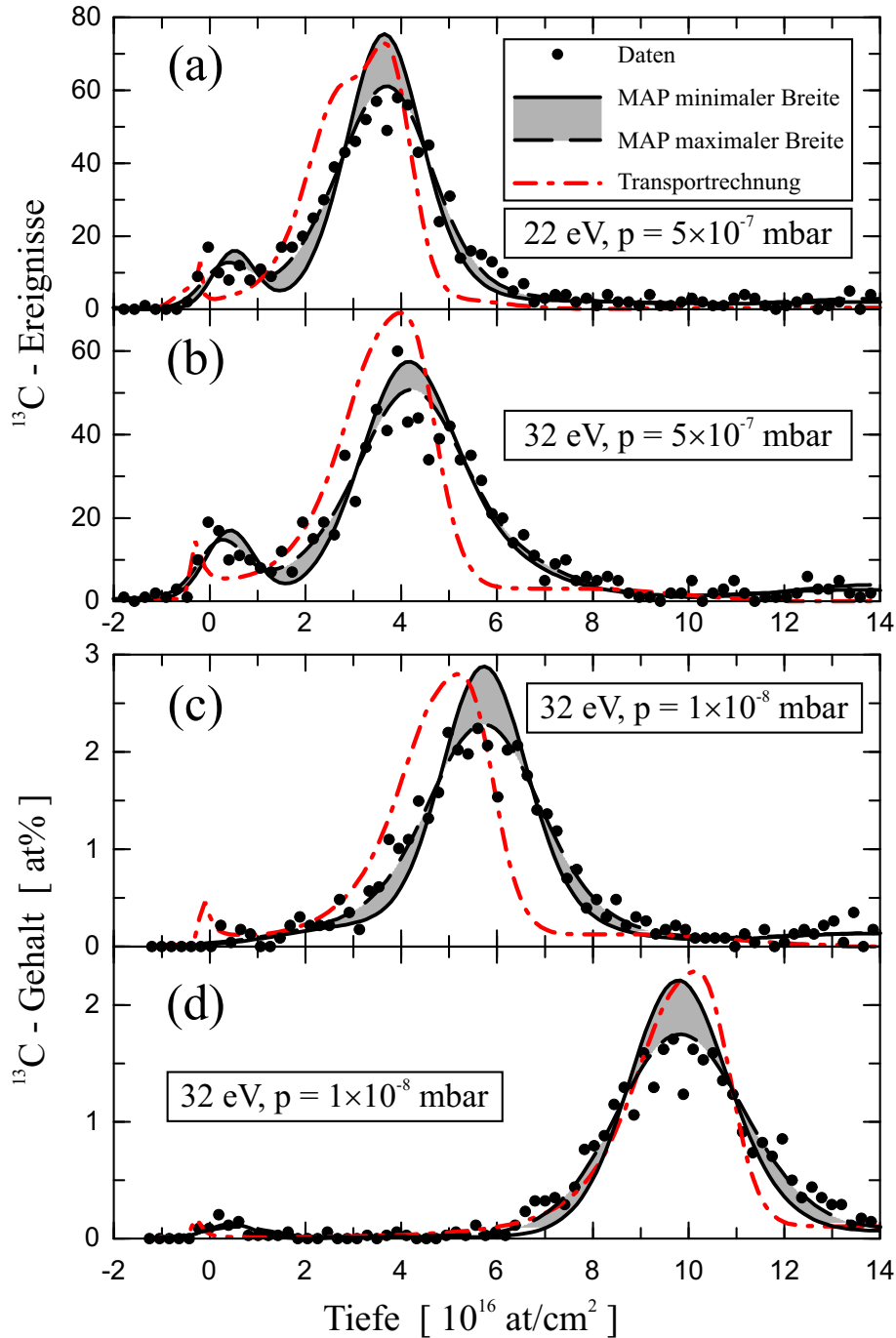


Abbildung 5.11: Gemessene und mittels Transportrechnung aus den gemessenen Reichweiteprofilen berechnete ^{13}C -Mischverteilungen für (a) $E_{Ion} = 22 \text{ eV}, \approx 4 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ ^{12}C -Deckschicht, $p \approx 5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$; (b) $E_{Ion} = 32 \text{ eV}, \approx 4 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ ^{12}C -Deckschicht, $p \approx 5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$; (c) $E_{Ion} = 32 \text{ eV}, \approx 5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ ^{12}C -Deckschicht, $p \approx 1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$; (d) $E_{Ion} = 32 \text{ eV}, \approx 1 \times 10^{17} \text{ at/cm}^2$ ^{12}C -Deckschicht, $p \approx 1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$.

werden ⁽²⁾, für $E_{Ion} = 32$ eV auf etwa 1×10^{17} at/cm² ¹²C ⁽³⁾.

Die gemessenen Mischprofile für $E_{Ion} = 32$ eV und $E_{Ion} = 47$ eV (Abb. 5.8) zeigen sehr symmetrische Strukturen, deren Breiten etwa 3-mal größer sind als die Breiten der entsprechenden Reichweiteverteilungen (vgl. Abb. 5.3 (a,b) sowie Kap. 5.2.4 und Kap. 5.3.5). Das Mischprofil für $E_{Ion} = 32$ eV ist breiter als das Mischprofil für $E_{Ion} = 47$ eV ⁽⁴⁾. Mit steigender Ionenenergie werden bei $E_{Ion} = 92$ eV und $E_{Ion} = 122$ eV (Abb. 5.9) etwas breitere Strukturen beobachtet. Die Anstiegsflanken sind etwas flacher als die abfallenden Flanken hin zum Volumen der Proben und reichen in Ausläufern bis an die Oberfläche der Proben heran. Für Ionenenergien $E_{Ion} \geq 222$ eV zeigen die Mischprofile deutlich asymmetrische Strukturen mit breiten Anstiegsflanken und einer Anhäufung von ¹³C an der Oberfläche (Abb. 5.10).

Um den Einfluss etwaiger Dicken- bzw. Dichtefluktuationen der ¹²C-Deckschicht zu untersuchen, werden zusätzlich Proben mit 3×10^{16} at/cm² ¹²C- bzw. 6×10^{16} at/cm² ¹²C-Deckschichten analysiert. Die Abbildungen 5.11 (a,b) zeigen Mischprofile ⁽⁵⁾ für $E_{Ion} = 22$ eV bzw. $E_{Ion} = 32$ eV und einer Deckschicht von etwa 3×10^{16} at/cm² ¹²C, die bei einem Druck in der Streukammer des Magnetspektrographen $p \approx 5 \times 10^{-7}$ mbar gemessen werden. In Abb. 5.11 (c,d) sind die Mischprofile für $E_{Ion} = 32$ eV und ¹²C-Deckschichten mit einer Dicke von etwa 6×10^{16} at/cm² bzw. 1×10^{17} at/cm² dargestellt (für Abb. 5.11 (d) vergleiche auch Abb. 5.8 (a)). Die Messung der beiden letztgenannten Mischverteilungen erfolgt bei einem Druck in der Streukammer des Magnetspektrographen $p \approx 1 \times 10^{-8}$ mbar. Die Mischprofile für $E_{Ion} = 32$ eV zeigen gute Übereinstimmung bei allen Deckschichten von 3×10^{16} at/cm² ¹²C bis 1×10^{17} at/cm² ¹²C (Abb. 5.11 (b-d)). Eine Verfälschung der Mischverteilungen durch Dicken- bzw. Dichtefluktuationen der ¹²C-Deckschicht kann somit ausgeschlossen werden.

Für die Tiefenprofile in Abb. 5.11 (a,b) wird eine deutliche Anhäufung von ¹³C an der Oberfläche beobachtet. Das Mischprofil in Abb. 5.11 (c) zeigt diese ausgeprägte

⁽²⁾Aufgrund der geringen Menge von 5×10^{14} at/cm² ¹³C und der Energieauflösung des Detektorteleskops [76] können die ¹²C-Deckschicht und die darunterliegende ¹²C-Schicht nicht getrennt werden.

⁽³⁾Die höhere Fluenz bei kleinen Energien wird auf veränderte Abbildungseigenschaften der elektrostatischen Linsen in der UHV-Depositionskammer der MSIBD-Anlage [7, 104] zurückgeführt.

⁽⁴⁾Diese Beobachtung wird in mehreren Messungen reproduziert und wird diskutiert in Kap. 5.3.5.

⁽⁵⁾Hier wurde anstelle des ΔE - E_{Rest} -Detektorteleskops [76] in der Targetkammer des Magnetspektrographen ein Streifen-zähler zur Messung der Flugzeit und der Restenergie detektierter Ionen verwendet. Wegen einer Fehlfunktion dieses Zählers kann der integrale ¹³C-Gehalt nicht exakt bestimmt werden. Eine absolute Kalibration der y -Achse in Abb. 5.11 (a,b) ist somit nicht möglich, aufgrund der typischen Strahlströme von 1×10^9 Teilchen pro Sekunde und der benötigten Messzeit kann dennoch von einem integralen Gehalt von etwa 5×10^{14} at/cm² ¹³C ausgegangen werden.

Struktur nicht. Die Oberflächenstrukturen in Abb. 5.11 (a,b) mit einem integralen Gehalt von etwa 8×10^{13} at/cm² ¹³C sind somit zurückzuführen auf eine Kontamination der Oberfläche durch Kohlenwasserstoffe mit einer Flächenbelegung von etwa 8×10^{15} at/cm² ¹²C⁽⁶⁾. Das ¹³C–Datenprofil in Abb. 5.11 (d) zeigt bis in eine Tiefe von 6×10^{15} at/cm² eine leichte Anhäufung von ¹³C mit Konzentrationen bis zu 0.2 at%. Für das Mischprofil bei $E_{Ion} = 47$ eV in Abb. 5.8 (b) wird eine ähnliche Struktur beobachtet. Dies zeigt zweierlei:

- (1) Eine Beeinträchtigung der Reichweiteprofile in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 durch eine Oberflächenkontamination mit Kohlenwasserstoffen kann vernachlässigt werden.
- (2) Die Oberflächenstrukturen in Abb. 5.8 (a,b) bzw. 5.11 (d) können ebenfalls auf eine Oberflächenkontamination mit Kohlenwasserstoffen zurückzuführen sein, falls die mit Ionenenergien $E_{Ion} \leq 47$ eV gewachsenen amorphen Kohlenstoffschichten eine Oberflächenrauigkeit von bis zu 6×10^{15} at/cm² aufweisen.

Analog zu den Reichweiteprofilen werden im folgenden auch die experimentellen Mischprofile mit entsprechenden Simulationsrechnungen verglichen.

5.3.2 TRIDYN

¹³C–Mischverteilungen werden berechnet mittels des Monte–Carlo Programms TRIDYN (Version 40.102) [99, 103]. TRIDYN basiert auf TRIM.SP [99, 100] (vgl. Kap. 5.2.2) und berechnet die Veränderung einer gegebenen Probenzusammensetzung durch Kollisionseffekte in Abhängigkeit der jeweiligen Ionenfluenz. Es wird das WHB–(KR–C)–Potential [105] verwendet, als Versetzungsenergie wird $E_D = 30$ eV gewählt. Zu jeder Depositionsenergie E_{Ion} wird die Oberflächenbindungsenergie von 7.4 eV addiert. Die Trajektorien sowohl von Projektil als auch von den erzeugten Rückstoßionen werden von Kollision zu Kollision verfolgt, bis ihre Energie jeweils die Schwellenenergie $E_S = 7.4$ eV unterschreitet. Nach jedem Depositionsschritt werden die Tiefenprofile aktualisiert. Die vorliegenden Berechnungen erfolgen für eine Dichte der Kohlenstoffschichten von $\rho = 3$ g/cm³, Vergleichsberechnungen für die Dichte $\rho = 2$ g/cm³ zeigen nur unwesentlich veränderte ¹³C–Tiefenprofile mit einem Tiefenversatz von weniger als 2×10^{15} at/cm² ¹²C entsprechend einer relativen Tiefenabweichung von 2–3 %. Für $E_{Ion} = 32$ eV erfolgen die TRIDYN–Berechnungen entsprechend einer Deckschicht von 1×10^{17} at/cm² ¹²C, für $E_{Ion} \geq 47$ eV entsprechend einer Deckschicht von 9×10^{16} at/cm² ¹²C.

Die ¹³C–Mischverteilungen aus TRIDYN zeigen für alle Energien zwischen $E_{Ion} = 32$ eV und $E_{Ion} = 692$ eV deutlich asymmetrische Strukturen, die Anstiegsflanken sind wesentlich flacher als die abfallenden Flanken (Abb. 5.8 – 5.10). Für Ionenenergien

⁽⁶⁾Der Anteil des Isotops ¹³C in natürlichem Kohlenstoff beträgt 1.10 %.

$E_{Ion} \leq 222$ eV werden bei den TRIDYN-Simulationen im Vergleich zur Messung deutlich schmälere Strukturen beobachtet (Abb. 5.8 – 5.10 (a)). Zudem berechnet TRIDYN bei Ionenenergien $92 \text{ eV} \leq E_{Ion} \leq 222$ eV die Mischstrukturen in signifikant größeren Tiefen als im Experiment beobachtet werden (Abb. 5.9, 5.10 (a)). Dagegen liegt für $E_{Ion} = 472$ eV bereits grobe Übereinstimmung und für $E_{Ion} = 692$ eV hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Profilen vor (Abb. 5.10 (b,c)). Auch die Anhäufung von ^{13}C an der Oberfläche wird für $E_{Ion} \geq 472$ eV gut rekonstruiert.

5.3.3 Molekulardynamische Rechnungen

Es werden ebenfalls Mischverteilungen mittels molekulardynamischer Simulationen [12, 61] berechnet (vgl. Kap. 5.2.3). Bei den lateralen Ausmaßen der betrachteten Zelle von $1.75 \times 1.75 \text{ nm}^2$ entspricht der experimentellen Fluenz von $5 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$ ^{13}C einer Deposition von 15 Kohlenstoffatomen. Die Berechnung von Mischprofilen mit ausreichender Statistik erfordert die Mittelung über viele simulierte Filme. Um die dafür benötigte Rechenzeit zu begrenzen, wird wie folgt verfahren: Für Ionenenergien zwischen $E_{Ion} = 12$ eV und $E_{Ion} = 92$ eV wird, ausgehend von einer Diamantsuperzelle, das Filmwachstum durch Deposition von etwa 5000 Kohlenstoffatomen simuliert (Abb. 5.5). Nach jedem 5.ten Einschuss werden alle Atomkoordinaten gespeichert. In jedem der abgespeicherten Filme mit insgesamt 5000, 4995, ..., 4005 deponierten Atomen wird das Profil für die 15 Atome berechnet, deren Einschuss unmittelbar vor den jeweils letzten 1539 Atomen (entsprechend $5.03 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$) erfolgte. Die Mittelung über diese 200 Filme gibt die Mischprofile für die Deposition einer ^{12}C -Deckschicht von $5.03 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ ^{12}C .

Die so simulierten Mischverteilungen liegen bereits ausserhalb der jeweiligen Ionenreichweite (vgl. Abb. 5.3). Um bessere Vergleichbarkeit mit dem Experiment herzustellen, werden deshalb die berechneten Profile entsprechend der jeweiligen experimentellen Fluenz um $5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ ^{12}C bei $E_{Ion} = 32$ eV bzw. $4 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ ^{12}C bei $47 \text{ eV} \leq E_{Ion} \leq 92$ eV in größere Tiefen verschoben. Diese Mischverteilungen sind dargestellt in Abb. 5.8 und Abb. 5.9 (a). Ähnlich den TRIDYN-Tiefenprofilen zeigen auch die molekulardynamischen Simulationen asymmetrische Strukturen, die Anstiegsflanken sind deutlich flacher als die abfallenden Flanken. Die Mischprofile aus der MD-Simulation sind signifikant breiter als die mit TRIDYN berechneten Strukturen, aber deutlich schmaler als die experimentellen Mischverteilungen. Das berechnete Mischprofil bei $E_{Ion} = 92$ eV liegt in signifikant größerer Tiefe als die gemessene Struktur (Abb. 5.9 (a)).

5.3.4 Aus den experimentellen Reichweiteprofilen abgeleitete Mischprofile

Zusätzlich werden aus den gemessenen Reichweiteprofilen (Abb. 5.3 und Abb. 5.4) Mischprofile abgeleitet. Die Mischverteilungen werden berechnet durch sukzessive Deposition von Kohlenstoffionen entsprechend den experimentellen Reichweiteverteilungen und anschließende Relaxation unter Aufrechterhaltung der atomaren Dichte am jeweiligen Ort des Ioneneinbaus. Dies erfolgt mittels einer einfachen Transportrechnung und ist ausführlich dargestellt in Anhang A.2. Sputtereffekte werden berücksichtigt unter Verwendung der mittels TRIDYN [99, 103] (siehe Kap. 5.3.2) berechneten Sputterausbeuten. Die Transportrechnung in Abb. 5.8 (a) entspricht einer Deckschicht von 1×10^{17} at/cm² ¹²C, für die Mischprofile in Abb. 5.8(b) – 5.10 erfolgen die Berechnungen unter Annahme einer Deckschicht von 9×10^{16} at/cm² ¹²C.

Die Mischprofile aus der Transportrechnung für $E_{Ion} = 32$ eV bzw. $E_{Ion} = 47$ eV zeigen hervorragende Übereinstimmung mit den MAP-Rekonstruktionen minimaler Breite (Abb. 5.8). Die Substruktur in der Mischverteilung aus der Transportrechnung bei $E_{Ion} = 92$ eV (Abb. 5.9 (a)) ist unter Berücksichtigung der Unsicherheit des experimentellen Reichweiteprofils (vgl. Abb. 4.6) nicht signifikant⁽⁷⁾. Für $E_{Ion} = 92$ eV bzw. $E_{Ion} = 122$ eV liegen die Breiten der aus den gemessenen Reichweiteprofilen abgeleiteten Mischverteilungen im Bereich der minimalen Breite der experimentellen Mischverteilungen, die Schwerpunkte der Mischprofile aus der Transportrechnung werden im Vergleich zur Messung in etwas größerer Tiefe beobachtet. Für $E_{Ion} = 222$ eV bzw. $E_{Ion} = 472$ eV entsprechen die Breiten der aus der Transportrechnung abgeleiteten Mischprofile in etwa den Breiten der MAP-Spektren maximaler Breite, die signifikante Oberflächenanhäufung in den experimentellen ¹³C-Mischverteilungen wird von Transportrechnung dagegen nicht reproduziert (Abb. 5.10 (a,b)). Das Mischprofil aus der Transportrechnung bei $E_{Ion} = 222$ eV liegt in deutlich größerer Tiefe als die gemessene Verteilung (Abb. 5.10 (a)), wohingegen bei $E_{Ion} = 472$ eV diesbezüglich hervorragende Übereinstimmung von Experiment und Transportrechnung vorliegt (Abb. 5.10 (b)). Für $E_{Ion} = 692$ eV ist das Mischprofil aus der Transportrechnung etwas breiter als in der Messung, die experimentell beobachtete Oberflächenstruktur wird nicht reproduziert (Abb. 5.10 (c)).

Im Vergleich zu TRIDYN und den molekulardynamischen Simulationen zeigt die

⁽⁷⁾Die Unsicherheit der experimentellen Reichweiteverteilungen spiegelt sich in einer Schar von möglichen Reichweiteverteilungen. Die Transportrechnung auf Basis der Reichweiteverteilung resultiert damit in einer Schar von möglichen Mischverteilungen. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheit ist die in Abb. 5.9 (a) dargestellte Substruktur der Mischverteilung aus der Transportrechnung nicht signifikant.

Transportrechnung bei Energien $E_{Ion} \leq 222$ eV wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Mischprofile aus der Transportrechnung sind bei diesen Energien deutlich breiter als die entsprechenden TRIDYN- bzw. MD-Rechnungen (Abb. 5.8 – 5.10 (a)). Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Schwerpunkte der Verteilungen aus der Transportrechnung und TRIDYN bei $E_{Ion} = 122$ eV und $E_{Ion} = 222$ eV deutlich voneinander abweichen, obwohl die mittleren Ionenreichweiten aus TRIDYN bei diesen Energien gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten zeigen (vgl. Abb. 5.7). Bei $E_{Ion} = 692$ eV rekonstruiert TRIDYN das Experiment besser als die Transportrechnung.

5.3.5 Mischbreiten

Für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 122$ eV wird die Standardabweichung der experimentellen bzw. berechneten Mischverteilungen (Abb. 5.8, 5.9 und 5.11) als charakteristische Größe für die Mischbreite σ_{mix} bestimmt. Für die Mischverteilungen bei Ionenenergien $E_{Ion} \geq 222$ eV ist die Standardabweichung kein sinnvolles Maß für die Mischbreite, da hier die Profile starke Ausläufer bis an die Oberfläche und eine dadurch bedingte Oberflächenüberhöhung zeigen (Abb. 5.10). Die Berechnung der experimentellen Werte einschließlich deren Unsicherheit ist ausführlich dargestellt in Kap. 4.3.5.

Abb. 5.12 zeigt die ermittelten Mischbreiten σ_{mix} in Abhängigkeit der Ionenenergie E_{Ion} . Die experimentellen Werte sind jeweils abgebildet für die Rekonstruktion bezüglich der Apparatefunktion mit maximaler Breite A_{exp} bzw. bezüglich der Apparatefunktion mit minimaler Breite A_{DEPTH} [98]. Für die Mischverteilungen mit einer Deckschicht von 9×10^{16} at/cm² ¹²C (Abb. 5.8 – 5.10) sind zusätzlich die jeweiligen Unsicherheiten aufgrund der Zählstatistik angegeben. Die Werte bei $E_{Ion} = 0.1$ eV werden abgeleitet aus dem Tiefenprofil des mittels Elektronenstrahlverdampfung gewachsenen ¹²C/¹³C-Multilayers (vgl. Kap. 3.3.3). Entfaltung mit A_{exp} resultiert in der minimalen Mischbreite σ_{min} , Entfaltung mit A_{DEPTH} in der maximalen Mischbreite σ_{max} (vgl. Kap. 4.3.5). Die Mischbreiten σ_{min} und σ_{max} zeigen in etwa die gleiche Energieabhängigkeit. Die Unsicherheit der Apparatefunktion ΔA resultiert damit in einem nahezu konstanten Offset der Mischbreiten, die Beurteilung der relativen Energieabhängigkeit von σ_{mix} kann anhand der Rekonstruktion bezüglich einer bestimmten Apparatefunktion (z. B. A_{DEPTH}) erfolgen.

Die experimentellen Mischbreiten σ_{mix} zeigen für Ionenenergien zwischen 10 eV und 122 eV nur eine sehr schwache Abhängigkeit von der Ionenenergie E_{Ion} . Selbst für Ionenenergien $E_{Ion} \approx 10$ eV werden Mischbreiten $\sigma_{mix} \geq 5 \times 10^{15}$ at/cm² gemessen. Für Ionenenergien $E_{Ion} \approx 30$ eV liegen die experimentellen Mischbreiten σ_{mix} im Bereich von 10×10^{15} at/cm² und sind damit etwa 3-mal größer als die entsprechenden Breiten

der Reichweiteverteilungen (vgl. Abb. 5.7 bzw. Tab. 5.1). Die Überhöhung der Mischbreite bei $E_{Ion} = 32$ eV ist signifikant. Die Ursache hierfür ist noch unklar, denkbar sind zusätzliche Mischeffekte durch Anregung von Oberflächen bzw. Volumenplasmonen, für die Energien von 25–32 eV berichtet werden [6].

Für die Mischbreiten aus TRIDYN bzw. den molekulardynamischen Rechnungen wird im Vergleich zur Messung eine stärkere Abhängigkeit von der Ionenenergie E_{Ion} beobachtet, die theoretischen Werte für σ_{mix} sind deutlich kleiner als im Experiment. Die Mischbreiten aus der Transportrechnung dagegen stimmen innerhalb der Messunsicherheit mit den experimentellen Ergebnissen überein, die berechneten Werte liegen dabei, mit Ausnahme von $E_{Ion} = 92$ eV, an der Untergrenze der experimentellen Breiten σ_{min} .

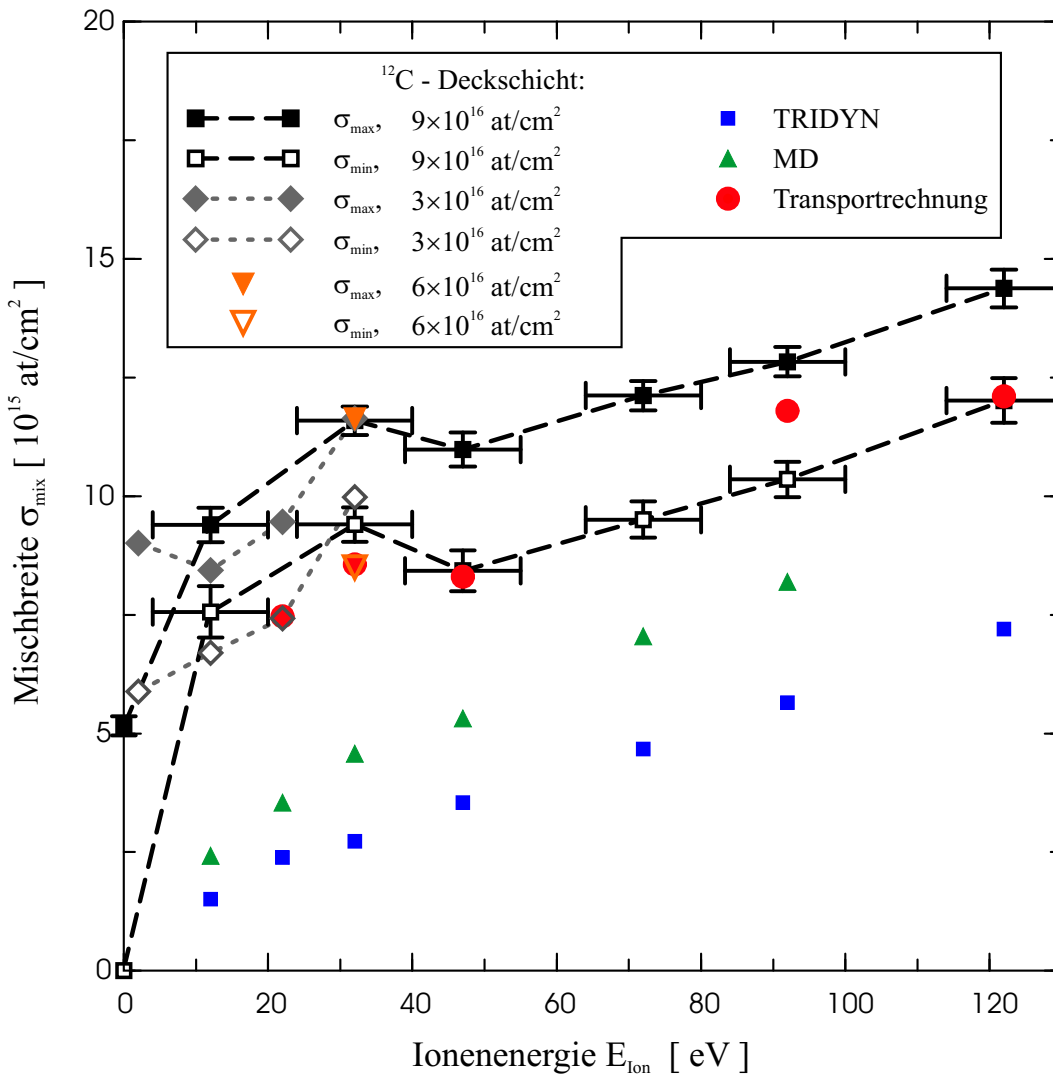


Abbildung 5.12: Standardabweichung der gemessenen bzw. berechneten Mischstrukturen σ_{mix} .

5.3.6 Zusammenfassung

Das subplantationsbedingte Mischen der Kohlenstoffatome wird analysiert anhand der Veränderung der ^{13}C -Reichweiteprofile durch fortgesetzten ^{12}C -Beschuss.

Das Experiment zeigt für Ionenenergien $22 \text{ eV} \leq E_{Ion} \leq 47 \text{ eV}$ sehr symmetrische ^{13}C -Mischverteilungen, deren Standardabweichungen im Bereich um $10 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ liegen und damit etwa 3-mal größer sind als die Standardabweichungen der entsprechenden Reichweiteverteilungen. Für die Ionenenergien $E_{Ion} = 92 \text{ eV}$ und $E_{Ion} = 122 \text{ eV}$ werden etwas breitere Mischstrukturen beobachtet, wobei die Anstiegsflanken flacher sind als die abfallenden Flanken hin zum Volumen der Proben. Mit steigender Ionenenergie zeigen die gemessenen ^{13}C -Mischverteilungen bei $E_{Ion} \geq 222 \text{ eV}$ sehr asymmetrische Strukturen mit breiten Anstiegsflanken und einer deutlichen Anhäufung von ^{13}C an der Oberfläche.

Die Mischprofile aus entsprechenden TRIDYN- bzw. MD-Simulationen sind für Energien $E_{Ion} \leq 92 \text{ eV}$ stark asymmetrisch und im Vergleich zum Experiment deutlich zu schmal. Auch für die Ionenenergien $E_{Ion} = 122 \text{ eV}$ und $E_{Ion} = 222 \text{ eV}$ berechnet TRIDYN Mischstrukturen mit signifikant zu kleinen Standardabweichungen. Für Ionenenergien $E_{Ion} \geq 472 \text{ eV}$ wird das Experiment durch die TRIDYN-Simulationen gut rekonstruiert. Dies belegt, dass bei Ionenenergien $E_{Ion} \geq 472 \text{ eV}$ das atomare Mischen der Kohlenstoffatome durch Effekte der Kollisionskaskade dominiert wird. Mischeffekte aus der Thermalisierungs- und Langzeitrelaxationsphase spielen hier eine untergeordnete Rolle.

Die aus den gemessenen ^{13}C -Reichweiteprofilen mittels einer einfachen Transportrechnung abgeleiteten ^{13}C -Mischverteilungen zeigen im Vergleich zu den TRIDYN- und MD-Simulationen bei Energien $E_{Ion} \leq 222 \text{ eV}$ wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Dieselbe Transportrechnung auf Basis der Reichweiteprofile aus TRIDYN bzw. molekulardynamischen Rechnungen resultiert in Mischprofilen, die jeweils gut mit den mittels TRIDYN- bzw. MD-Rechnungen ermittelten Mischprofilen übereinstimmen und stark von den experimentellen Ergebnissen abweichen. Dies bestätigt die experimentellen Reichweiteprofile und insbesondere die beobachteten Diskrepanzen zwischen den gemessenen Reichweiteverteilungen und den Reichweiteverteilungen aus den TRIM.SP- bzw. den molekulardynamischen Berechnungen.

5.4 Ursachen der Diskrepanz Theorie–Experiment

Der Vergleich der experimentellen Reichweiteverteilungen mit den Reichweiteverteilungen aus den TRIM.SP– bzw. den molekulardynamischen Simulationen zeigt signifikante Diskrepanzen (Kap. 5.2). Die Analyse der entsprechenden Mischverteilungen bestätigt die experimentellen Reichweiteprofile (Kap. 5.3). Im Wesentlichen werden folgende Diskrepanzen zwischen dem Experiment und den Theorien beobachtet:

1) Die gemessenen Reichweiteprofile zeigen für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 222$ eV eine signifikante Substruktur, bestehend aus einem Peak nahe der Oberfläche und einer zweiten, breiteren Struktur in größerer Tiefe. Diese Substruktur wird von den Theorien in keiner Weise reproduziert.

2) Die experimentellen Reichweiteverteilungen sind über den gesamten betrachteten Energiebereich breiter als die Reichweiteverteilungen aus den TRIM.SP– bzw. den MD–Simulationen.

3) Die gemessenen mittleren Ionenreichweiten sind signifikant größer als die berechneten Reichweiten aus TRIM.SP bei Energien $E_{Ion} \leq 92$ eV bzw. aus den MD–Simulationen bei Energien $E_{Ion} \leq 47$ eV. Das experimentell beobachtete Plateau in der Energieabhängigkeit der mittleren Reichweiten bei Energien um 100 eV wird von TRIM.SP nicht reproduziert.

4) TRIM.SP als auch die MD–Simulationen berechnen im Vergleich zum Experiment den Anteil oberflächlich eingebauter Ionen in den Reichweiteverteilungen signifikant zu groß bei $E_{Ion} = 22$ eV, und signifikant zu klein bei $E_{Ion} \geq 92$ eV.

5) Die Mischprofile aus den TRIDYN– bzw. MD–Simulationen sind für Energien $E_{Ion} \leq 222$ eV bzw. $E_{Ion} \leq 92$ eV im Vergleich zum Experiment wesentlich asymmetrischer und deutlich zu schmal.

Es ist überraschend, dass die in dem Monte–Carlo–Programm TRIM.SP verwendeten interatomaren Potentiale über den Energiebereich einer Größenordnung (von etwa 100 eV bis 1000 eV) die experimentellen Reichweiten \bar{x} gut reproduzieren (Abb. 5.7 (a)), das Reichweitenstragging σ_{range} jedoch nicht (Abb. 5.7 (b)). TRIM.SP berechnet nur die Kollisionsphase, während die experimentellen Reichweiteverteilungen aus allen drei Phasen des Subplantationsprozesses resultieren. Der scheinbare Widerspruch zwischen der guten Übereinstimmung der Reichweiten einerseits und der deutlichen Abweichung der Strukturbreiten andererseits lässt sich aufheben, sollten die Reichweiteprofile aus der Kollisionsphase in den nachgelagerten Phasen (ii) + (iii) des Subplantationsprozesses Veränderungen erfahren. Dies kann geschehen durch Thermal–Spike–Effekte oder durch die Mobilität ausschließlich des deponierten Ions nach der Kollisionsphase. Daneben muss berücksichtigt werden, dass auch eine dreidimensionalen Oberflächentopolo-

gie der amorphen Kohlenstoffschichten die gemessenen bzw. berechneten Verteilungen beeinflussen kann.

Die genannten Effekte im Hinblick auf die Abweichungen zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen sollen im folgenden näher diskutiert werden. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass auch eine falsche Beschreibung der Kollisionsphase in den betrachteten Theorien nicht vollständig auszuschließen ist.

5.4.1 Thermal–Spike Effekte

Es wird ein Verbreiterungsmechanismus vorgeschlagen, der den Unterschied zwischen den gemessenen und den berechneten Strukturbreiten erklärt. Als charakteristische und quantifizierbare Größe zur Beschreibung dieses Verbreiterungsmechanismus wird die Standardabweichung σ_{diff} derjenigen Kurve bestimmt, mit der die berechneten Reichweiteprofile gefaltet werden müssen, um Profile mit der experimentell beobachteten Standardabweichung σ_{exp} zu erhalten. Diese Standardabweichung σ_{diff} wird im folgenden als die Differenz zwischen den experimentellen Werten σ_{exp} und den berechneten Werten σ_{calc} bezeichnet und berechnet sich gemäß ⁽⁸⁾

$$\sigma_{diff} = \sqrt{(\sigma_{exp}^2 - \sigma_{calc}^2)}. \quad (5.1)$$

Abb. 5.13 zeigt σ_{diff} in Abhängigkeit der Ionenenergie E_{Ion} . Um zu untersuchen, inwiefern Effekte während der Thermal–Spike Phase die Diskrepanz zwischen Messung und den Theorien erklären können, wird die Verbreiterung durch thermisch aktivierte Selbstdiffusion σ_{therm} berechnet. Dies erfolgt im Rahmen des Cylindrical–Thermal–Spike–Models [9] und ist ausführlich beschrieben in Anhang. A.1. Abb. 5.13 zeigt σ_{therm} für die experimentelle Fluenz von 5×10^{14} at/cm² ¹³C bzw. im Grenzfall von ¹³C–Fluenz 0 und für verschiedene thermische Diffusionskoeffizienten D des Kohlenstoffsubstrats innerhalb der Reichweite der ¹³C⁺–Ionen. Eine Energiebarriere für Selbstdiffusion von 3 eV wird in den Berechnungen angenommen. Ein kleinerer thermischer Diffusionskoeffizient D bzw. kleinere Wärmeleitfähigkeit des Substrats verlängert die Thermal–Spike Phase und vergrößert damit die thermische Verbreiterung σ_{therm} . Aus dem Vergleich von σ_{diff} und σ_{therm} wird derjenige thermische Diffusionskoeffizient D abgeleitet, der notwendig ist, um die Diskrepanz zwischen dem gemessenen Reichweitenstraggling und den theoretischen Werten allein auf thermisch aktivierte Selbstdiffusion zurückzuführen. Die Werte für σ_{diff} und σ_{therm} zeigen Übereinstimmung für D –Werte von etwa 5×10^{10} nm²/s. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die für amorphe Kohlenstoffschichten berichteten Werte $D \approx 1 \times 10^{12}$ nm²/s [110] bzw. $D \approx 5 \times 10^{11}$ nm²/s [9].

⁽⁸⁾Bei Faltung $f * g$ zweier Kurven f (Varianz σ_f^2) und g (Varianz σ_g^2) addieren sich die Varianzen $\sigma_{f*g}^2 = \sigma_f^2 + \sigma_g^2$.

Dennoch, für eine offene Oberflächenstruktur, die etwa in den molekulardynamischen Rechnungen von Uhlmann *et al.* [57, 58] beobachtet wird, ist eine deutlich reduzierte Wärmeleitfähigkeit zu erwarten. Ausserdem ist denkbar, dass die Energiebarriere für Selbstdiffusion bei einer offenen Substratoberfläche kleiner als 3 eV ist. Dies führt auch bei größeren thermischen Diffusionskoeffizienten D zu verstärkter thermisch aktivierter Selbstdiffusion.

Die in Kap. 5.3.4 vorgestellte Transportrechnung beinhaltet Effekte der Thermal-Spike-Phase nur über der Verlagerung des deponierten Ions selbst. Das durch thermisch aktivierte Selbstdiffusion bedingte Mischen entlang der Ionenspur bleibt unberücksichtigt. Da die Breiten der Mischprofile aus der Transportrechnung für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 122$ eV an der Untergrenze der experimentellen Breiten σ_{min} liegen (vgl. Abb. 5.8, 5.9 und 5.11 bzw. Abb. 5.12), können Thermal-Spike-Effekte nicht

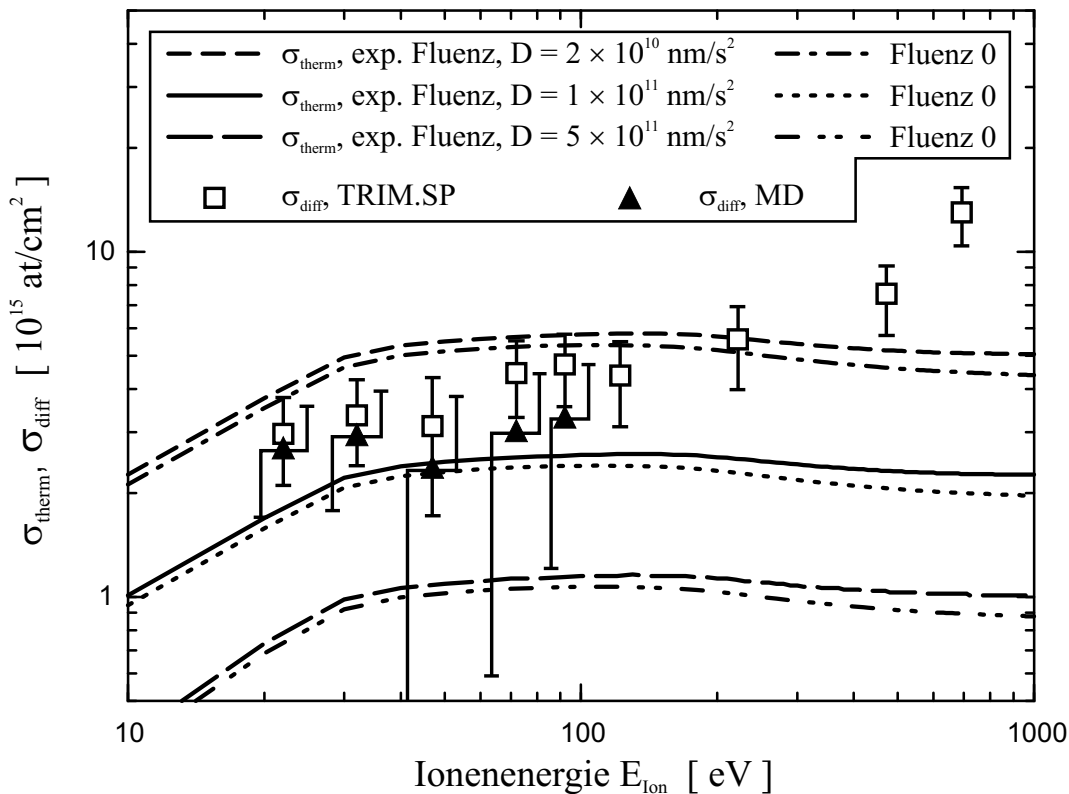


Abbildung 5.13: Die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Standardabweichungen der Reichweiteprofile σ_{diff} sowie die durch thermisch aktivierte Selbstdiffusion induzierte Verbreiterung σ_{therm} . Die thermische Verbreiterung σ_{therm} wird berechnet im Rahmen des Cylindrical Thermal Spike Models [9] für die experimentelle Fluenz von 5×10^{14} at/cm² ¹³C bzw. im Grenzfall von Fluenz 0 unter Annahme verschiedener thermischer Diffusionskoeffizienten D sowie einer Diffusionsbarriere von 3 eV.

ausgeschlossen werden. Wird in der Transportrechnung nach jedem Iterationsschritt entsprechend der Deposition eines Ions pro Spikefläche eine zusätzliche Verbreiterung abhängig vom jeweiligen thermischen Diffusionskoeffizienten D eingeführt, so zeigen die resultierenden Mischprofile die maximale experimentelle Breite σ_{max} bei Diffusionskoeffizienten im Bereich von $D \approx 3 \times 10^{10} \text{ nm}^2/\text{s}$. Dies ist gerade der Wert für D , der notwendig ist, um die Diskrepanz zwischen den experimentellen und theoretischen Reichweiteprofilen zu erklären (siehe oben).

Die MD-Rechnungen beinhalten die Thermal–Spike–Phase. Abb. 5.14 (a–d) zeigen die mittels Molekulardynamik simulierten Reichweiteverteilungen nach 15 ps (vgl. auch Abb. 5.3) bzw. nach den Zeiten, bei denen die Energie des deponierten Atoms erstmalig die Energieschwellen $E_S = 10 \text{ eV}$ bzw. $E_S = 3 \text{ eV}$ unterschreitet. Der Zeitpunkt t_{coll} , zu dem das deponierte Atom auf die Energie $E_S = 10 \text{ eV}$ abgebremst ist, markiert das Ende der Kollisionsphase. Die beobachteten Zeiten von $t_{coll} = 26 \text{ fs}$ bei $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ bis $t_{coll} = 44 \text{ fs}$ bei $E_{Ion} = 92 \text{ eV}$ sind in guter Übereinstimmung mit Berechnungen der Abbremszeit bei konstantem Energieverlust (dE/dx) und den beobachteten Reichweiten. Zusätzlich abgebildet sind die Reichweiteprofile zu dem Zeitpunkt, bei dem die Energie jedes Atoms der betrachteten Zelle erstmals unterhalb von $E_S = 3 \text{ eV}$ liegt. Diese werden interpretiert als die Reichweiteprofile am Ende der Thermal–Spike Phase. Die berechneten Zeiten für die Dauer des Thermal–Spikes t_{Spike} liegen mit Werten von $t_{Spike} = 41 \text{ fs}$ bei $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ bis $t_{Spike} = 76 \text{ fs}$ bei $E_{Ion} = 92 \text{ eV}$ etwa eine Größenordnung unter den Annahmen des Cylindrical–Thermal–Spike–Modells [9], sowie zwei Größenordnungen unter der von Lifshitz *et al.* vorgeschlagenen Zeitdauer der Thermalisierungsphase [10, 11]. Die MD-Simulation zeigt leichte Veränderungen der Profile bis zum Ende der Thermal–Spike Phase, für die darauffolgende Zeitentwicklung bis 15 ps nach Deposition des C–Atoms werden keine signifikanten Veränderungen beobachtet. Die Differenz der Standardabweichungen der simulierten Profile nach der Thermal–Spike Phase und der Kollisionsphase, die analog zu Gl. 5.1 berechnet wird, gibt die thermische Verbreiterung aus der MD–Simulation $\sigma_{therm,MD}$. Die Werte von $\sigma_{therm,MD} \approx 1 \times 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$ bei $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ bzw. $E_{Ion} = 32 \text{ eV}$ und $\sigma_{therm,MD} \approx 0.5 \times 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$ bei $E_{Ion} = 47 \text{ eV}$ bzw. $E_{Ion} = 92 \text{ eV}$ liegen deutlich unter der thermischen Verbreiterung, die notwendig ist, um die Diskrepanz zwischen dem gemessenen Reichweitenstragging und den theoretischen Werten zu erklären.

Die thermische Verbreiterung wird wesentlich bestimmt durch die Wärmeleitfähigkeit der Substratoberfläche innerhalb der Reichweite der $^{13}\text{C}^+$ –Ionen. Hier ist zu bedenken, dass eine realistische Beschreibung der überwiegend graphitischen Oberflächenstruktur [42] aufgrund der maximalen C–C–Wechselwirkungslänge von 2.25 \AA in den MD-Rechnungen fraglich ist (vgl. auch Kap. 2.2). Auch die Vernachlässigung von

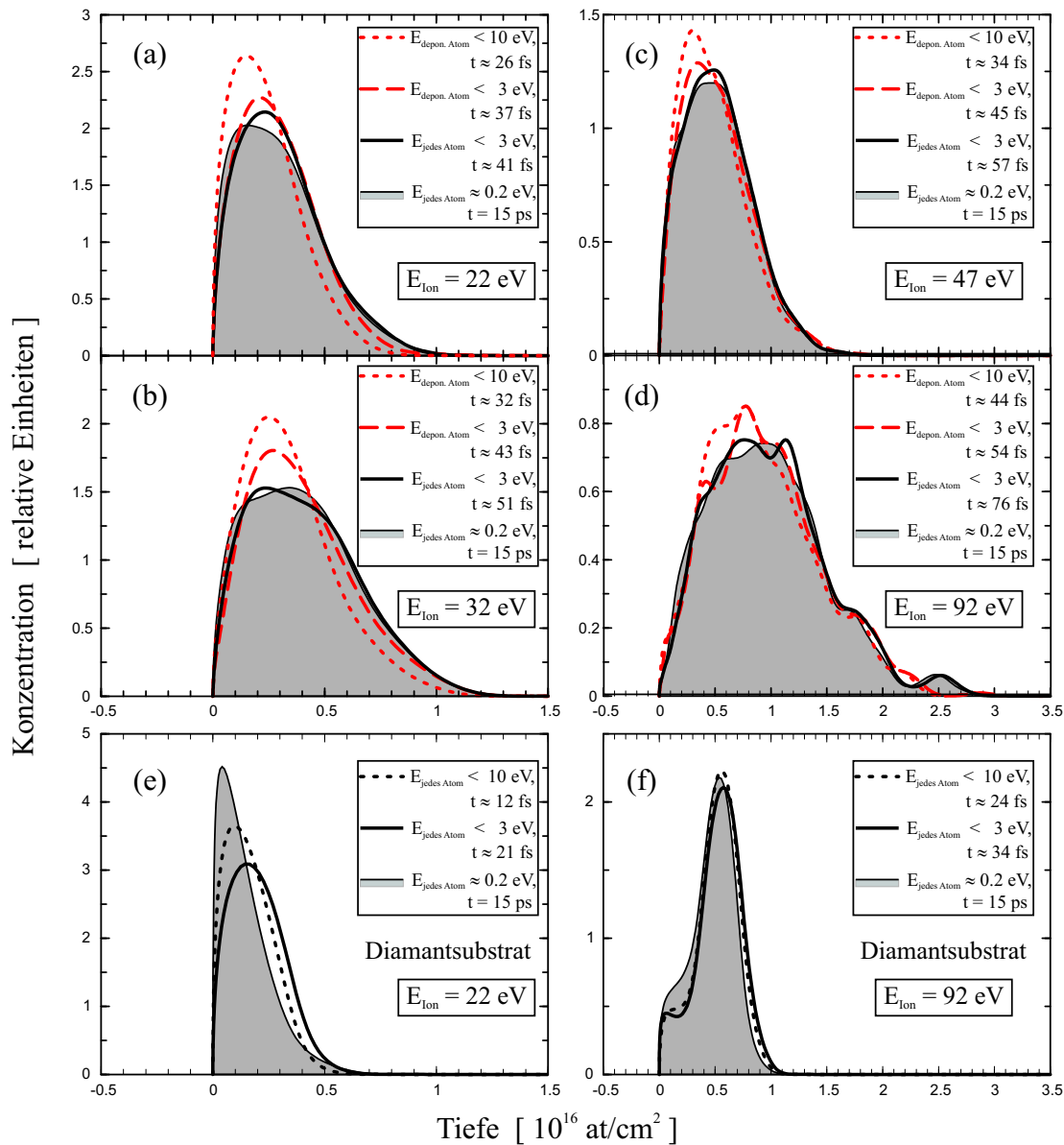


Abbildung 5.14: Mittels Molekulardynamik [12] für verschiedene Ionenenergien E_{Ion} simulierte Tiefenprofile nach 15 ps bzw. nach den Zeiten, bei denen die Energie des deponierten Atoms bzw. für jedes Atom der betrachteten Zelle erstmalig die Energieschwellen $E_S = 10 \text{ eV}$ bzw. $E_S = 3 \text{ eV}$ unterschreitet. Die Deposition erfolgt bei Raumtemperatur $T = 20^\circ \text{ C}$ in die simulierte amorphen Kohlenstoffsubstrate (a-d), bzw. in die $\{111\}$ -Diamantsuperzelle ((e),(f)) (vgl. Kap. 5.2.3).

Quanteneffekten in der MD-Simulation kann zu reduzierter Eigendiffusion und/oder erhöhter Wärmeleitfähigkeit führen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass unter der Annahme eines thermischen

Diffusionskoeffizienten für die Oberflächenstruktur der amorphen Kohlenstoffschichten von $D \approx 5 \times 10^{10} \text{ nm}^2/\text{s}$ die Diskrepanz zwischen Messung und Theorien allein durch thermisch aktivierte Selbstdiffusion erklärt werden kann. Folgendes Szenario ist dann denkbar: Für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 47 \text{ eV}$ liegen die Reichweiteprofile nach der Kollisionsphase direkt an der Oberfläche der Kohlenstoffschichten. Selbstdiffusion in der Thermal–Spike Phase führt zu den beobachteten asymmetrischen Reichweiteprofilen (Abb. 5.3 (a)–(c)), die mittleren Reichweiten werden im Vergleich zur Kollisionsphase vergrößert (Abb. 5.7 (a)). Bei wachsenden Ionenenergien E_{Ion} wandern die Anstiegsflanken der Implantationsprofile nach der Kollisionsphase in größere Tiefen. Thermische induzierte Eigendiffusion der Kohlenstoffatome vergrößert den Anteil oberflächlich eingebauter ^{13}C -Ionen (Abb. 5.7 (c)), das durch die Selbstdiffusion bedingte Anwachsen der mittleren Reichweiten wird reduziert und führt zu dem beobachteten Plateau in der Energieabhängigkeit der mittleren Reichweiten (Abb. 5.7 (a)). Bei Ionenenergien $E_{Ion} \geq 472 \text{ eV}$ resultiert die thermisch aktivierte Selbstdiffusion in verbreiterten Profilen und einem erhöhten ^{13}C -Oberflächenanteil, beeinflusst aber nicht die mittleren Reichweiten (Abb. 5.7 (a–c)).

5.4.2 Mobilität ausschließlich des deponierten Ions nach der Kollisionsphase

Das deponierte Kohlenstoffatom befindet sich gegenüber den übrigen Kohlenstoffatomen in einem ausgezeichneten Zustand, solange es schwächer gebunden ist als alle Atome seiner Umgebung. Diffusion des deponierten Kohlenstoffatoms nach der Kollisionsphase in Analogie zur Diffusion von Fremdatomen in einer quasi–statischen umgebenden Matrix ist denkbar. So sieht Davis in seinem Modell [48] den Relaxationsprozess als einen Diffusionsprozess subplantierter Ionen an die Oberfläche, der dort zum Wachstum einer überwiegend sp^2 -gebundenen Oberflächenschicht führt. Abb. 5.14 (e) zeigt das mittels Molekulardynamik [61] simulierte Tiefenprofil für die Implantation von Kohlenstoffatomen mit Ionenenergie $E_{Ion} = 22 \text{ eV}$ bei Raumtemperatur $T = 20^\circ\text{C}$ in eine $\{111\}$ -Diamantsuperzelle zu verschiedenen Zeitpunkten. Das Reichweiteprofil zum Zeitpunkt $t_{Spike} = 21 \text{ fs}$, für den die Energie jedes Atoms der betrachteten Zelle erstmalig die Energieschwelle $E_S = 3 \text{ eV}$ unterschreitet, markiert das Ende der Thermal–Spike Phase und unterscheidet sich deutlich von der simulierten Verteilung 15 ps nach dem Einschlag des C-Atoms. Ein wesentlicher Teil der deponierten Kohlenstoffatome ist nach Ende der Thermal–Spike Phase zurück an die Oberfläche diffundiert. Die Mobilität des deponierten Ions nach der Kollisionsphase, bei der dieses im Gegensatz zur kollektiven Anregung im Thermal–Spike eine ausgezeichnete Stellung gegenüber allen

umgebenden Atomen einnimmt, kann sowohl die beobachteten Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Reichweiteprofilen erklären als auch die gute Übereinstimmung der Mischprofile aus der Transporttheorie mit dem Experiment.

5.4.3 Dreidimensionale Oberflächenstruktur des Substrats

Eine dreidimensionale Oberflächenstruktur des Substrats beeinflusst die Reichweite- und Mischprofile. Dies ist in Abb. 5.15 (a) schematisch dargestellt:

- (1) Obwohl in der ERD-Analyse der Streuprozess direkt an der Oberfläche stattfindet, wird das Recoil-Ion aufgrund des Energieverlustes des Projektilions in gewisser Tiefe unterhalb der Oberfläche gemessen.
- (2) In den MD-Rechnungen gibt die Summe aller über dem jeweils betrachteten Atom liegenden Kohlenstoffatome die Tiefeninformation. Damit zeigen auch die molekulardynamischen Simulationen Tiefenprofile, die durch eine dreidimensionale Oberflächenstruktur der a-C-Schichten beeinflusst sind.

Lifshitz *et al.* untersuchen die Oberfläche amorpher a-C-Schichten mittels Kraftmikroskopie (AFM: atomic force microscopy) und beobachten bei Ionenenergien unterhalb von $E_{Ion} \approx 30$ eV bei Verringerung der Ionenenergie ein Anwachsen der Oberflächenrauigkeit, während für Ionenenergien über 50 eV atomar glatte Oberflächen gemessen werden [111, 112]. Eigene AFM-Messungen an den analysierten Proben zeigen für

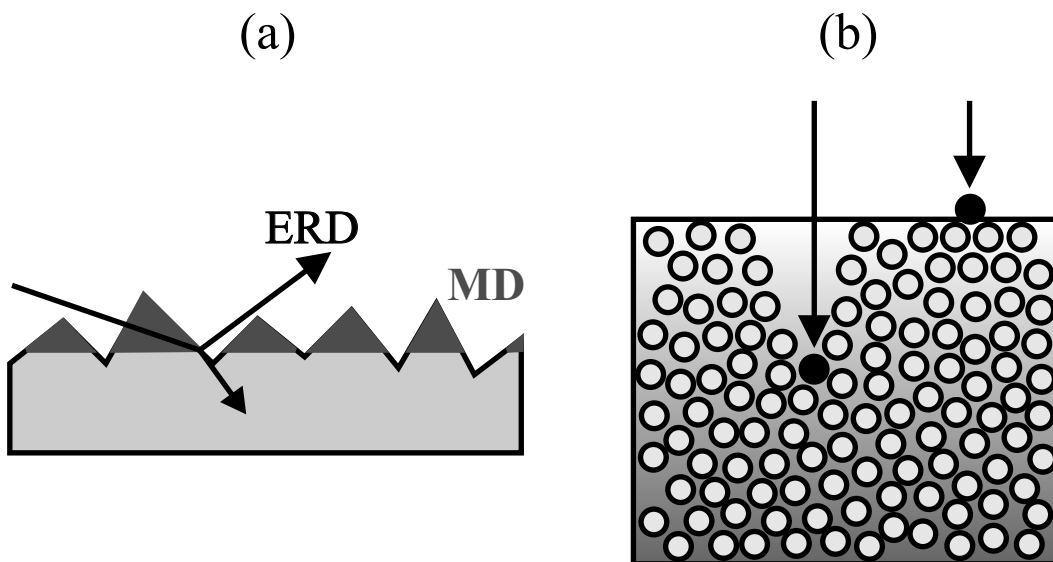


Abbildung 5.15: Schematisch: Einfluss der dreidimensionalen Oberflächenstruktur des Substrats (a) auf die experimentellen Reichweiteprofile und die Reichweiteprofile aus der MD sowie (b) auf den Wachstumsprozess.

$E_{Ion} = 92$ eV über eine laterale Distanz von 200 nm eine mittlere Rauigkeit (Standardabweichung) von etwa 0.04 nm, die maximalen Tiefenunterschiede auf der mittels AFM aufgelösten lateralen Distanz von etwa 10 nm liegen bei 0.1 nm. Diese maximalen Tiefenunterschiede entsprechen einem maximalen Steigungswinkel von etwa 0.5° . Für die mit $E_{Ion} = 22$ eV gewachsene Probe wird in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lifshitz *et al.* über eine laterale Distanz von 200 nm eine mittlere Rauigkeit (Standardabweichung) von etwa 0.2 nm beobachtet, während die maximalen Tiefenunterschiede über die laterale Distanz von 10 nm bei etwa 0.6 nm liegen und damit einem maximalen Steigungswinkel von etwa 3.5° entsprechen. Für die gegebene Geometrie des Experiments mit einem Einfallswinkel $\alpha = 4^\circ$ und einem Streuwinkel $\varphi = 15^\circ$ (vgl. Kap. 3.4) sind bei einer analysierten Tiefe von etwa 1 nm aus den AFM-Messungen bei $E_{Ion} = 92$ eV keine signifikanten Auswirkungen auf die ERD–Profile ableitbar, wohingegen die Ergebnisse für $E_{Ion} = 22$ eV an der Grenze der Rauigkeit liegen, für die signifikante Veränderungen in den Messungen zu erwarten sind. Die Beschränkung der AFM–Messungen besteht darin, dass auf amorphen Oberflächen die laterale Auflösung durch den Krümmungsdurchmesser der verwendeten Mikroskopspitzen von etwa 10 nm begrenzt ist, Oberflächenstrukturen auf atomarer Skala wie etwa in Abb. 5.15 (b) bleiben unsichtbar.

Die molekulardynamischen Rechnungen simulieren Substrate mit einer dreidimensionalen Oberflächenstruktur auf atomarer Skala (vgl. Abb. 5.5). Strukturen auf größerer lateraler Skala werden aufgrund der betrachteten Zellenfläche von 1.75×1.75 nm² dagegen nicht reproduziert. Der Einfluss von Rauigkeiten mit einer lateralen Ausdehnung von 1–10 nm kann somit nicht untersucht werden. Die beobachteten Rauigkeiten (Standardabweichungen) liegen bei 1.1 Å für $E_{Ion} = 20$ eV, 1.4 Å für $E_{Ion} = 40$ eV und 2.8 Å für $E_{Ion} = 80$ eV [12]. Die TRIM.SP–Rechnungen dagegen beinhalten keine Oberflächenrauigkeit. Die beobachteten Unterschiede zwischen den Reichweiteprofilen aus TRIM.SP und aus den MD–Rechnungen sind damit im wesentlichen zurückzuführen auf die unterschiedliche Oberflächenstruktur der jeweiligen Substrate.

Bei der Beurteilung der Relevanz einer dreidimensionalen Subtratoberfläche muss zwischen Oberflächenstrukturen auf atomarer lateraler Skala und Rauigkeit auf einer lateralen Skala von etwa 1–10 nm unterschieden werden: Rauigkeit auf einer lateralen Skala von etwa 1–10 nm beeinflusst die ERD–Profile, jedoch nicht den Subplantationsprozess selbst. Oberflächenrauigkeiten auf dieser lateralen Skala können breite abfallende Flanken in den ERD–Reichweiteprofilen verursachen, aber bei der vorliegenden Definition des Nullpunkts der ERD–Tiefenprofile nicht den im Experiment gegenüber den Theorien bei Ionenenergien $E_{Ion} \geq 92$ eV signifikant größeren Anteil oberflächlich eingebauter Ionen in den Reichweiteprofilen erklären (vgl. Kap. 4.3.4). Eine dreidimen-

sionale Oberflächenstruktur der amorphen Kohlenstoffschichten auf atomarer Skala dagegen kann eine wesentliche strukturelle Voraussetzung für das Wachstum von ta-C darstellen. Durch eine zerklüftete Oberflächenstruktur können niederenergetische Ionen in tiefere Schichten vordringen und dort zur weiteren Verdichtung beitragen, während hochdichte Cluster eine Durchdringung der Oberfläche verhindern (Abb. 5.15 (b)). Dies erklärt sowohl den erhöhten Anteil oberflächlich eingebauter Ionen als auch die breiteren abfallenden Schultern in den gemessenen Reichweiteprofilen (vgl. Kap. 5.2). Abb. 5.14 (f) zeigt das mittels Molekulardynamik [61] simulierte Tiefenprofil für die Implantation von Kohlenstoffatomen mit Ionenenergie $E_{Ion} = 92$ eV bei Raumtemperatur $T = 20^\circ\text{C}$ in eine $\{111\}$ -Diamantsuperzelle. Im Vergleich zur Implantation in das simulierte ta-C-Substrat (Abb. 5.14 (d)) wird eine deutlich schmalere Reichweiteverteilung mit etwa nur der halben Eindringtiefe berechnet. Dies korreliert mit der Beobachtung, dass, ausgehend vom Diamantsubstrat, der sp^3 -Gehalt der gewachsenen Filme bei fortschreitender Deposition von Kohlenstoffatomen zunächst deutlich absinkt. Erst nach Ausbildung einer amorphen, dreidimensionalen Oberflächenstruktur steigt der Anteil der sp^3 -gebundenen Kohlenstoffatome wieder an (Abb. 5.6).

5.5 Zusammenfassung

Das vorliegende Experiment zeigt die ersten Messungen von Reichweiten- und Mischverteilungen für Kohlenstoffionen bei kinetischen Energien kleiner als 1 keV.

Die experimentellen Reichweiteprofile zeigen grobe Übereinstimmung mit entsprechenden TRIM.SP-Rechnungen bzw. molekulardynamischen Simulationen. Die in den Modellen von Lifshitz *et al.* [10, 11] bzw. Hofsäss *et al.* [9] mittels TRIM [13] berechneten Inputparameter wie die mittlere Ionenreichweite bzw. das Reichweitestragging können damit im Groben bestätigt werden. Jenseits der groben Übereinstimmung werden signifikante Unterschiede zwischen den simulierten Reichweiteprofilen und der Messung beobachtet. Die experimentellen Reichweiteverteilungen zeigen für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 222$ eV eine signifikante Substruktur, bestehend aus einem Peak nahe der Oberfläche und einer zweiten, breiteren Struktur in größerer Tiefe. Diese Substruktur wird von den Theorien in keiner Weise reproduziert. Für die gemessenen mittleren Reichweiten wird abgesehen von einem signifikanten Plateau bei Energien um 100 eV eine nahezu lineare Energieabhängigkeit beobachtet. Dies belegt einen fast konstanten spezifischer Energieverlust der Kohlenstoffionen $dE/dx \approx 24$ eV/(10^{15} at/cm²) im gesamten Energiebereich. TRIM.SP bzw. die molekulardynamischen Simulationen berechnen bei $E_{Ion} \leq 92$ eV bzw. $E_{Ion} \leq 47$ eV im Vergleich zur Messung signifikant kleinere Ionenreichweiten, das Plateau in der Energieabhängigkeit der Reichweiten wird

von TRIM.SP nicht reproduziert. Das Experiment zeigt im Vergleich zu den Theorien breitere Reichweiteverteilungen über den gesamten betrachteten Energiebereich von $22 \text{ eV} \leq E_{Ion} \leq 692 \text{ eV}$ und einen größeren Anteil oberflächlich eingebauter Ionen für Ionenenergien $E_{Ion} \geq 92 \text{ eV}$.

Für die Mischverteilungen bei Ionenenergien $E_{Ion} \leq 222 \text{ eV}$ wird eine deutliche Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie beobachtet, die Mischprofile aus den TRIDYN–bzw. MD–Simulationen sind im Vergleich zur Messung deutlich zu schmal. Die mittels Transportrechnung aus den gemessenen Reichweiteprofilen abgeleiteten Mischverteilungen dagegen zeigen wesentlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Mischverteilungen. Für Ionenenergien $E_{Ion} \leq 222 \text{ eV}$ stimmen die Breiten der Mischprofile aus der Transportrechnung innerhalb der Messunsicherheiten mit den experimentellen Ergebnissen überein. Dies bestätigt insbesondere die experimentellen Reichweiteprofile. Die Beobachtung, dass TRIDYN für Ionenenergien $E_{Ion} \geq 472 \text{ eV}$ die Messung gut rekonstruiert, zeigt, dass in diesem Energiebereich das atomare Mischen durch Effekte der Kollisionskaskade dominiert wird.

Drei ursächliche Mechanismen für die beobachtete Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie werden vorgeschlagen: Thermisch induzierte Selbstdiffusion in der Thermal–Spike–Phase, Mobilität ausschließlich des deponierten Atoms nach der Kollisionsphase sowie eine dreidimensionale Oberflächenstruktur der amorphen Kohlenstoffschichten als eine mögliche strukturelle Voraussetzung für das Wachstum von ta–C. Während diese Effekte in den binären Theorien nicht berücksichtigt werden, sollten die molekulardynamischen Simulationen alle drei Effekte beinhalten. Künftige MD–Modelle können somit erst dann den Anspruch einer realistischen Beschreibung des Wachstums von ta–C erheben, wenn sie die vorliegenden Reichweite– und Mischverteilungen reproduzieren.

6. Ausblick

In dieser Arbeit wurden erstmals Messungen von Reichweite- und Mischverteilungen für Kohlenstoffionen bei kinetischen Energien kleiner als 1 keV vorgestellt. Um optimale experimentelle Daten für die Beschreibung des Wachstums von ta-C bereitzustellen, erfolgte die Deposition der ^{13}C -Ionen als auch des ^{12}C -Substrats bei jeweils derselben Ionenenergie E_{Ion} .

Die Reichweiteverteilungen von Kohlenstoffionen bei $E_{Ion} < 1$ keV werden entscheidend beeinflusst von der Struktur des Substrats. So zeigen die vorliegenden MD-Rechnungen massive Unterschiede zwischen den Reichweiteprofilen in Diamantsubstraten und entsprechenden Reichweiteverteilungen in amorphen Kohlenstoffschichten. In kommenden Arbeiten ist deshalb geplant, speziell den Einfluss einer dreidimensionalen Substratoberfläche auf die Reichweiteprofile zu untersuchen. Zu diesem Zweck sollen Reichweiteprofile für verschiedene Kohlenstoffsubstrate gemessen werden. Als Substrate werden vorgeschlagen: Diamant, bei $E_{Ion} = 92$ eV gewachsene ta-C Schichten, bei $E_{Ion} = 32$ eV gewachsene a-C Schichten, mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Kohlenstoffschichten sowie Graphitschichten (HOPG).

Die Temperatur während des Schichtwachstums beeinflusst wesentlich die Struktur der a-C Filme. Für Substrattemperaturen über 150–300 °C wird eine deutliche Abnahme des sp^3 -gebundenen Anteils in den Kohlenstoffschichten beobachtet. Bereits synthetisierte ta-C-Schichten dagegen sind in ihren Eigenschaften bis zu Temperaturen von 600–800 °C thermisch stabil. Es soll deshalb die Temperaturabhängigkeit der Reichweiteverteilungen untersucht werden. Entsprechende Reichweitemessungen an amorphen Kohlenstoffschichten, die bei verschiedenen Wachstumstemperaturen zwischen Raumtemperatur und 400 °C abgeschieden werden, sind geplant.

Die methodische Weiterentwicklung wird geprägt sein durch die Aufgabe, den Einfluss einer dreidimensionalen Schichtoberfläche auf die hochauflösenden ERD-Profile zu quantifizieren. Dediziert soll versucht werden, mittels der Bayes'schen Datenanalyse anhand der Substruktur der Anstiegsflanke in den Tiefenprofilen homogener Schichten auf die laterale und longitudinale Skala der jeweiligen Oberflächenstrukturen zurückzuschließen.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hofsäss and C. Ronning, in: J. Singh, S. M. Copley and J. Mazumder (Eds.), *Proc. 2nd Int. Conf. on Beam Processing of Advanced Materials*, p. 29, ASM International, Materials Park, 1996.
- [2] J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, and H. R. Kaufman, *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, Noyes, Park Ridge, 1989.
- [3] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes, Park Ridge, 1990.
- [4] H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reinke, and M. Kuhr, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 46.
- [5] D. R. McKenzie, D. Muller, and B. Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett* **67** (1991) 773.
- [6] C. Ronning, E. Dreher, J. Thiele, P. Oelhafen, and H. Hofsäss, *Diamond Relat. Mater.* **6** (1997) 830.
- [7] C. Ronning, *Untersuchungen zum Wachstum und zur Dotierung diamantähnlicher Schichten, hergestellt über die Deposition massenseparierter Ionen*, Doktorarbeit, Universität Konstanz, 1996.
- [8] D. R. McKenzie, D. Müller, B. Pailthorpe, Z. H. Wang, E. Kravtchinskaja, D. Segal, P. B. Lukins, P. D. Swift, P. J. Martin, G. A. J. Amaratunga, P. H. Gaskell, and A. Saeed, *Diamond Relat. Mater.* **1** (1991) 51.
- [9] H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, and C. Ronning, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 153.
- [10] Y. Lifshitz, S. Kasi, and J. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1290.
- [11] Y. Lifshitz, S. Kasi, J. Rabalais, and W. Eckstein, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10486.
- [12] H. U. Jäger and A. Y. Belov, submitted to *Phys. Rev. B* (2002).

- [13] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, Pergamon Press, New York, 1985.
- [14] H. Hofsäss, H. Feldermann, M. Sebastian, and C. Ronning, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 13230.
- [15] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1036.
- [16] X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, and H. J. Füsser, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3438.
- [17] S. P. McGinnis, M. A. Kelly, and S. B. Hagström, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1996) 3117.
- [18] J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Jung, and H. Ehrhardt, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3287.
- [19] S. B. Patel and J. L. Maul, in: *AIP Conference Proceedings in Applied Physics* **449** (1998) 782.
- [20] G. Dollinger, C. M. Frey, A. Bergmaier, and T. Faestermann, *Europhys. Lett.* **42** (1998) 25.
- [21] P. Neumaier, G. Dollinger, A. Bergmaier, I. Genchev, L. Görgens, R. Fischer, C. Ronning, and H. Hofsäss, *Nucl. Instr. and Meth. B* **183** (2001) 48.
- [22] S. Kaplan, F. Jansen, and M. Machonkin, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 750.
- [23] P. H. Gaskell, A. Saeed, P. Chieux, and D. R. McKenzie, *Phys. Rev. Lett* **67** (1991) 1286.
- [24] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and J. Koskinen, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4777.
- [25] S. Xu, B. T. Tay, S. Tan, L. Zhong, Y. Q. Tu, S. R. P. Silva, and W. I. Milne, *Appl. Phys.* **79** (1996) 7234.
- [26] R. Lossy, D. L. Pappas, R. A. Roy, J. P. Doyle, and J. J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 4750.
- [27] M. Chhowalla, C. A. Davis, M. Weiler, B. Kleinsorge, and G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 2237.

- [28] G. M. Pharr, D. L. Callahan, S. D. McAdams, T. Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J. W. A. III, I. G. Brown, C. S. Bhatia, S. R. P. Silva, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 779.
- [29] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. K. J. Kulik, D. Marton, and J. Rabalais, *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) 318.
- [30] M. Hakovirta, J. Salo, R. Lappalainen, and A. Antilla, *Phys. Lett. A* **205** (1995) 287.
- [31] E. Grossman, G. G. Lempert, J. Kulik, D. Marton, J. Rabalais, and Y. Lifshitz, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1214.
- [32] J. Kulik, G. D. Lempert, E. Grossman, D. Marton, J. Rabalais, and Y. Lifshitz, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 15812.
- [33] D. R. McKenzie, Y. Yin, N. Marks, C. A. Davis, E. Kravtchinskaja, B. Pailthorpe, and G. A. J. Amaratunga, *J. Non-Cryst. Solids* **164–166** (1993) 1101.
- [34] T. Friedmann, K. McCarty, J. Barbour, M. Siegal, and D. Dibble, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1643.
- [35] J. P. Sullivan, T. Friedmann, D. Tallant, J. Mikkalson, D. Rieger, A. Baca, and L. Martinez-Miranda, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 3820.
- [36] A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, N. A. Morrison, A. Hart, V. Stolojan, and J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 7191.
- [37] M. Chhowalla, J. Robertson, C. W. Chen, , S. R. P. Silva, C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 139.
- [38] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, S. Rotter, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, and R. Kalish, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 285.
- [39] W. M. Lau, I. Bello, X. Feng, L. J. Huang, Q. Fuguang, Y. Zhenyu, and R. Zhizhang, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 5623.
- [40] J. Koskinen, J. P. Hirvonen, and J. Keränen, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 648.
- [41] C. A. Davis, K. M. Knowles, and G. A. J. Amaratunga, *Surf. Coat. Technol.* **76–77** (1995) 316.
- [42] C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga, and K. M. Knowles, *Phys. Rev. Lett* **80** (1998) 3280.

- [43] F. J. Clough, W. I. Milne, W. Kleinsorge, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, and B. N. Roy, *Electron. Lett.* **32** (1996) 498.
- [44] M. Chhowalla, Y. Yin, G. A. J. Amaratunga, D. R. McKenzie, and T. Frauenheim, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2344.
- [45] M. Weiler, S. Sattel, T. Giessen, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1594.
- [46] H. J. Steffen, C. D. Roux, D. Marton, and J. Rabalais, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 3981.
- [47] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 984.
- [48] C. A. Davis, *Thin Solid Films* **226** (1993) 30.
- [49] I. Koponen, M. Hakovirta, and R. Lappalainen, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 5837.
- [50] F. Seitz and J. Koehler, *Solid State Phys.* **2** (1956) 305.
- [51] J. Koike, D. M. Parkin, and T. E. Mitchell, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 1450.
- [52] K. J. Boyd, D. Marton, J. Rabalais, and Y. Lifshitz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16(2)** (1998) 444.
- [53] D. Marton, K. J. Boyd, J. Rabalais, S. Uhlmann, and T. Frauenheim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16(2)** (1998) 455.
- [54] D. R. McKenzie, Y. Yin, N. Marks, C. A. Davis, B. Pailthorpe, G. A. J. Amaratunga, and V. S. Veerasamy, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1994) 353.
- [55] F. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 5262.
- [56] N. A. Marks, D. R. McKenzie, and B. A. Pailthorpe, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 4117.
- [57] S. Uhlmann, *Untersuchung der Effekte niederenergetischen Ionenbeschusses in Kohlenstoff- und Siliziumsystemen auf der Grundlage von Molekulardynamiksimulationen*, Doktorarbeit, TU Chemnitz, 1997.
- [58] S. Uhlmann, T. Frauenheim, and Y. Lifshitz, *Phys. Rev. Lett* **81** (1998) 641.
- [59] H. P. Kaukonen and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett* **68** (1992) 620.
- [60] M. Kaukonen and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 2806.

- [61] H. U. Jäger and K. Albe, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 1129.
- [62] N. A. Marks, N. C. Cooper, D. R. McKenzie, D. G. McCulloch, P. Bath, and S. P. Russo, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 075411.
- [63] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 3248.
- [64] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9458.
- [65] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1948.
- [66] N. A. Marks, *Phys. Rev. B* **63** (2000) 035401.
- [67] G. Dollinger, *Tiefenmikroskopie mit hochenergetischen, schweren Ionen*, Habilitationsschrift, Technische Universität München, 1998.
- [68] K. Bethge, R. Martin, and H. Stelzer, *Experimental Methods in Heavy Ion Physics*, Springer-Verlag, 1978.
- [69] C. Frey, *Atomar auflösende Tiefenmikroskopie mit hochenergetischen, schweren Ionen*, Doktorarbeit, TU München, 1997.
- [70] W. Assmann, *Nucl. Instr. and Meth. B* **64** (1992) 267.
- [71] J. Stoquert, G. Guillaume, M. Hage-Ali, J. Grob, C. Ganter, and P. Siffert, *Nucl. Instr. and Meth. B* **44** (1989) 184.
- [72] G. Dollinger, T. Faestermann, and P. Maier-Komor, *Nucl. Instr. and Meth. B* **64** (1992) 422.
- [73] M. Loeffler, H. J. Scheerer, and H. Vonach, *Nucl. Instr. and Meth. B* **111** (1973) 1.
- [74] C. Albrecht, *Ein neuer Fokalebeneendetektor für den Q3D-Magnetspektrographen*, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1994.
- [75] G. Dollinger, A. Bergmaier, T. Faestermann, and C. M. Frey, *Fresenius J. Anal. Chem.* **353** (1995) 311.
- [76] A. Bergmaier, G. Dollinger, and C. Frey, *Nucl. Instr. and Meth. B* **136–138** (1998) 574.
- [77] L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth. B* **9** (1985) 344.

- [78] G. Dollinger, M. Boulouednine, A. Bergmaier, T. Faestermann, and C. M. Frey, Nucl. Instr. and Meth. B **118** (1996) 291.
- [79] M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour, Radiat. Eff. and Def. in Solids **126** (1993) 201.
- [80] D. Lesueur and A. Dunlop, Radiat. Eff. and Def. in Solids **126** (1993) 163.
- [81] C. M. Frey, G. Dollinger, A. Bergmaier, T. Faestermann, and P. Maier-Komor, Nucl. Instr. and Meth. B **107** (1996) 31.
- [82] G. Dollinger, M. Boulouednine, A. Bergmaier, and T. Faestermann, Nucl. Instr. and Meth. B **138** (1998) 574.
- [83] P. Marmier, *Kernphysik I*, Verlag der Fachvereine, Zürich, 1985.
- [84] F. Pászti, E. Szilágyi, and E. Kótai, Nucl. Instr. and Meth. B **54** (1991) 507.
- [85] W. Mayer, *Untersuchung neutronenreicher Silizium-, Phosphor- und Schwefeliso-
totope*, Doktorarbeit, TU München, 1985.
- [86] P. Neumaier, *ERD-Analysen von Implantations- und Mixingvorgängen beim
Wachstum diamantartiger Kohlenstoffschichten*, Diplomarbeit, Technische Uni-
versität München, 1999.
- [87] G. Dollinger, Nucl. Instr. and Meth. B **79** (1993) 513.
- [88] K. Shima, N. Kuno, M. Yamanouchi, and H. Tawara, At. Data and Nucl. Data
Tables **51** (1992).
- [89] L. C. Northcliffe and R. F. Schilling, Nuclear Data Tables, Section A **7** (1970).
- [90] A. Bergmaier, *Quantitative Elementanalytik an Diamantschichten mittels elasti-
scher Vorwärtsstreuung (ERD) hochenergetischer schwerer Ionen*, Doktorarbeit,
TU München, 1999.
- [91] W. Y. Baek, G. H. Both, D. Gassen, W. Neuwirth, and M. Zielinski, Phys. Rev. A
35 (1987) 51.
- [92] R. Fischer, M. Mayer, W. von der Linden, and V. Dose, Nucl. Instr. and Meth. B
136-138 (1998) 1140–1145.
- [93] R. Fischer, M. Mayer, W. von der Linden, and V. Dose, Phys. Rev. E **55** (1997)
6667.

- [94] W. von der Linden, M. Donath, and V. Dose, *Phys. Rev. Lett* **71** (1993) 899.
- [95] R. Fischer, T. Fauster, W. von der Linden, and V. Dose, *Surf. Rev. & Lett.* **3** (1996) 1393.
- [96] W. von der Linden, *Appl. Phys. A* **60** (1995) 155.
- [97] J. Skilling, in: B. Buck and V. Macaulay (Eds.), *Maximum Entropy in Action*, p. 19, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [98] E. Szilágyi, F. Pászti, and G. Amsel, *Nucl. Instr. and Meth. B* **100** (1995) 103.
- [99] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interaction*, Springer, Berlin, 1991.
- [100] J. P. Biersack and W. Eckstein, *Appl. Phys. A* **34** (1984) 73.
- [101] W. R. Gilks, S. Richardson, and D. J. Spiegelhalter, *Markov Chain Monte Carlo in Practice*, Chapman & Hall, London, 1996.
- [102] L. Leblanc and G. G. Ross, *Nucl. Instr. and Meth. B* **83** (1993) 15.
- [103] W. Möller, W. Eckstein, and J. P. Biersack, *Comp. Phys. Commun.* **51** (1988) 355.
- [104] H. Hofsäss, H. Binder, T. Klumpp, and E. Recknagel, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1993) 137.
- [105] W. D. Wilson, L. G. Haggmark, and J. P. Biersack, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2458.
- [106] J. Lindhard and M. Scharff, *Phys. Rev.* **124** (1961) 128.
- [107] O. S. Oen and M. T. Robinson, *Nucl. Instr. and Meth. B* **132** (1976) 647.
- [108] F. Aumayr, H. Kurz, D. Schneider, M. A. Briere, J. W. McDonald, C. E. Cunningham, and H. P. Winter, *Phys. Rev. Lett* **71** (1993) 1943.
- [109] J. F. Ziegler, private Mitteilung .
- [110] L. Reimer, *Transmission Electron Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
- [111] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, and E. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 2753.
- [112] Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996) 388.

A. Anhang

A.1 Berechnung der thermischen Verbreiterung

Die Verbreiterung der Reichweitenprofile durch thermisch aktivierte Selbstdiffusion σ_{therm} wird im Rahmen des *Cylindrical-Thermal-Spike* Modells [9] berechnet. Der Prozess der Ionendeposition wird als zylindrischer Thermal-Spike behandelt, der Energieverlust entlang der Ionenspur⁽¹⁾, Effekte in der Kollisionskaskade sowie die Konversion der kinetischen Energie in Phononen- als auch elektronische Anregungen werden berücksichtigt. Die notwendigen Inputparameter werden TRIM-Simulationen [13] entnommen.

Der zylindrische Thermal-Spike wird beschrieben durch eine zeitabhängige, zylindersymmetrische Energiedichteverteilung. Die Länge des Zylinders L ist gegeben durch die mittlere Reichweite des deponierten Ions, die Energiedichte $\rho(u, t)$ wird beschrieben durch [9]

$$\rho(u, t) = \frac{Q}{4\pi LDt} \exp\left(-\frac{u^2}{4Dt}\right), \quad (\text{A.1.1})$$

mit der Zylinderkoordinate u , der Zeit t , dem in Phononenanregungen umgewandelten Anteil der kinetischen Energie Q und der thermischen Diffusionskonstante D . Abbildung A.1 (a) zeigt die Zeitentwicklung der Energiedichte $\rho(u, t)$ für $Q = 500$ eV, $L = 2$ nm und $D = 5 \times 10^{11}$ nm²/s. Für die Teilchendichte $N = 150$ at/nm³ entsprechend einer Massendichte von $\rho = 3$ g/cm³ sinkt die mittlere Energie der Atome innerhalb von 100 fs unter Werte von 3 eV pro Atom. Spike-induzierte atomare Versetzungen werden als entscheidend für die Ausbildung einer diamantartigen Phase betrachtet, führen jedoch zu keiner Relaxation der Dichte. Die Anzahl der atomaren Versetzungen innerhalb eines Thermal-Spike n_T ist gegeben durch

$$n_T = N\nu_0 \int_0^\infty dt 2\pi L \int_0^\infty u \exp\left(-\frac{E'N}{\rho(u, t)}\right) du, \quad (\text{A.1.2})$$

mit der Phononenfrequenz ν_0 , der Teilchendichte N und der Energieschwelle für Selbstdiffusion E' . Als Ordnungsparameter wird der Quotient n_T/n_S aus der Anzahl der Versetzungen n_T und der Gesamtzahl der Atome im Spikevolumen n_S eingeführt. Die

⁽¹⁾Der Energieverlust entlang der Ionenspur wird als konstant angenommen.

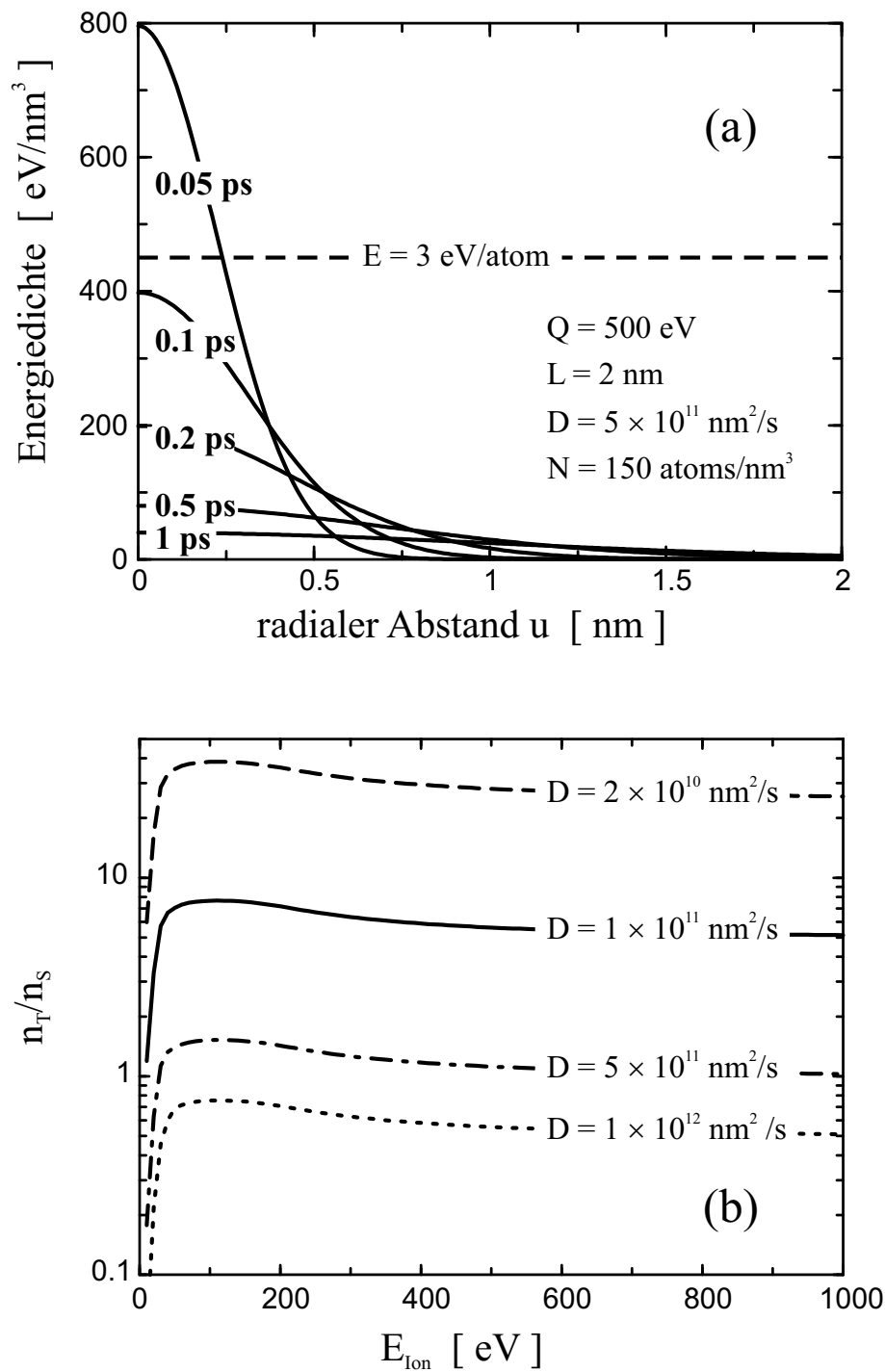


Abbildung A.1: Cylindrical-Thermal-Spike Modell [9]: (a) Die Zeitentwicklung der Energiedichte $\rho(u, t)$ bei den abgebildeten Werten für die in thermische Energie umgewandelte kinetische Energie Q , die Ionenreichweite L , die thermische Diffusionskonstante D und die Teilchendichte N . (b) Der Ordnungsparameter n_T/n_S für verschiedene Werte der thermischen Diffusionskonstanten D unter Annahme einer Energieschwelle für Selbstdiffusion von 3 eV und einer Massendichte von $3 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Größe n_T/n_S charakterisiert die Umordnung innerhalb des *Spike*-Volumens. Je größer n_T/n_S , desto optimaler sind die Bedingungen für das Wachstum diamantartiger Schichten. Abbildung A.1(b) [9] zeigt n_T/n_S für verschiedene Werte der thermischen Diffusionskonstanten D für $\nu_0 = 4 \times 10^{13}$ Hz, $N = 150$ at/nm³ und $E' = 3$ eV. Ein kleinerer D -Wert verlängert die Dauer des Spikes und vergrößert n_T/n_S . Die Energieabhängigkeit von n_T/n_S zeigt gute Übereinstimmung mit der gemessenen Energieabhängigkeit des sp^3 -Gehalts von a-C Filmen (vgl. Abb. 2.1).

Erleidet jedes deponierte ¹³C-Ion genau eine isotrope Versetzung mit Versetzungslänge R , so ist die damit verbundene Verbreiterung des Reichweitenprofils σ gegeben durch die mittlere longitudinale quadratische Abweichung einer Sphäre mit Radius R :

$$\sigma^2 = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta (R \sin\theta \cos\varphi)^2 = \frac{R^2}{3}. \quad (\text{A.1.3})$$

Ein deponiertes ¹³C-Ion befindet sich nach Abbremsung innerhalb des von ihm selbst erzeugten *Spike*-Volumens, d. h. es erleidet n_T/n_S Versetzungen. Damit folgt aus Gl. A.1.3 eine thermische Verbreiterung

$$\sigma_{therm,0} = \frac{R}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{n_T}{n_S}}. \quad (\text{A.1.4})$$

Wählt man als Versetzungslänge den typischen atomaren Abstand in amorphen Kohlenstoffschichten $R = 1.5 \times 10^{15}$ at/cm², so ergeben sich die entsprechenden Kurven in Abb. 5.13 für den Grenzfall Fluenz gleich Null.

Bei ¹³C-Fluenzen größer als Null ist zu berücksichtigen, dass ein bereits deponiertes ¹³C-Ion zusätzliche Versetzungen erleidet, falls es sich innerhalb der *Spike*-Volumina nachfolgend deponierter ¹³C-Ionen befindet. Das *Spike*-Volumen wird definiert als das maximale Volumen, innerhalb dessen die Atome eine mittlere Energie größer als E_0 besitzen bzw. $\rho(u, t) > E_0 N$ mit der Teilchendichte N . Lösen von Gl. A.1.2 für $\rho(u, t) = E_0 N$ gibt den kritischen Radius $u_C(t)$ durch [9]

$$u_C^2(t) = 4Dt \ln \left(\frac{Q}{4\pi E_0 N L D t} \right). \quad (\text{A.1.5})$$

Der maximale kritische Radius $u_{C,max}$ folgt aus Gl. A.1.5 mittels der Zeitableitung $(u_C(t))/\dot{t} = 0$. Dies gibt

$$u_{C,max} = \sqrt{\frac{Q}{\pi e E_0 N L}}. \quad (\text{A.1.6})$$

Abb. A.2 zeigt $u_{C,max}(E_{Ion})$ für $E_0 = 3$ eV, $N = 150$ nm⁻³ (dies entspricht einer Dichte von 3 g/cm³), $L[\text{nm}] = 0.130 + 0.011 \times E_{Ion}[\text{eV}]^{0.78}$ (aus TRIM96) und $Q = 0.5 \times E_{Ion}$.

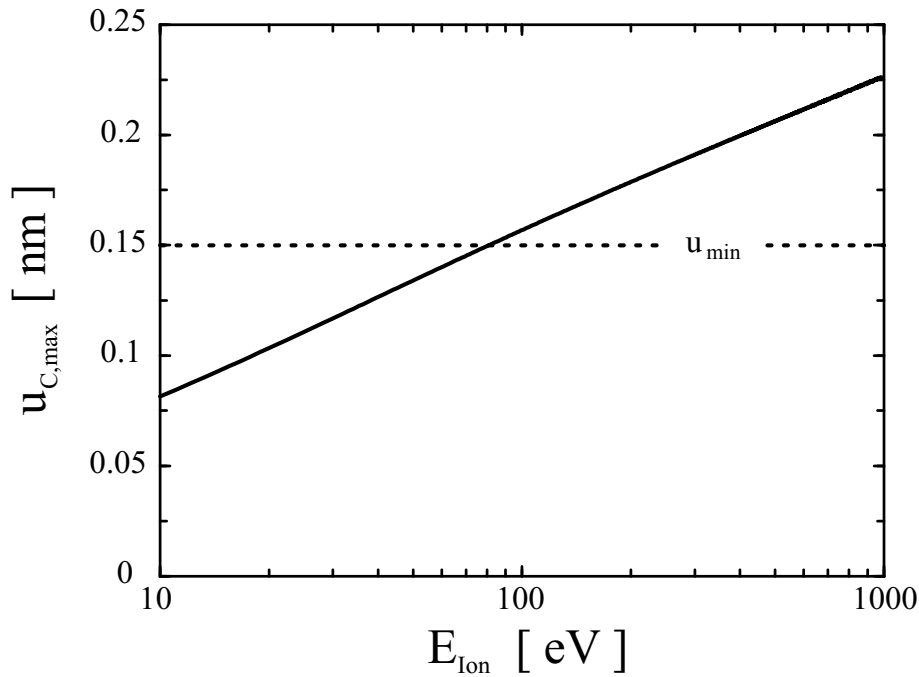


Abbildung A.2: Der maximale kritische Radius $u_{C,max}$ in Abhängigkeit der Ionenenergie E_{Ion} . Zusätzlich wird für kleine Energien ein minimaler Spikeradius von $u_{min} = 0.15$ nm gewählt.

Zusätzlich wird für kleine Energien ein minimaler Spike–Radius von 0.15 nm gewählt. Dies entspricht dem typischen atomaren Abstand in amorphen Kohlenstoffschichten. Der Spike–Radius u_{Spike} ist damit gegeben durch

$$u_{Spike}[\text{nm}] = \max(0.15; u_{C,max}) . \quad (\text{A.1.7})$$

Im folgenden soll die thermische Verbreiterung allgemein in Abhängigkeit der Fluenz berechnet werden. Zunächst wählt man eine Einheitszelle mit Querschnittsfläche A . Auf dieser Querschnittsfläche A soll die ^{13}C –Deposition nach dem Zufallsprinzip erfolgen. Ist in die Einheitszelle bereits ein ^{13}C –Ion deponiert, so beträgt bei Deposition weiterer n ^{13}C –Ionen die Wahrscheinlichkeit $p(n, k)$, dass sich dieses ^{13}C –Ion zusätzlich genau k -mal ($k \leq n$) innerhalb eines Spikevolumens befindet:

$$p(n, k) = \binom{n}{k} \left(\frac{\pi u_{Spike}^2}{A} \right)^k \left(1 - \frac{\pi u_{Spike}^2}{A} \right)^{n-k} . \quad (\text{A.1.8})$$

Der Erwartungswert für die Anzahl der zusätzlichen Spikeereignisse $EW(n)$ beträgt damit

$$EW(n) = \sum_{k=0}^n k p(n, k) = \sum_{k=0}^n k \binom{n}{k} \left(\frac{\pi u_{Spike}^2}{A} \right)^k \left(1 - \frac{\pi u_{Spike}^2}{A} \right)^{n-k}. \quad (\text{A.1.9})$$

Werden gemäß der Fluenz insgesamt N ^{13}C -Ionen auf der Fläche A deponiert, so ist die mittlere Anzahl der zusätzlichen Spikeereignisse pro ^{13}C -Ion Z_{add} gegeben durch

$$Z_{add} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} EW(n). \quad (\text{A.1.10})$$

Jedes ^{13}C -Ion befindet sich innerhalb des von ihm selbst erzeugten *Spike*-Volumens. Damit ergibt sich pro ^{13}C -Ion die mittlere Gesamtzahl von Spikeereignissen

$$Z = 1 + Z_{add}. \quad (\text{A.1.11})$$

Die thermische Verbreiterung errechnet sich gemäß

$$\sigma_{therm}^2 = Z \sigma_{therm,0}^2, \quad (\text{A.1.12})$$

mit $\sigma_{therm,0}$ als der thermischen Verbreiterung im Grenzfall von Fluenz gleich Null (Gl. A.1.4). Aus Gln. A.1.4, A.1.9, A.1.10, A.1.11 und A.1.12 folgt die thermische Verbreiterung für das Reichweitenprofil

$$\sigma_{therm} = \frac{R}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{n_T}{n_S}} \times \sqrt{1 + \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{k=0}^n k \binom{n}{k} (p)^k (1-p)^{n-k}}, \quad (\text{A.1.13})$$

mit $p = \pi u_{Spike}^2/A$ und der ^{13}C -Fluenz N/A .

Wählt man u_{Spike} gemäß Gl. A.1.7, $N = 5$ und $A = 1 \text{ nm}^2$, so ergeben sich die entsprechenden Kurven in Abb. 5.13 für die experimentelle Fluenz von $5 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$ ^{13}C .

A.2 Berechnung von Mischverteilungen aus den Reichweiteverteilungen

Aus den gemessenen ^{13}C -Reichweitenprofilen in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 werden mittels einer einfachen Transportrechnung entsprechende ^{13}C -Mischprofile abgeleitet (vgl. Kap. 5.3.4). Ausgehend vom jeweiligen Reichweitenprofil wird in Iterationsschritten sukzessive ^{12}C entsprechend der Reichweitenverteilung deponiert. Nach jedem Iterationsschritt berechnet sich das Mischprofil mittels Relaxation bei konstanter Dichte und anschließendem Umsortieren. Der Berechnungsalgorithmus ist folgender:

Das ^{13}C -Reichweitenprofil f_i^0 , $1 \leq i \leq N$, wird in der Binbreite Δa eingelesen, die der später pro Iterationsschritt deponierten ^{12}C -Fluenz entspricht ⁽²⁾. Für die Berechnung wird im folgenden diese Binbreite $\Delta a \equiv 1$ gesetzt und das Reichweitenprofil f^0 normiert. Damit gilt

$$\sum_{i=1}^N f_i^0 = 1. \quad (\text{A.2.14})$$

Im ersten Iterationsschritt wird die ^{12}C -Fluenz entsprechend der Binbreite $\Delta a = 1$ und gemäß der Reichweitenverteilung f_i^0 , $1 \leq i \leq N$, deponiert. Relaxation unter Aufrechterhaltung der Dichte resultiert in einem neuen Profil $f_i^0/(1 + f_i^0)$, $1 \leq i \leq N$, mit lokaler Binbreite $\Delta a_i = 1 + f_i^0$, $1 \leq i \leq N$. Anschließendes Umsortieren auf die konstante Binbreite $\Delta a = 1$ gibt das Mischprofil nach dem ersten Iterationsschritt f_i^1 , $1 \leq i \leq N + 1$ (siehe Abb. A.3). Für die Berechnung des Mischprofils nach dem (k+1)-ten Iterationsschritt f^{k+1} ergibt sich folgender Algorithmus:

$$f_1^{k+1} = \frac{f_1^k}{1 + f_1^0}, \quad (\text{A.2.15})$$

$$f_i^{k+1} = \left(\sum_{l=1}^{i-1} f_l^0 \right) \cdot \frac{f_{i-1}^k}{1 + f_{i-1}^0} + \left(1 - \sum_{l=1}^{i-1} f_l^0 \right) \cdot \frac{f_i^k}{1 + f_i^0}, \quad 2 \leq i \leq N + k + 1, \quad (\text{A.2.16})$$

mit $f_i^0 \equiv 0$ für $N + 1 \leq i \leq N + k + 1$.

Zusätzlich werden Sputtereffekte berücksichtigt. Die mittleren Sputterausbeuten Y_S für den ^{12}C -Beschuss bei der Ionenenergie E_{Ion} werden berechnet mit dem Monte-Carlo Programm TRIDYN (Version 40.102) [99, 103] (vgl. Kap. 5.3.2) und sind dargestellt in Tabelle A.1. Um die Sputtereffekte zu beschreiben, erfolgt die iterative Berechnung der Mischprofile gemäß Gl. A.2.15 und Gl. A.2.16 für die jeweils um den Faktor $(1 - Y_S)$ reduzierte ^{12}C -Fluenz.

⁽²⁾Dies ermöglicht ein sinnvolles Umsortieren nach jedem Iterationsschritt.

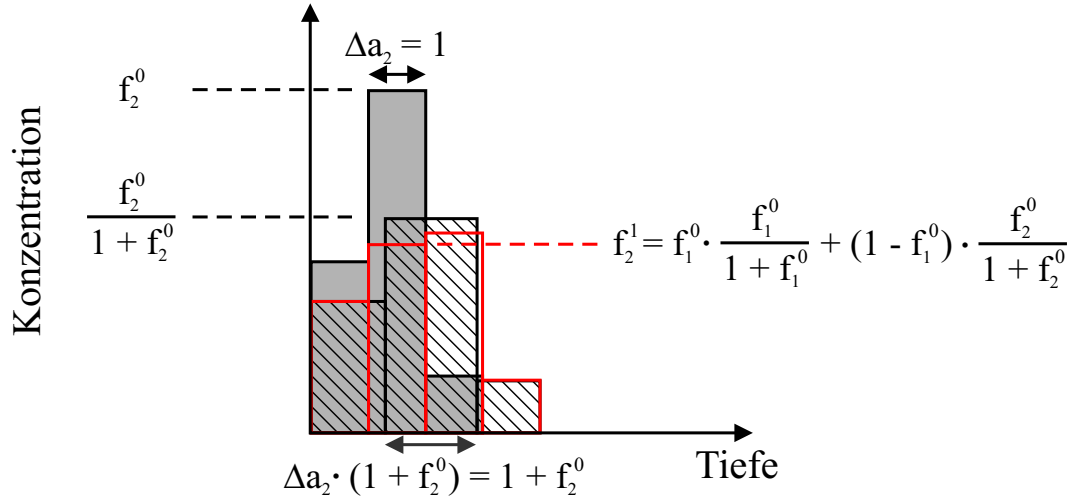


Abbildung A.3: Schema für den ersten Iterationsschritt bei der Berechnung von Mischprofilen aus den Reichweiteprofilen: Beginnend mit dem Reichweitenprofil f_i^0 , $1 \leq i \leq 3$ (grau unterlegt) resultiert nach dem ersten Depositionsschritt bei Relaxation unter Aufrechterhaltung der Dichte die schraffiert dargestellte Verteilung $f_i^0 / (1 + f_i^0)$, $1 \leq i \leq 3$ mit lokaler Binbreite $\Delta a_i = 1 + f_i^0$, $1 \leq i \leq 3$. Anschließendes Umsortierung gibt das Mischprofil mit äquidistanter Binbreite f_i^1 , $1 \leq i \leq 4$ (rot).

Ionenenergie E_{Ion}	Mittlere Sputterausbeute Y_S
[eV]	[Anzahl gesputterter C-Atome / Anzahl deponierter ^{12}C -Atome]
72	0.004
92	0.010
122	0.023
222	0.081
472	0.182
692	0.233

Tabelle A.1: Die mit TRIDYN (Version 40.102) [99, 103] berechneten mittleren Sputterausbeuten Y_S für den ^{12}C -Beschuss bei Ionenenergien $72 \text{ eV} \leq E_{Ion} \leq 692 \text{ eV}$. Für die Ionenenergien $E_{Ion} \leq 47 \text{ eV}$ sind die Sputterausbeuten Y_S vernachlässigbar.

Der vorgestellte Formalismus zur Berechnung von Mischprofilen aus Reichweitenprofilen wird überprüft anhand des Vergleichs mit Ergebnissen aus den in Kap. 5 vorgestellten Theorien. Abb. A.4 zeigt die mit TRIDYN bzw. MD simulierte ^{13}C -Reichweitenprofile bei der Ionenenergie $E_{Ion} = 47 \text{ eV}$ sowie die entsprechenden ^{13}C -Mischprofile für eine Deckschicht von $5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ ^{12}C . Ausgehend von den Reichweitenprofilen aus den TRIDYN- und MD-Simulationen werden gemäß Gl. A.2.15 und Gl. A.2.16 ^{13}C -Mischverteilungen berechnet. Zwischen den Mischverteilungen aus der Transportrechnung und den TRIDYN-Simulationen werden keine signifikanten Unterschiede beobachtet, die Transportrechnung beschreibt in diesem Energiebereich alle Mischeffekte der Kollisionsphase. Auch der Vergleich der Transportrechnung mit der MD-Simulation zeigt nur marginale Unterschiede (Abb. A.4). Deutlich erkennbar allerdings sind die Unterschiede in den Mischprofilen aus der Transportrechnung aufgrund der unterschiedlichen Reichweiteprofile.

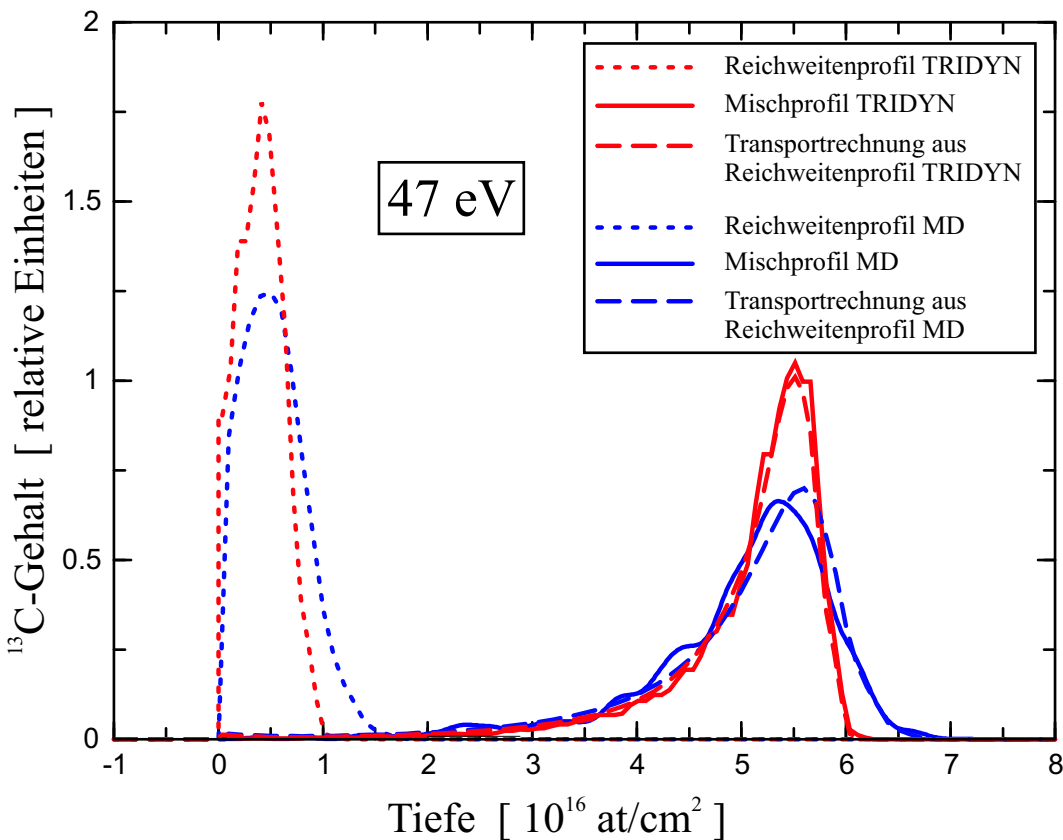


Abbildung A.4: Vergleich der mittels TRIDYN bzw. MD simulierten ^{13}C -Mischprofile mit den Ergebnissen der Transportrechnung auf Basis der ^{13}C -Reichweitenprofile aus TRIDYN bzw. MD.

B. Eigene Publikationen

1. CHARACTERISATION OF ULTRA THIN OXINITRIDES: A GENERAL APPROACH
B. Brijs, J. Deleu, T. Conrad, H. De Witte, W. Vandervorst, K. Nakajima, K. Kimura, I. Genchev, A. Bergmaier, L. Görgens, **P. Neumaier**, G. Dollinger, M. Dobbelli, Nucl. Instr. and Meth. B **161–163** (2000) 429–434.
2. HIGH-RESOLUTION ELASTIC RECOIL DETECTION UTILIZING BAYESIAN PROBABILITY THEORY
P. Neumaier, G. Dollinger, A. Bergmaier, I. Genchev, L. Görgens, R. Fischer, C. Ronning, H. Hofsäss, Nucl. Instr. and Meth. B **183** (2001) 48–61.
3. DIFFUSION IN DIAMOND-LIKE AMORPHOUS CARBON
H. Kröger, C. Ronning, H. Hofsäss, **P. Neumaier**, A. Bergmaier, L. Görgens, G. Dollinger, Diamond Rel. Mater. , accepted for publication (2003).

C. Danksagung

Ich möchte mich recht herzlich bei allen bedanken, die meine Arbeit unterstützt haben:
Vielen Dank

- Herrn Prof. Dr. H. J. Körner für die freundliche Aufnahme bei E12 und die Unterstützung meiner Arbeit während der gesamten Zeit.
- Herrn Priv. Doz. Dr. G. Dollinger für die motivierende und engagierte Betreuung, das angenehme Arbeitsklima und die viele Physik, die ich im Laufe der letzten Jahre von ihm lernen durfte.
- Herrn Prof. Dr. R. Krücken für die freundliche Übernahme des E12-Imperiums.
- Herrn Dr. T. Faestermann für den tollen Detektor und für die Lösung aller Probleme rund um den Q3D.
- Herrn Dr. A. Bergmaier, der mir bei vielen Problemen mit Rat und Tat zur Seite stand.
- den Herren I. Genchev und Dr. L. Görgens für die gute und verlässliche Zusammenarbeit, auch in den langen Strahlzeitnächten.
- Herrn A. Hauptner für seinen Humor.
- Herrn Dr. R. Fischer für die Unterstützung bei der Bayes'schen Datenanalyse.
- den Herren H. Kröger und Dr. C. Ronning für die Herstellung der vielen Proben.
- Herrn Dr. H. U. Jäger für die molekulardynamischen Simulationen.
- Herrn Dr. W. Eckstein für die Berechnungen mit TRIM.SP und TRIDYN.
- Frau Katharina Nacke und Herrn Dr. P. Maier-Komor für die Anfertigung der vielen Eichproben.

- der Rechnergruppe des Beschleunigerlabors für die Hilfe bei allen Problemen rund um Rechner und Datenaufnahme.
- den Operateuren und der Betriebsmannschaft für die Unterstützung bei den Strahlzeiten und das angenehme Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt meiner Mutter für die Unterstützung in all den Jahren.