

Fakultät für Physik der Technischen Universität München  
Teilinstitut E12

# Dreidimensionale Wasserstoffmikroskopie mittels Proton–Proton–Streuung

**Patrick Reichart**

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. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Priv.–Doz. Dr. G. Dollinger
2. Univ.–Prof. Dr. P. Böni

Die Dissertation wurde am 29.01.2004 bei der  
Technischen Universität München eingereicht und durch  
die Fakultät für Physik am 27.02.2004 angenommen.



# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Mikroskopiemethode entwickelt, mit der erstmals Wasserstoffverteilungen mit einer Auflösung besser als  $1\ \mu\text{m}$  quantitativ bei einer sub-ppm Nachweisgrenze dreidimensional abgebildet werden können. Es zeigt sich, dass nur die sogenannte Proton-Proton-Streuung unter Einsatz eines fokussierten Protonenstrahls mit Energien größer als 10 MeV die Anforderungen für eine solche Mikroskopie erfüllt. Der koinzidente Nachweis der beiden Protonen aus der Streuung eines Projektilprotons mit einem Wasserstoffkern aus der Probe ermöglicht in Transmissionsgeometrie eine nahezu untergrundfreie Wasserstoffanalyse.

Die wesentlichen Ergebnisse der Diskussion dieser Methode sind, dass aufgrund des großen Nachweisquerschnitts der Proton-Proton-Streuung zum einen eine schnelle Abbildung mittels Rastermikroskopie möglich wird und zum anderen die Strahlenschädigung der Probe minimal im Vergleich zu anderen Ionenstrahlanalysemethoden für den Wasserstoffnachweis ist. Tatsächlich ist diese Methode deshalb die einzige, um in Mikrometer-Dimensionen einen Nachweis von weniger als  $10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$  Wasserstoff durchzuführen.

Eine notwendige Voraussetzung für die Wasserstoffmikroskopie wurde mit dem Aufbau des Rasterionenmikroskops SNAKE (Supraleitendes Nanoskop für Angewandte Kernphysikalische Experimente) am Münchener 14 MV Tandembeschleuniger geschaffen. Es ermöglicht die Fokussierung der Protonen bei den hohen Energien von bis zu 28 MeV mit einem Strahlstrom von etwa 100 pA auf einen Strahlfleck mit sub-Mikrometer Durchmesser und damit die laterale Mikroskopie von freitragenden Proben bis einige  $100\ \mu\text{m}$  Dicke.

Zur Realisierung der 3D-Wasserstoffmikroskopie wurde ein komplexes Detektorsystem entwickelt und aufgebaut. Ein ringförmiger Detektor mit einem Raumwinkel von 2.1 sr bietet die Grundvoraussetzung für die Optimierung von Messzeit und Schädigung der Probe. Die Unterteilung in 16 Sektoren und 48 Ringe erlaubt bei den resultierenden Streuraten von 100 kHz die Verarbeitung der Signale und zusammen mit einer Zeitauflösung von 2 ns eine effiziente Koinzidenzanalyse. Schließlich wird damit unter Einsatz einer speziell entwickelten Signalverarbeitung, Datenaufnahme und Datenanalyse bei

diesen Streuraten der Untergrund durch zufällige Koinzidenzen um einen Faktor  $10^{-7}$  reduziert und eine Nachweisgrenze von 0.08 at-ppm Wasserstoff in einer  $55\ \mu\text{m}$  dicken Diamantschicht erreicht. Die Winkelauflösung des Detektors von 10 mrad ermöglicht außerdem die Minimierung geometrischer Streueffekte, um selbst im schlechtesten Fall eine Tiefenauflösung besser als 10 % der Probendicke zu erhalten. Für den optimalen Fall werden sogar 5 %, bestenfalls bis zu  $2\ \mu\text{m}$  erreicht.

In einer direkten Abbildung konnte so erstmalig eine auf  $(0.61 \pm 0.18)\ \mu\text{m}$  scharf lokalisierte Akkumulation von  $(8.1 \pm 1.5) \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> Wasserstoff an Korngrenzen von künstlichen Diamantschichten nachgewiesen werden. Innerhalb der Kristallkörner liegt die Konzentration dagegen unterhalb der Nachweisgrenze. Damit wurde die bisher ungeklärte Frage beantwortet, ob der Wasserstoff in diesem Material homogen verteilt oder an Korngrenzen bzw. anderen strukturellen Defekten lokalisiert ist.

Mit der exemplarischen 3D-Mikroskopie von Wasserstoff an einem Insektenflügel wurde das breite Anwendungsgebiet der Methode auch für organische Proben demonstriert. Eine Tiefenprofilanalyse an Aluminiumfolien mit einer Schicht von implantierten Protonen zeigt die Einsatzmöglichkeit für viele Untersuchungen von Wasserstoff an inneren Grenzflächen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grenzen ortsauflösender Wasserstoffanalyseverfahren</b>	<b>5</b>
2.1 Infrarot–Absorptionsspektroskopie . . . . .	5
2.2 Nuclear–Magnetic–Resonance–Mikroskopie . . . . .	6
2.3 Neutronen–Tomographie . . . . .	8
2.4 Analysemethoden mit fokussierten Ionenstrahlen . . . . .	9
2.4.1 Sekundärionen–Massenspektrometrie . . . . .	10
2.4.2 Nuclear Reaction Analysis . . . . .	10
2.4.3 Elastic Recoil Detection . . . . .	11
2.5 Ergebnis . . . . .	12
<b>3 Proton–Proton–Streuung zur Wasserstoffmikroskopie</b>	<b>13</b>
3.1 Materialunabhängige Quantifizierung . . . . .	14
3.2 Analysierbare Probendicke . . . . .	16
3.3 Zählrate . . . . .	17
3.3.1 Überhöhung des Streuquerschnitts . . . . .	19
3.3.2 Großer Detektionsraumwinkel . . . . .	19
3.3.3 Hoher Strahlstrom . . . . .	21
3.4 Strahlenschädigung . . . . .	21
3.4.1 Freisetzungsquerschnitt . . . . .	22
3.4.2 Schädigungszahl . . . . .	26
3.4.3 Bewertung und Ergebnis . . . . .	32
3.5 Laterale Auflösung . . . . .	33
3.6 Tiefenauflösung und geometrische Effekte . . . . .	34
3.6.1 Weglängeneffekt durch Kleinwinkelstreuung . . . . .	37
3.6.2 Korrelierter Weglängeneffekt . . . . .	38

3.6.3	Winkelauflösung . . . . .	40
3.6.4	Vergleich der Beiträge und gesamte Tiefenauflösung . . . . .	43
3.7	3D–Wasserstoffmikroskopie mit dem Rasterionenmikroskop SNAKE . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Ein sensitives Detektorsystem zur 3D–Wasserstoffmikroskopie</b>	<b>47</b>
4.1	Ringförmiger Halbleiterdetektor . . . . .	48
4.1.1	Geometrie . . . . .	49
4.1.2	Detektordicke und Restenergienachweis . . . . .	51
4.1.3	Energieauflösung . . . . .	53
4.1.4	Aufbau an SNAKE . . . . .	54
4.1.5	Signalauslese und Datenverarbeitung . . . . .	56
4.2	Koinzidenzanalyse . . . . .	60
4.2.1	Standard–3-Level–Koinzidenzfilterung . . . . .	60
4.2.2	Erweiterte 5-Level–Koinzidenzfilterung . . . . .	66
4.2.3	Nachweisgrenze . . . . .	70
4.3	Korrektur des Weglängeneffekts . . . . .	71
4.4	Effizienz . . . . .	72
4.4.1	Quantifizierung über Strahlstrommessung . . . . .	72
4.4.2	Quantifizierung über elastische Streuungen . . . . .	76
4.5	Zusammenfassung . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Ausgewählte Experimente zur Wasserstoffmikroskopie</b>	<b>79</b>
5.1	3D–Wasserstoffmikroskopie an einem Insektenflügel . . . . .	79
5.2	Wasserstoff an Korngrenzen in polykristallinen Diamantschichten . . . . .	82
5.2.1	Motivation und Problemstellung . . . . .	82
5.2.2	Probenpräparation und experimentelle Bedingungen . . . . .	83
5.2.3	Tiefenprofil . . . . .	85
5.2.4	Zweidimensionale Wasserstoffverteilung im Inneren . . . . .	87
5.2.5	Linienscan über Korngrenzen . . . . .	88
5.2.6	Gehalt innerhalb des Kristallkorns . . . . .	90
5.2.7	Laterale Auflösung . . . . .	90
5.2.8	Wasserstoffverteilung in $\langle 100 \rangle$ -texturiertem Diamant . . . . .	92
5.2.9	Ausblick . . . . .	94
5.3	Wasserstoffverteilung an Grenzschichten . . . . .	95
5.4	Bewertung der Ergebnisse . . . . .	98

---

<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>99</b>
6.1	Wasserstoffgehalt in Mineralien der Erdkruste . . . . .	100
6.2	Wasserstoffverteilungen in Brennstoffzellenmembranen . . . . .	100
6.3	Erweiterung des Detektorsystems . . . . .	101
<b>A</b>	<b>Tabellierte Streuquerschnitte</b>	<b>103</b>
<b>B</b>	<b>Streuformel nach Mott</b>	<b>105</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>119</b>

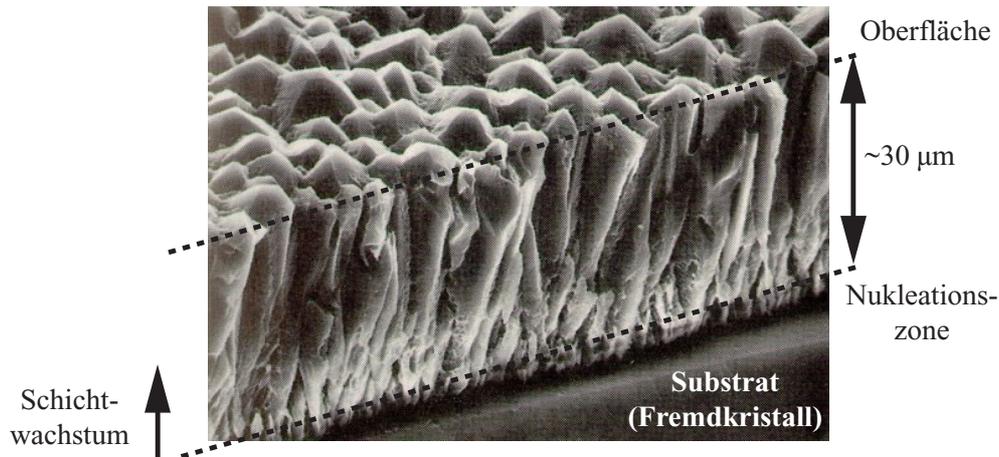


# Kapitel 1

## Einleitung

Wasserstoff ist ein Element, das in vielen Materialien wie z. B. organischer Materie ein Hauptbestandteil ist. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften zahlreicher Materialien werden durch eine Veränderung des Wasserstoffgehalts entscheidend modifiziert. Selbst geringe Konzentrationen üben einen starken Einfluss auf die Eigenschaften von Metallen, Halbleitern und Isolatoren aus. Deshalb spielt die quantitative Analyse von Wasserstoff eine maßgebliche Rolle im Verständnis des Verhaltens und der Qualitätsverbesserung von Materialien.

Viele Fragestellungen auf den Gebieten der Materialanalytik, Umweltforschung, Biologie, Medizin oder Geologie benötigen die Information über die räumliche Verteilung von Wasserstoff im Inneren oder an Oberflächen der untersuchten Objekte. Die zentrale Fragestellung in dieser Arbeit betrifft den Wasserstoffgehalt in Diamant, einem Material, das mit seinen herausragenden physikalischen Eigenschaften eine weite Verbreitung für Schutzbeschichtungen in mechanischen und als Wärmeleiter in thermischen Anwendungen gefunden hat. Mehr und mehr wird dieses Material auch in der Elektronik und Optikindustrie als eine zukunftssträchtige Alternative entdeckt [1], insbesondere auch im Zusammenhang mit der Möglichkeit, qualitativ hochwertige Schichten großflächig und bis zu einigen Millimetern Dicke in chemischer Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapour Deposition, CVD) bei niedrigen Drücken im mbar-Bereich und moderaten Temperaturen von 700–900 °C herzustellen [2]. Abb. 1.1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer etwa 30  $\mu\text{m}$  dicken Schicht im Querschnitt. Heteroepitaktische, d. h. auf einem Fremdkristall abgeschiedene Schichten wie diese, sind üblicherweise polykristallin und zeigen kolumnare Kristallitstrukturen, die ausgehend von einer Nukleationszone auf dem Substrat nach oben wachsen. Die einkristallinen Bereiche, sogenannte Kristallkörner, erreichen in den oberen Lagen Durchmesser von mehreren Mikrometern bzw. bis zu 100  $\mu\text{m}$  bei dickeren Schichten.



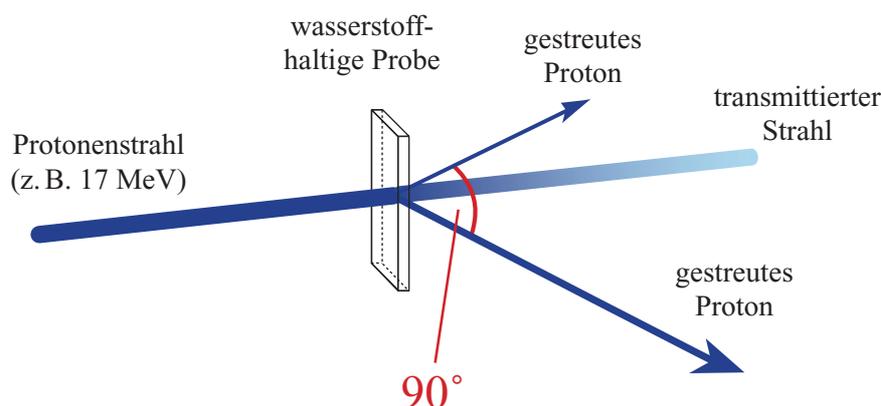
**Abbildung 1.1:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer polykristallinen CVD-Diamantschicht im Querschnitt (aus [3]). In der auf einem Fremdkristall abgeschiedenen Schicht setzt sich die Wachstumsrichtung einzelner Kristalle in der Nukleationszone durch und es entsteht eine kolumnare Kristallitstruktur.

Wasserstoff beeinflusst als eine der Hauptverunreinigungen drastisch die elektronischen und optischen Eigenschaften des Materials [4, 5, 6, 7]. Je nach Herstellungsverfahren und Güte enthalten die Schichten im Inneren Wasserstoffkonzentrationen unter dem Nachweislimit der zur Verfügung stehenden Messverfahren im ppm-Bereich bis zu mehreren 100 at-ppm<sup>(1)</sup> Wasserstoff [8]. Bei den polykristallinen Schichten beobachtet man eine Abnahme des Wasserstoffgehalts mit zunehmender Schichtdicke. Diese und weitere ähnliche Korrelationen haben sich aus Messungen mit Infrarot-Spektroskopie [9] oder über Elektronenspinresonanz-Studien [10] ergeben. Da mit der Schichtdicke auch die Größe der Kristallkörner zunimmt, wird vermutet, dass ein Großteil des Wasserstoffs im Inneren des Materials an den Oberflächen der Kristallkörner, den sogenannten Korngrenzen akkumuliert ist. Eine andere Erklärung ist jedoch auch eine mögliche reduzierte Defektdichte der Einkristalle mit wachsender Schichtdicke.

Um diese bisher ungelöste Frage ohne Zweifel zu klären, ist eine Information über die absolute Menge an Wasserstoff innerhalb der Kristallkörner notwendig, wobei der Wasserstoffgehalt an den Korngrenzen mittels entsprechend guter Ortsauflösung im Mikrometerbereich abzutrennen ist. Darüber hinaus muss für eine solche Messung die natürliche Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche in der Größenordnung von  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> [11] von dem Wasserstoff im Inneren differenziert werden können.

Auf Mikrometerskala war allerdings bisher kein abbildender Wasserstoffnachweis mit ausreichender Sensitivität möglich. Die Methode der sogenannten Proton-Proton(pp)-Streuung zur Wasserstoffanalyse [12] bietet hier neue Perspektiven. Dabei

<sup>(1)</sup> at-ppm: atomare Konzentration in parts per million (pro  $10^6$  Atome)



**Abbildung 1.2:** *Prinzip der Proton–Proton–Streuung.*

wird die zu untersuchende Probe, wie in Abb. 1.2 skizziert, mit hochenergetischen Protonen (hier z. B. 17 MeV) bestrahlt. Trifft ein Proton aus dem Strahl einen Wasserstoffkern in der Probe, so kommt es zu einer elastischen Streureaktion, bei der die beiden Streupartner als ununterscheidbare Teilchen den Streuort in einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander verlassen. Reicht die Energie der gestreuten Protonen aus, um die Probe zu verlassen, so kann diese Signatur genutzt werden, um mit einem geeigneten Koinzidenzdetektorsystem hinter der Probe die pp–Reaktion nahezu untergrundfrei aus der Vielzahl der stattfindenden Streueignisse herauszufiltern und über die bekannten Streuwahrscheinlichkeiten den Wasserstoffgehalt in der Probe zu quantifizieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Methode der pp–Streuung für eine dreidimensional abbildende Wasserstoffanalytik mit Ortsauflösungen im Mikrometerbereich und darunter und zugleich einer Sensitivität im ppm–Bereich zu entwickeln (”3D–Wasserstoffmikroskopie”), und letztlich damit unter anderem die obige Fragestellung des Wasserstoffs in Diamant zu beantworten.

Nach diesen Zielsetzungen orientiert sich die Gliederung dieser Arbeit: Zunächst wird im folgenden Kapitel erörtert, warum mit bisherigen Methoden zur ortsauflösenden Wasserstoffanalyse Verteilungen in Mikrometer–Dimensionen nicht in geeigneter Weise und mit ausreichender Sensitivität abgebildet werden können. Dies motiviert die Notwendigkeit neuer Techniken, mit der dann in Kapitel 3 die pp–Streuung als 3D–Wasserstoffmikroskopie vorgestellt wird. Hier werden ausführlich die Anforderungen diskutiert, die erfüllt werden müssen, um damit 3D–Wasserstoffmikroskopie bei höchster Sensitivität durchzuführen. Für die Realisierung dieser Ziele wurde ein spezielles Detektor– und Datenanalysesystem entwickelt und aufgebaut, welches detailliert in Kapitel 4 beschrieben wird. Eine entscheidende Voraussetzung für die Mikroskopie und Teil der Arbeit war auch der Aufbau des Rasterionenmikroskops SNAKE (Supraleitendes Nanoskop für Angewandte Kernphysikalische Experimente) [13, 14, 15] am

Münchener Tandembeschleuniger, das im Detail in der Dissertation von G. Datzmann [16] beschrieben ist. Nur mit dieser Anlage ist es möglich, Protonen bei den hohen Energien in einer ausreichenden Strahlqualität auf Strahldurchmesser unter  $1\ \mu\text{m}$  zu fokussieren, um schließlich in einem Rastermikroskopieverfahren eine mikroskopische Abbildung von Wasserstoffverteilungen zu generieren. Der erfolgreiche Einsatz des Systems zur 3D-Wasserstoffmikroskopie wird schließlich in Kapitel 5 anhand von konkreten Messungen und im Speziellen der Bearbeitung der Frage des Wasserstoffs in Diamant demonstriert. Abschließend werden in einem Ausblick weitere interessante Fragestellungen vorgestellt, die nun mit diesem Aufbau untersucht werden können.

# Kapitel 2

## Grenzen ortsauflösender Wasserstoffanalyseverfahren

Es existieren zahlreiche Techniken, um Wasserstoff nachzuweisen, allerdings nur wenige abbildende Verfahren. Die Vermessung geringer Wasserstoffkonzentrationen im ppm-Bereich mit mikroskopischer Ortsauflösung, wie es für die in der Einleitung angesprochene Fragestellung des Wasserstoffs in Diamant notwendig ist, ist mit den bisher vorhandenen Methoden nicht möglich. Standardmethoden für Elementanalysen, wie Röntgenfluoreszenz- oder Auger-Elektronen-Spektroskopie [17] kommen hier nicht in Frage, da sie kein verwertbares Signal für den Wasserstoffnachweis liefern. Außerdem sind die Streuquerschnitte für Elektronen und Röntgenstrahlen sehr viel niedriger im Vergleich zu jedem anderen Element, wodurch die Abbildung von Wasserstoff in Elektronen- oder Röntgenmikroskopen nahezu unmöglich ist. Der Materialanalytik stehen jedoch einige wenige Methoden zur Verfügung, mit denen Wasserstoff mit guter Ortsauflösung nachgewiesen werden kann. Dies sind Infrarot-Absorptionsspektroskopie [18, 19, 20], Nuclear-Magnetic-Resonance-Mikroskopie [21, 22, 23] und Neutronen-Tomographie [24]. Außerdem gibt es mehrere auf Ionenstrahlverfahren basierende, abbildende Methoden: Sekundärionen-Massenspektrometrie [25], Nuclear Reaction Analysis [26, 27] und Elastic Recoil Detection [28, 29, 30]. Die Grenzen dieser Methoden sollen kurz im Hinblick auf Ortsauflösung und Nachweisempfindlichkeit erörtert werden, um die Notwendigkeit einer Alternative klarzustellen.

### 2.1 Infrarot-Absorptionsspektroskopie

Elektromagnetische Strahlung im Infrarot(IR)-Bereich regt in Molekülen Schwingungsmoden an. Über die charakteristische Absorption der jeweiligen Verbindung können diese nachgewiesen werden. So entstehen in dem Absorptionsspektrum der Strahlung

auch für die jeweiligen Wasserstoffverbindungen ( $\text{H}_2\text{O}$ , C-H, B-H, N-H, ...) charakteristische Linien oder Absorptionsbanden, deren Intensität proportional zur Konzentration der jeweiligen Verbindung ist [19, 20]. Mit speziellen Verfahren, wie die Fourier-Transform-IR(FTIR)-Spektroskopie [18], kann für den Wassernachweis in Mineralen eine Sensitivität im Bereich weniger Gew.-ppm  $\text{H}_2\text{O}$  erreicht werden. Für eine Quantifizierung ist allerdings die Kenntnis des Absorptionsquerschnitts der IR-Strahlung bzw. des sogenannten Extinktionskoeffizienten notwendig. Dieser ist nicht für alle Materialien hinreichend genau bekannt und bei Proben mit strukturellen Inhomogenitäten zudem großen Schwankungen unterworfen. Er kann indirekt über Referenzmessungen mit anderen Methoden oder Eichstandards bestimmt werden, die allerdings identisch in Struktur und Zusammensetzung zur gemessenen Probe mit bekanntem Wasserstoffgehalt hergestellt werden müssen [31]. Für eine quantitative Messung des Wasserstoffs an polykristallinen Schichten kommt diese Technik somit nicht in Frage. Allgemein betrachtet hat die IR-Spektroskopie außerdem den entscheidenden Nachteil, dass sie generell für IR-Strahlung nicht transparente Materialien, wie z. B. Metalle, scheitert.

Mit der Möglichkeit, verschiedene Bindungsarten und Molekülgruppen im Absorptionsspektrum zu unterscheiden, liegt die Hauptanwendung der Methode in der Charakterisierung der Wasserstoffbindungstypen und der Chemie der Bindungspartner. Untersuchungen an polykristallinem Diamantmaterial erlauben so den Schluss, dass ein Teil des Wasserstoffs an amorphem Kohlenstoff gebunden ist, sich also an den nichtkristallinen Bereichen oder Kristalldefekten befindet [9]. Allerdings erhält man prinzipbedingt keine Information über den ungebundenen Wasserstoff.

Wasserstoffverteilungen können mit einem fokussierten IR-Laser, der über die Probe gerastert wird, zweidimensional abgebildet werden. Begrenzend in der Ortsauflösung ist die Abnahme der Signalstärke, die mit der Fokussierung auf ein kleines Probenvolumen impliziert wird. Diese kann nicht beliebig durch eine Erhöhung der Lichtintensität kompensiert werden. Ein physikalisches Limit setzt schließlich die Wellennatur des Lichts bei Größenordnungen der Wellenlänge von  $1\ \mu\text{m}$ . Eine tiefenauflösende Messung kann prinzipiell durch mechanische Schnitte oder Ausnützen der Tiefenschärfe eines fokussierten Lichtstrahls durchgeführt werden, allerdings auch mit derselben Problematik der Signalstärkenreduktion. Abbildende Verfahren auf Mikrometerskala und insbesondere bei Empfindlichkeiten unter 1% sind mit IR-Spektroskopie nicht bekannt.

## 2.2 Nuclear-Magnetic-Resonance-Mikroskopie

Die Technik der Nuclear-Magnetic-Resonance(NMR)-Mikroskopie beruht auf der Wechselwirkung der magnetischen Momente der Atomkerne mit elektromagnetischer

Strahlung und der resonanzartigen Veränderung der Kernpolarisation durch die Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes. Die Kernpolarisation wird dabei durch ein starkes äußeres Magnetfeld hervorgerufen. Für einen festen Wert des Magnetfeldes ist die Resonanzfrequenz dieser Polarisation für jeden Kern in einer bestimmten chemischen Umgebung charakteristisch (siehe z. B. [23]). Die NMR–Technik wird daher in vielen interdisziplinären Bereichen zur Spektroskopie der chemischen Verbindungen eingesetzt.

Durch Anlegen von magnetischen Gradientenfeldern ist es auch möglich, eine dreidimensionale Darstellung der Wasserstoffkonzentrationen zu erhalten [21]. Die physikalisch erreichbare Auflösungsgrenze ist direkt proportional zu den Linienbreiten und Phasenunsicherheiten des Spinsystems und indirekt proportional zum angelegten Feldgradienten [32]. Für biologische Materialien liegt diese z. B. für übliche Feldgradienten von 1 mT/cm in der Größenordnung 1  $\mu$ m. Technisch bedingt ist jedoch die Messzeit  $t$  ein limitierender Faktor, wenn bei der Abbildung eine bestimmte isotrope räumliche Auflösung  $\Delta x$  bei einem vorgegebenen, minimal notwendigen Signal–zu–Rausch–Verhältnis  $(S/R)_{\min}$  erreicht werden soll. Aus Abschätzungen und empirischen Messungen nach [33] ist

$$t \propto \left(\frac{S}{R}\right)_{\min}^2 \left(\frac{1}{B_0}\right)^{\frac{7}{2}} \left(\frac{1}{\Delta x}\right)^6, \quad (2.1)$$

wenn  $B_0$  die Größe des angelegten äußeren Magnetfeldes ist. Unter Berücksichtigung weiterer messtechnischer Faktoren wird daraus nach [33] für biologische Objekte mit Abmessungen in der Größenordnung 1 mm bei  $(S/R)_{\min} = 10$  theoretisch eine Messzeit von  $t \approx 100$  s bei  $\Delta x = 10 \mu$ m erreicht. Heutzutage erreichbare Felder supraleitender Magnete (500 MHz–Technologie, 11.7 T) sollten also Abbildungen mit Mikrometer–Ortsauflösung in akzeptabler Messzeit ermöglichen, bisher werden jedoch nur isotrope Auflösungen von bestenfalls 6.4  $\mu$ m ohne Kommentar zur Messzeit angegeben [32]. Übliche Abbildungen zeigen Auflösungen von z. B. 20  $\mu$ m  $\times$  20  $\mu$ m  $\times$  300  $\mu$ m in einer Messzeit von 14 h (200 MHz–Technologie, 4.7 T) [22], mit neueren Geräten (500 MHz) werden bestenfalls 7  $\mu$ m  $\times$  7  $\mu$ m  $\times$  100  $\mu$ m in 50 min erreicht [34]. Diese Werte beziehen sich jeweils auf biologisches Zellgewebe mit Wasserstoffkonzentrationen über 50 %.

In wasserstoffreichen Festkörpern wie Polystyrol führt die im Vergleich zu biologischem Material erhöhte Linienbreite der Resonanz zu erheblich verschlechterten Auflösungen, die selbst mit technischen Verbesserungen, wie z. B. "Line–Narrowing", im Bereich von 50  $\mu$ m liegen [35]. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen muss zudem die Tatsache bedacht werden, dass die Messzeit indirekt proportional zum Quadrat der Zahl der Protonenspins ist, die in dem Volumen vorhanden sind. NMR–Mikroskopie von Wasserstoffkonzentrationen im ppm–Bereich ist mit bisher bekannten Techniken folglich nicht realistisch.

## 2.3 Neutronen–Tomographie

Der Einsatz von Neutronen ermöglicht den Nachweis von Wasserstoff mit verschiedenen Methoden, wobei ausgenutzt wird, dass Wasserstoff im Vergleich zu den Matrixatomen einen unterschiedlichen Querschnitt für kohärente Streuung, inkohärente Streuung oder Absorption hat [36]. Bei der inkohärenten Streuung von kalten Neutronen an Wasserstoff ist z. B. der Streuquerschnitt von etwa  $80 \text{ b}^{(1)}$  um etwa einen Faktor 30 im Vergleich zur Streuung an Titan erhöht und im Vergleich zur inkohärenten Streuung an Kohlenstoff beträgt diese Überhöhung sogar fünf Größenordnungen [37]. Wenn man von einer noch messbaren Streuintensitätsänderung von 2 % ausgeht, wären so theoretisch noch 0.24 at–ppm Wasserstoff in Kohlenstoff nachweisbar. Experimentell werden allerdings in Graphit nur Werte von 240 at–ppm bzw. in Titan von 770 at–ppm erreicht [36]. Auch mit Prompter Gamma–Aktivierungsanalyse (PGAA) werden z. B. für Titan nur ähnliche Werte erreicht [38].

Abbildungen von lokalisierten Wasserstoffkonzentrationen werden durch sogenannte Neutronen–Tomographieverfahren erstellt. Dazu wird mit einem ortsempfindlichen Detektor hinter der Probe die Abschwächung der Neutronenstrahlung gemessen und die Probe in den Raumrichtungen rotiert (siehe z. B. [39]). Hierbei spielt für die Nachweisgrenze das erreichte Kontrastverhältnis bzw. das Verhältnis des Absorptionsquerschnitts von Wasserstoff zu dem der Matrixatome eine Rolle, das stark mit dem untersuchten Material variiert. Bei Kohlenstoff ist dieser um etwa einen Faktor 100 im Vergleich zu 0.3 b bei Wasserstoff verringert, bei Titan aber um einen Faktor 20 erhöht. Je nach Material kompensieren jedoch die inkohärenten und kohärenten Streuquerschnitte das gewonnene Kontrastverhältnis, nur für Materialien wie Titan oder Eisen können akzeptable Werte erwartet werden. Bei ortsaufösenden Messungen werden z. B. für Titan Nachweisgrenzen von 5 at–% angegeben [40].

Die Ortsauflösungen, die prinzipiell erreicht werden können, hängen von der Geometrie der radiographischen Projektion, der Neutronenwellenlänge und letztendlich von der Ortsauflösung des Neutronendetektors bzw. der Neutronenbildplatte ab. Theoretisch können aus [39] Werte unter  $10 \mu\text{m}$  abgeleitet werden, wenn ein sehr geringer Abstand von Probe zu Detektor von 1 mm und ein sogenanntes "effektives" Abbildungsverhältnis von 600 angenommen wird, das bei dem Tomographiesetup am neuen Münchener Forschungsreaktor FRM II erreicht werden soll. In der Praxis limitiert jedoch schon die Pixeldichte des Detektors die Ortsauflösung und selbst mit zukünftigen hochauflösenden Detektoren mit  $50 \mu\text{m}$  Pixelgröße [39] wird die Auflösung, genauso wie die Sensitivität, nicht in die geforderten Größenordnungen kommen.

---

<sup>(1)</sup>1 b = 1 barn =  $10^{-24} \text{ cm}^2$

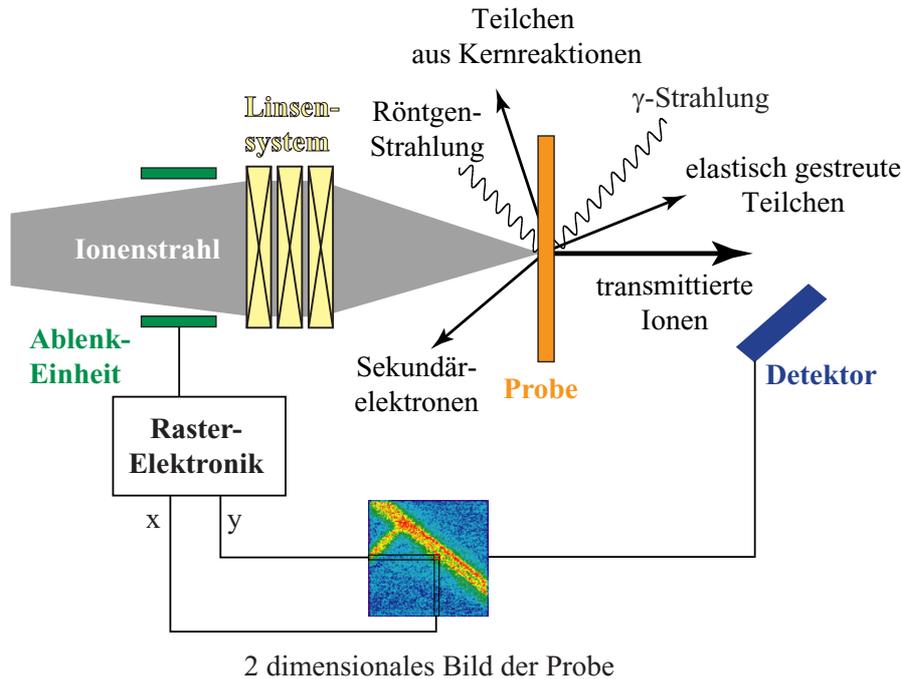


Abbildung 2.1: Prinzipieller Aufbau eines Rasterionenmikroskops (aus [16]).

## 2.4 Analysemethoden mit fokussierten Ionenstrahlen

Keine der bisher diskutierten Techniken hat eine ausreichende Ortsauflösung und Sensitivität, um z. B. die einleitend vorgestellte Fragestellung des Wasserstoffs an Korngrenzen zu bearbeiten. Die Elementanalytik mit fokussierten Ionenstrahlen bietet Möglichkeiten, die in diese Richtung ein deutlich höheres Potential haben [41]. Ein Ionenstrahl, mit dessen Hilfe durch Reaktionen oder Streuungen eine Information über die Elementzusammensetzung in der Probe gewonnen wird, kann durch elektrische und magnetische Felder auf Durchmesser im  $\mu\text{m}$ - oder sub- $\mu\text{m}$ -Bereich fokussiert werden [14]. Mit Ablenkeinheiten wird der Strahl über die Probe gerastert (Rasterionenmikroskopie) und durch Korrelation der Detektorsignale mit dem aktuellen Strahlort ein zweidimensionales Bild der Elementzusammensetzung erstellt (siehe Abbildung 2.1).

Man unterscheidet Methoden, die niederenergetische Ionen mit kinetischen Energien im keV-Bereich verwenden und solche, bei denen hochenergetische Ionen aus Teilchenbeschleunigern mit Energien im MeV-Bereich auf die Probe gestrahlt werden. Bei den Erstgenannten kommt die folgende Technik für einen orts- und tiefenauflösenden Wasserstoffnachweis in Frage:

### 2.4.1 Sekundärionen–Massenspektrometrie

Bei der Sekundärionen–Massenspektrometrie (SIMS) wird die Probe sukzessive durch Ionenzerstäubung (”Sputtern”) unter Beschuss von niederenergetischen Ionen (100 eV–500 keV) abgetragen und die gesputterten Ionen massenspezifisch analysiert [25]. Die Dauer der Bestrahlung ist somit ein Maß für die Tiefe, aus der die analysierten Ionen stammen. Dabei werden Tiefenaufösungen von 5–10 % der Probentiefe erreicht [25], in Spezialfällen auch 1 % bei 1  $\mu\text{m}$  Tiefe [42].

Die Nachweisgrenze für Wasserstoff an Oberflächen liegt in Einzelfällen sogar unter 1 at–ppm [43], im Inneren von Festkörpern werden Werte in der Größenordnung von 100 at–ppm [44] angegeben, wobei in bestimmten Materialien wie z. B. Silizium 40 at–ppm bzw.  $2 \cdot 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> erreicht werden [45]. Die Quantifizierung ist jedoch aus verschiedenen Gründen umstritten und teilweise nicht möglich. Hauptargumente sind zum einen, dass die Sputterraten bzw. die Ionisationswahrscheinlichkeiten stark mit der Probenzusammensetzung und Probenstruktur variieren (sogenannter ”Matrix–Effekt”) und zum anderen, dass besonders beim Wasserstoffnachweis die Wiederbedeckung der Oberflächen durch das Restgas in der Vakuumkammer die Messung verfälschen [45, 46]. Daneben kann es z. B. bei Metallen zu Diffusionseffekten kommen, die durch den Ionenbeschuss induziert werden [43].

Mit fokussierten Ionenstrahlen kann eine laterale Abbildung der Elementverteilung erfolgen [47], bei denen Auflösungen von unter 100 nm erreicht werden [48]. Allerdings muss hier bei möglichst hohen Ionenströmen von einigen nA gearbeitet werden, um bei den endlichen Sputterraten akzeptable Messzeiten von wenigen Stunden zu erreichen und vor allem die Wiederbedeckungseffekte zu minimieren. An polykristallinen Diamantschichten konnte bisher noch keine Wasserstoffüberhöhung an den Korngrenzen nachgewiesen werden. In amorphen Kohlenstoffschichten wurden auch bisher nur Nachweisgrenzen von 500 at–ppm erreicht [49] und es wird ebenso von Wiederbedeckungseffekten berichtet [50]. Insbesondere für Proben wie diese mit inhomogenen Strukturen ist davon auszugehen, dass SIMS bedingt durch die Matrixeffekte keine Quantifizierung mit der erforderlichen Genauigkeit im ppm–Bereich erlaubt.

### 2.4.2 Nuclear Reaction Analysis

Methoden mit hochenergetischen Ionen haben dagegen den entscheidenden Vorteil, dass die Streu– und Reaktionsquerschnitte bei Energien im MeV–Bereich nicht durch solche Matrix–Effekte beeinflusst werden und damit materialunabhängig eine zweifelsfreie Quantifizierung möglich wird.

Die Materialanalyse mittels Kernreaktionen (Nuclear Reaction Analysis, NRA) benutzt eine für das gesuchte Probenatom charakteristische Kernreaktion, die man mit Hilfe von hochenergetischen Ionen in der Probe auslöst und die dabei entstehenden

Reaktionsprodukte nachweist. Für die Wasserstoffanalyse nutzt man charakteristische Kernreaktionen des einfallenden Ions mit den Protonen der Probe. Neben verschiedenen möglichen Reaktionen wird z. B. die sogenannte  $^{15}\text{N}$ -Methode mit der Reaktion  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  am häufigsten verwendet, wobei meist die dabei auftretende Gammastrahlung ( $E_\gamma = 4.43\text{ MeV}$ ) nachgewiesen wird. Die Reaktion hat bei einer Einschussenergie  $E(^{15}\text{N}) = 6.395\text{ MeV}$  eine scharfe Resonanz mit der Breite  $\Gamma = 1.8\text{ keV}$ . Unter Berücksichtigung des Energieverlustes der  $^{15}\text{N}$ -Ionen in der Probe kann das Maximum dieser Resonanz durch Variation der Einschussenergie sukzessive in Strahlrichtung in verschiedene Tiefen der Probe verlagert werden und so ein Tiefenprofil der Konzentrationsverteilung erstellt werden [26, 27].

Die Technik ermöglicht die quantitative Analyse von Wasserstoffkonzentrationen unter 10 at–ppm [51] bei einer Tiefenauflösung von unter 10 nm in oberflächennahen Schichten. Diese wird allerdings aufgrund der Energieverluststreuung der  $^{15}\text{N}$ -Ionen in der Tiefe deutlich verschlechtert. Die maximal analysierbare Tiefe ist durch die nächsthöhere Resonanz zudem auf einige  $\mu\text{m}$  beschränkt.

Der Einsatz der Methode an einem Mikrostrahl hat zwei entscheidende Nachteile: (1) Die Energieverschiebung, die für die Erstellung von Tiefenprofilen notwendig ist, bedingt ein Nachfokussieren der ionenoptischen Elemente und führt meist zu einer lateralen Dejustierung des Strahls. (2) Bei der hohen Anzahl an applizierten Ionen pro Fläche (Strahlfluss) begrenzen Strahlschädigungseffekte die erreichbare Sensitivität, da der Wasserstoff durch Stoßprozesse oder Ionisationen mit anschließender Diffusion aus der Probe entfernt wird, bevor ausreichend Ereignisse aus der resonanten Reaktion gesammelt werden können. Bei den schmalen Resonanzen wird das Verhältnis des Volumenelements, in dem die Kernreaktion stattfindet, zu dem geschädigten Volumen besonders klein. Die ausführliche Diskussion dieses Sachverhalts in Abschnitt 3.4 wird zeigen, dass deswegen mit NRA keine ortsabbildende Wasserstoffanalytik mit Mikrometerauflösung und einer Sensitivität im ppm-Bereich möglich ist.

### 2.4.3 Elastic Recoil Detection

Eine weitere, häufig eingesetzte Möglichkeit, Wasserstoff quantitativ mittels hochenergetischer Ionen nachzuweisen, ist die Elastic Recoil Detection (ERD). Diese Methode basiert auf der Rutherford-Streuung der Ionen am Coulomb-Potential der Kerne in der Probe. Im Gegensatz zur Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), bei der die Identifikation des streuenden Probenatoms indirekt über die Analyse des gestreuten Ions erfolgt, wird bei der ERD das rückgestreute Probenatom direkt nachgewiesen.

Aufgrund der Kinematik ist mit RBS prinzipiell der Wasserstoffnachweis nicht möglich. Bei der ERD dagegen können besonders gut leichte Elemente in einer Matrix von schweren Probenatomen nachgewiesen werden. Die Tiefeninformation erhält man durch

die Energiemessung der rückgestreuten Probenatome unter Berücksichtigung des Energieverlustes, den die Projektile und gestreuten Probenatome auf dem Weg durch die Probe erleiden. Für Wasserstoff erreicht man eine Tiefenauflösung besser als 1 nm an der Oberfläche und eine Nachweisempfindlichkeit von unter 1 at-ppm [52, 53].

Die bei der ERD-Analyse verwendete Streugeometrie ist für die Wasserstoffmikroskopie jedoch ungeeignet, da unter dem flachen Einfallswinkel der Ionen auf die Oberfläche der Probe der Strahlfleck des Mikrostrahls unnötig vergrößert wird. Daneben wird durch den hohen Energieverlust und die Kleinwinkelstreuung der Ionen die analysierbare Tiefe auf einige  $\mu\text{m}$  begrenzt, wenn wie üblich schwere Projektilionen verwendet werden. Entscheidend ist aber auch hier, dass bei dem Einsatz eines Mikrostrahls die Strahlenschädigung die Nachweisempfindlichkeit schon im Bereich einiger at-% limitiert und bei ERD mit schwereren Ionen als Helium ein Wasserstoffnachweis mit Mikrometer-Auflösung unmöglich ist (vgl. Abschnitt 3.4).

## 2.5 Ergebnis

Diese Diskussion zeigt, dass die sensitive Wasserstoffanalyse mit einer Ortsauflösung im Mikrometerbereich in allen drei Dimensionen für bisherige Wasserstoffanalyseverfahren eine ungelöste Herausforderung darstellt. Insbesondere gilt dies für quantitative und matrixunabhängige Analysen. Die Techniken der hochenergetischen Ionenstrahlanalytik für den Wasserstoffnachweis mit einem Mikrostrahl haben das größte Potential, die Anforderungen zu erfüllen, jedoch entsteht durch die Verwendung eines Mikrostrahls ein ernstes Problem: Die Strahlfluenz, die für einen sensitiven Wasserstoffnachweis notwendig ist, wird um einen Faktor  $10^6$  erhöht, wenn die Strahlabmessungen von Millimeter- in Mikrometerdimensionen verringert werden. Die Konsequenz ist eine schnelle Freisetzung und damit der Verlust des Wasserstoffs, die schon bei Millimeter-Strahldimensionen ein begrenzender Faktor sein kann [54, 55]. Aus diesem Grund ist die ERD und die NRA nicht für Wasserstoffanalytik in Mikrometerdimensionen oder darunter geeignet, obwohl Versuche gemacht wurden [56]. Im Hinblick auf die Methode mit dem geringsten Schädigungspotential existiert jedoch eine Alternative: Es ist die eingangs erwähnte pp-Streuung, wenn der Nachweis der elastisch gestreuten Protonen in Transmission über eine Koinzidenzmessung beider Protonen stattfindet, wie in Abbildung 1.2 dargestellt. Das folgende Kapitel behandelt im Detail die Potentiale der Methode für einen sensitiven Wasserstoffnachweis mit einem Mikrostrahl und wie damit die oben diskutierten Probleme und Einschränkungen der anderen Methoden umgangen werden können.

# Kapitel 3

## Proton–Proton–Streuung zur Wasserstoffmikroskopie

Die Technik der elastischen pp–Streuung wurde erstmals 1972 von Cohen u. a. [12] unter Verwendung von 17 MeV Protonen und makroskopischen Strahldimensionen benutzt, um Wasserstoff in Materie quantitativ nachzuweisen. Dabei wird die Signatur der elastischen Streureaktion ausgenutzt, bei der die beiden Protonen den Streuort in einem definierten Winkel zueinander verlassen. Da es sich um identische Teilchen gleicher Masse handelt, erhält man aus der Energie– und Impulserhaltung in nichtrelativistischer Näherung einen Winkel von  $90^\circ$  im Laborsystem. Haben die gestreuten Protonen ausreichend Energie, um die Probe auf der Rückseite zu verlassen, kann wie in Abb. 3.1 illustriert mit einem segmentierten Detektorring diese Koinzidenzreaktion aus der Vielzahl der stattfindenden Streuereignisse nahezu untergrundfrei nachgewiesen werden. Aus den bekannten Streuwahrscheinlichkeiten erhält man den Wasserstoffgehalt an dem bestrahlten Ort. Wird der Strahl lateral über die Probe gerastert und die detektierten Ereignisse mit dem aktuellen Strahlort korreliert, erhält man ein zweidimensionales Abbild der Wasserstoffverteilung [57, 58]. Zusätzlich kann über die Energieinformation der gestreuten Protonen die Tiefe des Streuortes bestimmt und damit ein Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts generiert werden [12].

In diesem Kapitel werden die Potentiale der pp–Streuung im Hinblick auf eine sensitive dreidimensionale Wasserstoffmikroskopie an einem Mikrostrahl erörtert. Zunächst soll der Aspekt der *materialunabhängigen Quantifizierung* erläutert werden. Speziell die Transmissionsgeometrie erfordert auch eine Diskussion der Anforderungen hinsichtlich der *analysierbaren Probendicke*. Insbesondere der Einsatz eines Mikrostrahls stellt schließlich höchste Anforderungen an die Methodik: Im Hinblick auf eine notwendige Zählrate für ein Rasterbildverfahren sind minimale Werte für (1) den *Streuquerschnitt*, (2) den *Detektionsraumwinkel* und (3) den *Strahlstrom* erforderlich,

wenn geringe Wasserstoffkonzentrationen nachgewiesen werden sollen. Entscheidendes Limit für die Nachweisgrenze bei den hohen Strahlfluenzen sind (4) *Schädigungseffekte in der Probe*, die deshalb eine ausführlichere Diskussion erfordern. Schließlich enthält die Zielsetzung einer mikroskopisch ortsauflösenden Abbildung selbst Voraussetzungen hinsichtlich (5) der *lateralen Auflösung* und (6) der *tiefenauflösenden Messung*.

Diese Punkte werden im Folgenden in dieser Reihenfolge diskutiert. Abschließend wird gezeigt, wie am Rasterionenmikroskop SNAKE des Münchener Tandembeschleunigers die daraus resultierenden Anforderungen erfüllt werden und damit die 3D-Wasserstoffmikroskopie mittels pp-Streuung auf ideale Weise durchführbar ist.

### 3.1 Materialunabhängige Quantifizierung

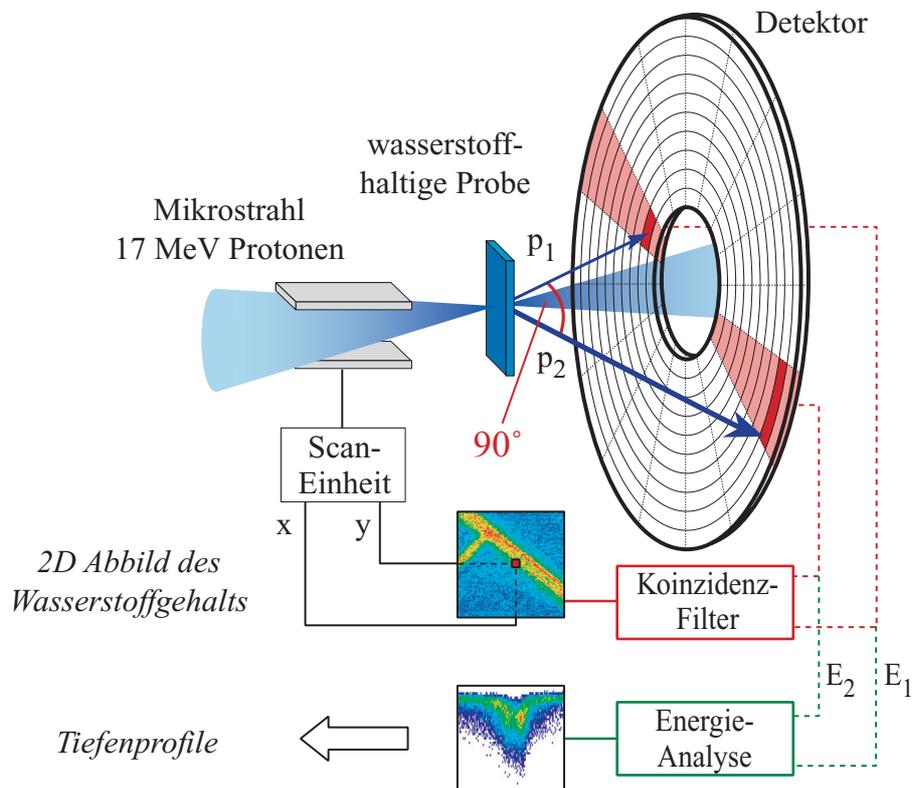
Die differentiellen Streuquerschnitte  $(d\sigma/d\Omega)_{pp}$  sind für die pp-Streuung bei vielen Protonenenergien vermessen und in [59] tabelliert<sup>(1)</sup>. Damit kann bei Kenntnis der Anzahl der applizierten  $N_i$  Projektilprotonen und der  $N_{pp}$  nachgewiesenen Koinzidenzereignisse der Wasserstoffgehalt in Form einer *absoluten atomaren Wasserstoffflächenbelegung*  $\varrho_H dx$  in at/cm<sup>2</sup> als Produkt von Probendicke  $dx$  und atomarer Wasserstoffdichte  $\varrho_H$  bestimmt werden. Man erhält

$$\varrho_H dx = \frac{2N_{pp}}{N_i \cdot \varepsilon_{pp} \cdot \sigma_{pp}} \quad , \quad \text{mit} \quad \sigma_{pp} = \int_{\Delta\Omega} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{pp} d\Omega \quad , \quad (3.1)$$

wobei der differentielle Streuquerschnitt über den Detektorraumwinkel  $\Delta\Omega$  integriert den totalen Nachweisquerschnitt  $\sigma_{pp}$  ergibt und mit einer Nachweiseffizienz  $\varepsilon_{pp} \leq 100\%$  für die Koinzidenzereignisse korrigiert werden muss.  $(d\sigma/d\Omega)_{pp}$  bezieht sich üblicherweise auf die Anzahl der Einzelprotonen pro Raumwinkel. Bei der Zählung der koinzidenten Protonenpaare  $N_{pp}$  ergibt sich so in dieser Darstellung der Faktor 2. Die Anzahl  $N_i$  der einfallenden Protonen kann durch den über die gesamte Messzeit integrierten Strahlstrom bestimmt werden.

Daneben besteht die Möglichkeit, ohne Strahlstrommessung die *relative atomare Wasserstoffkonzentration*  $\varrho_H = \varrho_H/\varrho_0$  als Verhältnis der atomaren Wasserstoffdichte zur atomaren Gesamtdichte zu bestimmen. Dazu werden gleichzeitig zu den pp-Ereignissen auch die einzelnen, an den Matrixatomen  $M_i$  elastisch gestreuten Protonen gemessen. Der Index  $i$  steht dabei für jede Sorte von Matrixatomen in der Probe. Die Kenntnis der entsprechenden totalen elastischen Streuquerschnitte  $\sigma_i$  und der atomaren Dichten  $\varrho_i$  vorausgesetzt, kann so über die Anzahl  $N_M = \sum_i N_{M_i}$  der gemessenen

<sup>(1)</sup>Auszüge daraus sind für die relevanten Protonenenergien in Anhang A zusammengestellt.



**Abbildung 3.1:** Prinzip der Proton-Proton-Streuung zur dreidimensional ortsauflösenden Wasserstoffanalyse. Protonen aus einem hochenergetischen Strahl streuen an den Atomen einer wasserstoffhaltigen, freitragenden Probe. Stößt dabei ein Proton mit einem Wasserstoffkern, so kommt es zu einer signifikanten Streureaktion, bei der die gestreuten Protonen  $p_1$  und  $p_2$  den Streuort mit einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander verlassen. Mit einem geeigneten Koinzidenzdetektor kann diese Reaktion nahezu untergrundfrei nachgewiesen werden. Aus den bekannten Streuwahrscheinlichkeiten erhält man den Wasserstoffgehalt an dem bestrahlten Ort. Wird ein fokussierter Strahl lateral über die Probe gerastert und die detektierten Ereignisse mit dem aktuellen Strahlort korreliert, so erhält man ein zweidimensionales Abbild des Wasserstoffgehalts. Zusätzlich kann über die Energieinformation der gestreuten Protonen die Tiefe des Streuortes bestimmt und ein Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts generiert werden.

Einzelprotonen dann die atomare Wasserstoffkonzentration in der Form

$$c_H = \frac{\varrho_H}{\varrho_0} = \left( \frac{\varepsilon_{pp} \cdot N_M \cdot \sigma_{pp}}{\varepsilon_p \cdot 2N_{pp} \cdot \bar{\sigma}_M} + 1 \right)^{-1}, \quad \text{mit} \quad \bar{\sigma}_M = \frac{\sum_i \sigma_i \varrho_i}{\sum_i \varrho_i}, \quad (3.2)$$

oder die atomare Wasserstoffdichte

$$\varrho_H = \frac{\varepsilon_p \cdot 2N_{pp}}{\varepsilon_{pp} \cdot N_M} \cdot \frac{\bar{\sigma}_M}{\sigma_{pp}} \sum_i \varrho_i \quad (3.3)$$

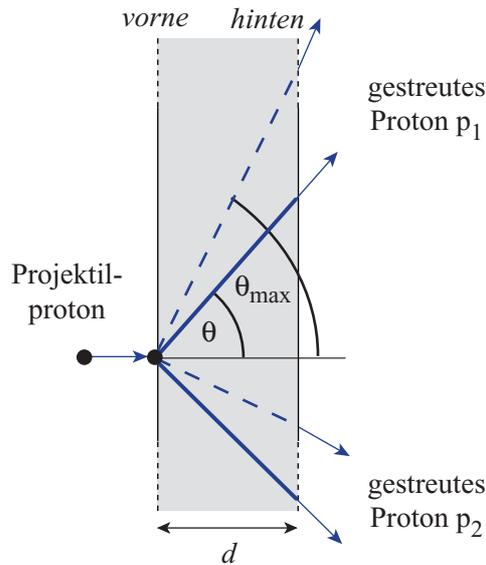
ermittelt werden. Dabei ist  $\varepsilon_p$  und  $\varepsilon_{pp}$  jeweils die Nachweiseffizienz für die Einzelprotonen bzw. die koinzidenten Protonen.

Mit obigen Formeln läßt sich also der Wasserstoffgehalt entweder absolut oder relativ bestimmen, d. h. es ist kein Vergleich mit oft schwer zugänglichen Eichstandards notwendig, wie z. B. bei der IR-Spektroskopie oder SIMS, um für die Quantifizierung notwendige Parameter zu bestimmen. Zudem sind die Streuquerschnitte bei den hohen Energien auch nicht vom Material oder dessen Struktur abhängig.

## 3.2 Analysierbare Probendicke

Die Geometrie der Streuung ist in Abb. 3.2 nochmals vergrößert skizziert. Für die Koinzidenzanalyse müssen die gestreuten Protonen unter allen Winkeln des Detektorraumwinkels die Probe in Transmission passieren. Dies setzt die Verwendung von ausreichend hohen Protonenenergien voraus, um freitragende Strukturen mit einer Dicke  $d$  zu untersuchen. Die Protonen, die an der strahlzugewandten Vorderseite gestreut werden, haben unter dem steileren Streuwinkel nicht nur den längsten Weg durch die Probe sondern auch mit der geringsten Energie das größte Bremsvermögen  $dE/dx$ . Diese definieren mit ihrer Reichweite für den steilsten analysierten Streuwinkel  $\theta_{\max}$  die maximal erlaubte Dicke.

Für eine hohe Nachweiseffizienz soll ein möglichst großer Detektorraumwinkel benutzt werden. Sinnvoll erscheinen hier Winkel bis maximal  $60^\circ$ . Die möglichen Probendicken in Abhängigkeit der Projektilenergie sind für verschiedene Materialien bei diesem maximalen Streuwinkel in Abb. 3.3a und ebenso bei reduziertem Raumwinkel für einen maximalen Winkel von  $50^\circ$  in Abb. 3.3b dargestellt. Bei geringen Protonenenergien von 2.5 MeV oder 6 MeV, wie sie bisher in Mikrostrahlanlagen für die Wasserstoffmikroskopie zur Verfügung stehen [57, 58], sind Probendicken von wenigen Mikrometern bis maximal  $50 \mu\text{m}$  in Mylar für 6 MeV bei geringer Nachweiseffizienz möglich. Dies bedeutet eine wesentliche Einschränkung für die Wasserstoffanalyse und ist einer der Hauptgründe, warum die pp-Streuung bisher keine weite Verbreitung als ortsauflösende Wasserstoffanalyse gefunden hat.



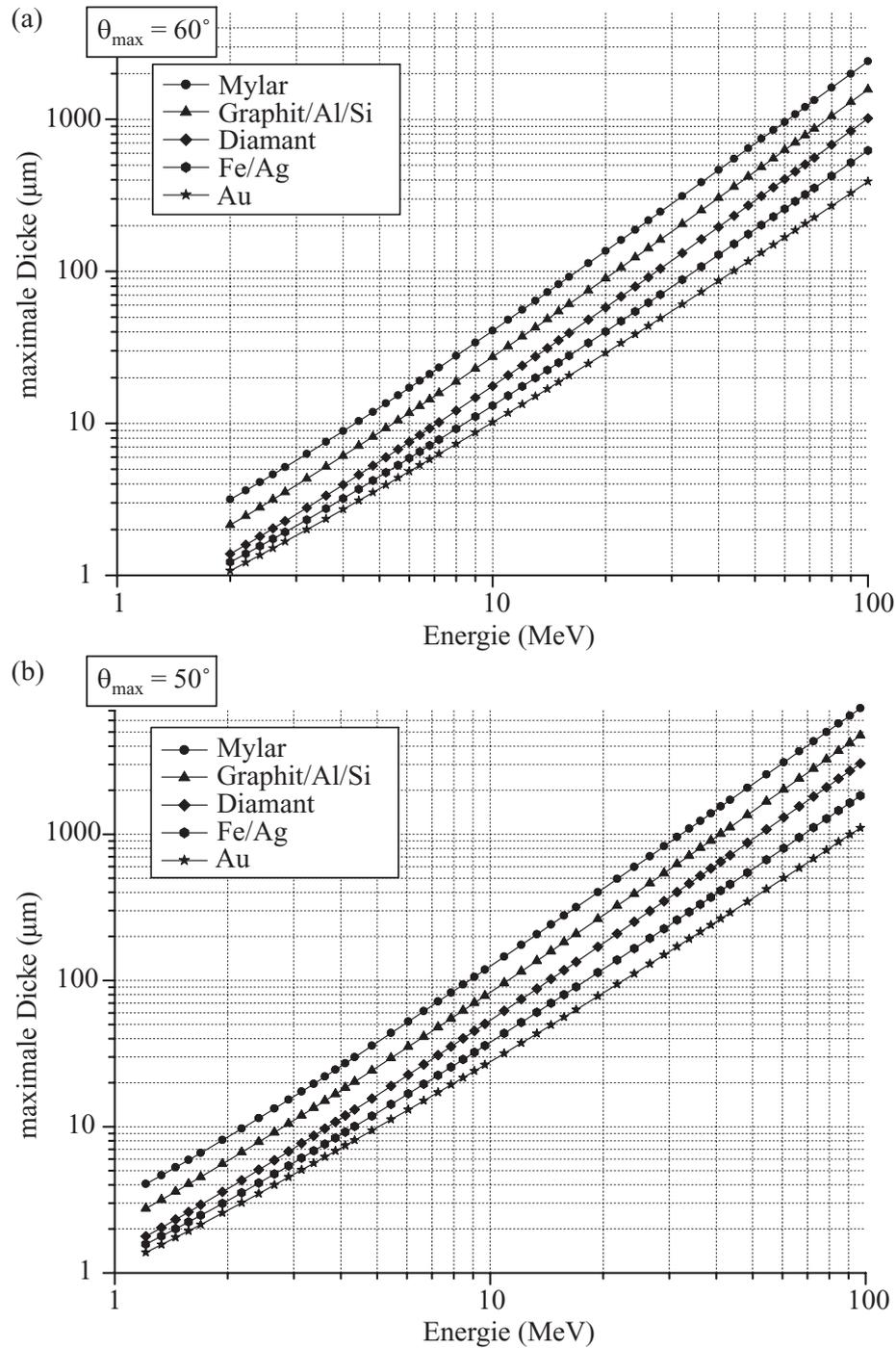
**Abbildung 3.2:** Transmissions-Streugeometrie der  $pp$ -Streuung. Für die Koinzidenzanalyse müssen beide Protonen unter allen beobachteten Winkeln die Probe durchdringen.

Man erhält eine deutlich bessere Situation, wenn, wie in der ursprünglichen Arbeit von Cohen u. a., Protonenenergien um 20 MeV verwendet werden. Damit können selbst bei Materialien mit hohem Bremsvermögen wie Diamant oder sogar Gold noch bis zu mehrere  $10\ \mu\text{m}$  dicke Proben untersucht werden. Unter Einschränkung des Detektorraumwinkels können bei einigen Materialien sogar mehrere  $100\ \mu\text{m}$  erreicht werden (Abb. 3.3b). Dies ermöglicht eine einfache Probenpräparation, viele Proben können ohne Probenbearbeitung freitragend vermessen werden.

### 3.3 Zählrate

Bei Rasterbildverfahren mit oft über tausend Bildpunkten (Pixel) pro Messung tritt ein Problem in den Vordergrund: Die Messzeit für ein Pixel mit ausreichend Statistik muss mindestens drei Größenordnungen kürzer sein als für die nicht ortsauflösende Messung. Stehen z. B. an einem Mikrostrahl gleich bleibender Qualität mehrere Stunden für ein Rasterbild zur Verfügung, so darf die Messzeit pro Pixel nur wenige Sekunden betragen. Die Untergrenze der Sensitivität wird erreicht, wenn die Zählrate deutlich unter einem Koinzidenzereignis pro Sekunde absinkt. Speziell beim Nachweis von geringen Mengen an Wasserstoff im ppm-Bereich stößt man aus diesem Grund schnell an die Grenzen des Machbaren.

Die  $pp$ -Streuung bietet hierbei zwei essentielle Vorteile: Zum einen eine Überhöhung des *Streuquerschnitts* und zum anderen die Möglichkeit, fast den kompletten



**Abbildung 3.3:** Maximal mögliche Probendicke für verschiedene Materialien in Abhängigkeit der Projektilenergie mit einem maximalen Streuwinkel von (a)  $\theta_{\max} = 60^\circ$  und (b)  $\theta_{\max} = 50^\circ$ . Der spezifische Energieverlust und die daraus resultierende Reichweite wurden nach den tabellierten Werte aus [60] abgeschätzt.

*Raumwinkel* hinter der Probe für den Koinzidenznachweis zu nutzen. Diese Sachverhalte werden im Folgenden erläutert.

### 3.3.1 Überhöhung des Streuquerschnitts

Ein wesentlicher Vorteil der pp–Streuung gegenüber anderen Ionenstrahlanalyseverfahren mit schwereren Projektilen liegt in einer Überhöhung des Streuquerschnitts im Vergleich zu einer Streuung am reinen Coulomb–Potential. Schon ab einer Projektilenergie von etwa 2 MeV trägt die starke Wechselwirkung wesentlich zum Streupotential bei. Abb. 3.4 zeigt den differentiellen Streuquerschnitt für 19.8 MeV Protonen in Abhängigkeit des Laborstreuwinkels. Im Vergleich dazu ist der Streuquerschnitt für reine Coulomb–Streuung<sup>(2)</sup> aufgetragen (gestrichelte Linie), berechnet nach der Streuformel von Mott für identische Teilchen (Gl. (B.2) im Anhang B). Ab Energieüberträgen, die Streuwinkeln von größer  $10^\circ$  entsprechen, wird der Anteil der starken Wechselwirkung deutlich. Der Querschnitt zeigt die zunehmende Überhöhung im Vergleich zum Mott–Streuquerschnitt und bleibt wegen der überwiegenden starken Wechselwirkung im Schwerpunktsystem bei etwa  $25 \text{ mb/sr}$ <sup>(3)</sup> konstant, entsprechend  $100 \text{ mb/sr}$  im Laborsystem mit einer schwachen Winkelabhängigkeit ( $\cos \theta$ ) aus der Systemtransformation. Bei  $45^\circ$  ist schließlich der pp–Streuquerschnitt im maximalen Fall etwa einen Faktor 500 größer als der Mott–Streuquerschnitt.

Diese Überhöhung ist umso bemerkenswerter, wenn man das Interferenzphänomen bei Streuung identischer Teilchen bedenkt<sup>(4)</sup>. Protonen sind Fermionen mit Spin  $1/2$  und bei ihnen ist damit die sogenannte s–Wellenstreuung bei Streuung mit gleicher Spinausrichtung unterdrückt. Man erhält im Maximum destruktiver Interferenz deswegen nur die Hälfte der Streuwahrscheinlichkeit wie im Fall unterscheidbarer Teilchen bzw. ein Viertel im Vergleich zur Streuung identischer Bosonen mit Spin 0.

### 3.3.2 Großer Detektionsraumwinkel

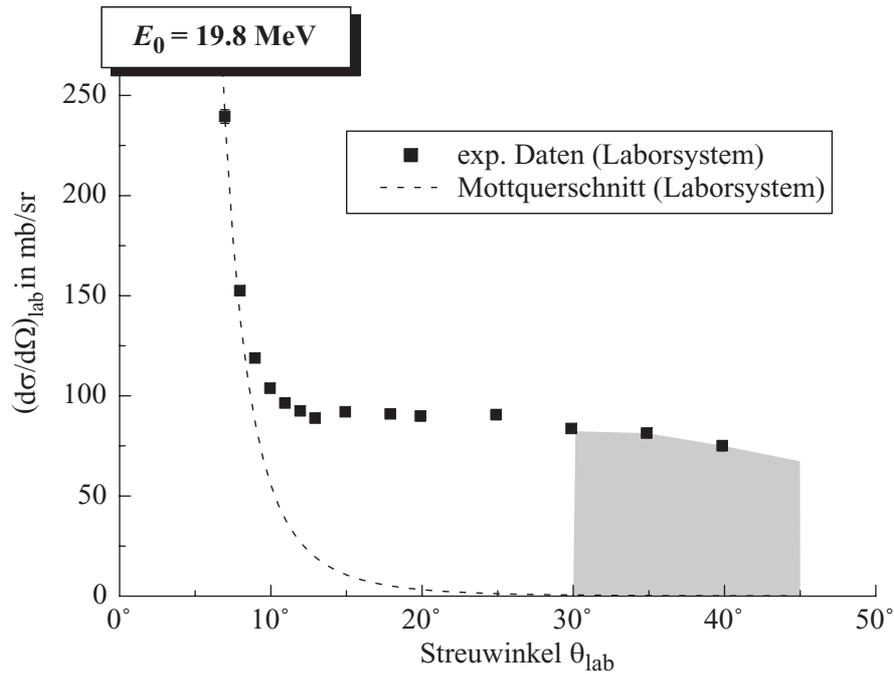
Ein zweiter Vorteil der pp–Streuung ergibt sich aus der Transmissionsgeometrie, da nahezu der komplette Raumwinkel hinter der Probe für den Nachweis nutzbar ist. Dies ist in Abb. 3.5 demonstriert, in der maßstabsgetreu die Geometrie der hier verwendeten Detektoranordnung skizziert ist [64]. Auch wenn prinzipiell der gesamte Halbraum

---

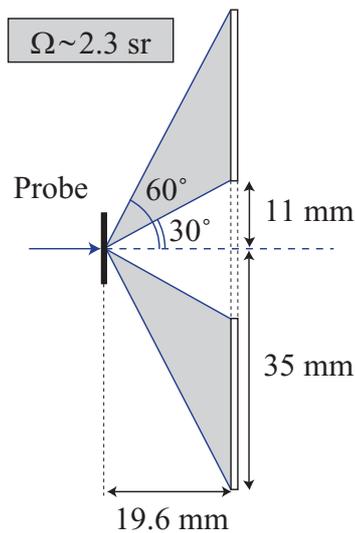
<sup>(2)</sup>Mit „Coulomb–Streuung“ soll hier allgemein die Streuung am Coulomb–Potential bezeichnet werden. Im Falle identischer Teilchen ist damit die sogenannte *Mott–Streuung* (Mott–Streuquerschnitt), ansonsten die übliche *Rutherford–Streuung* (Rutherford–Streuquerschnitt) gemeint.

<sup>(3)</sup> $1 \text{ mb} = 10^{-27} \text{ cm}^2$

<sup>(4)</sup>Eine anschauliche Beschreibung des Phänomens findet sich z. B. in [61].



**Abbildung 3.4:** Elastischer  $pp$ -Streuquerschnitt bei einer Protonenenergie von 19.8 MeV in Abhängigkeit des Streuwinkels im Laborsystem [62]. Dieser ist im Vergleich zum Streuquerschnitt bei reiner Coulomb-Streuung identischer Teilchen nach Mott [63] (Gl. (B.2)) um bis zu einem Faktor 500 bei  $45^\circ$  erhöht. Der grau hinterlegte Bereich markiert den für den  $pp$ -Nachweis nutzbaren Raumwinkel (vgl. Abb. 3.5).



**Abbildung 3.5:** Seitenansicht der Transmissionsgeometrie zur Demonstration des möglichen Detektionsraumwinkels. Mit der hier verwendeten Detektoranordnung können die sinnvollen Streuwinkel zwischen  $30^\circ$  und  $60^\circ$  detektiert und ein großer Raumwinkel von 2.3 sr abgedeckt werden [64].

hinter der Probe genutzt werden könnte, der sinnvolle Streuwinkelbereich erstreckt sich nur von etwa  $30^\circ$  bis  $60^\circ$ , da die Protonen unter steileren Winkeln zu geringe Energien haben, um dickere Probe verlassen zu können. Dieser Bereich, auf den sich die weitere Diskussion im Folgenden beziehen soll, entspricht einem "nutzbaren" Raumwinkel von 2.3 sr. Damit liegt der nutzbare Raumwinkel um Größenordnungen über denen, die bei vergleichbaren Ionenstrahlanalyseverfahren zum Wasserstoffnachweis üblicherweise verwendet werden.

Zusammen mit der Überhöhung des differentiellen Streuquerschnitts erhält man so einen großen integralen Streuquerschnitt für den Nachweis der Koinzidenzreaktion von z. B. etwa 200 mb für 20 MeV Protonen. Diese Tatsache ermöglicht selbst bei geringen Wasserstoffkonzentrationen in kurzer Messzeit ausreichende Zählstatistik.

### 3.3.3 Hoher Strahlstrom

Sollen konkret z. B. Wasserstoffkonzentrationen von 1 at-ppm in einem beliebigen,  $10\ \mu\text{m}$  dicken Material nachgewiesen werden, so erhält man eine Wasserstoffflächenbelegung in der Größenordnung von  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>, pro Quadratmikrometer also nur noch etwa  $10^6$  Wasserstoffatome, auf die die Protonen aus dem Mikrostrahl treffen können. Um mit oben genanntem Nachweisquerschnitt von 200 mb noch eine Koinzidenzereignisrate von 1 Hz zu erhalten, wird eine einfallende Teilchenrate von  $10^9$  Hz bzw. ein Strahlstrom in der Größenordnung von 100 pA benötigt. Für makroskopische Strahlen stellt dies kein Problem dar, für fokussierte Strahlen im Mikrometerbereich ist dies jedoch eine entscheidende Herausforderung.

## 3.4 Strahlenschädigung

Alle Ionenstrahlanalytischen Methoden bedingen eine mehr oder weniger starke Modifikation der originalen Probe, indem die Atome, die durch den Ionenstrahl gestreut oder angeregt wurden, versetzt werden oder die Probe vollständig verlassen. Diese Schädigung der Probe nimmt drastisch zu, wenn Mikrostrahlen mit hohen Strahlfluenzen von bis zu  $10^{20}$  Protonen/cm<sup>2</sup> verwendet werden. Eine sensitive Analyse von Konzentrationsprofilen wird unmöglich, wenn das Profil durch die Bestrahlung verändert wird, bevor eine statistisch signifikante Anzahl an Ereignissen nachgewiesen ist. Sowohl durch den sogenannten nuklearen Energieverlust verursachte Versetzungsstöße als auch Prozesse des elektronischen Energieverlustes wie Anregungen oder Ionisationen müssen berücksichtigt werden. "Thermal spike"- [65, 66] oder "Coulomb explosion"-Effekte [67, 68] können diese Mechanismen dramatisch verstärken. Die Mehrheit der

primären Schädigungsprozesse verursachen für die meisten Elemente nur kleine Positionsänderungen der Atome, welche eine Analyse mit Mikrometer-Auflösung nicht beeinflussen. Für Wasserstoff sind jedoch stärkere Schädigungseffekte bekannt, da Wasserstoff, wenn einmal aktiviert, oft im Festkörper sehr schnell diffundiert und damit den ursprünglichen Einbauort verlassen kann.

In diesem Abschnitt soll im Hinblick auf die Strahlenschädigung diskutiert werden, ob mittels pp-Streuung sensitive Wasserstoffanalysen mit Mikrometer-Auflösung möglich sind und wie sich die Strahlenschädigungswirkung für unterschiedliche Ionenstrahlanalysemethoden zum Wasserstoffnachweis unterscheidet. Zunächst wird dazu die Schädigungswirkung aus experimentellen Daten quantitativ beurteilt und mit den Ergebnissen eines theoretischen Schädigungsmodells verglichen. Dies erlaubt schließlich eine Bewertung der Schädigungswirkung unabhängig vom Probenmaterial.

### 3.4.1 Freisetzungsquerschnitt

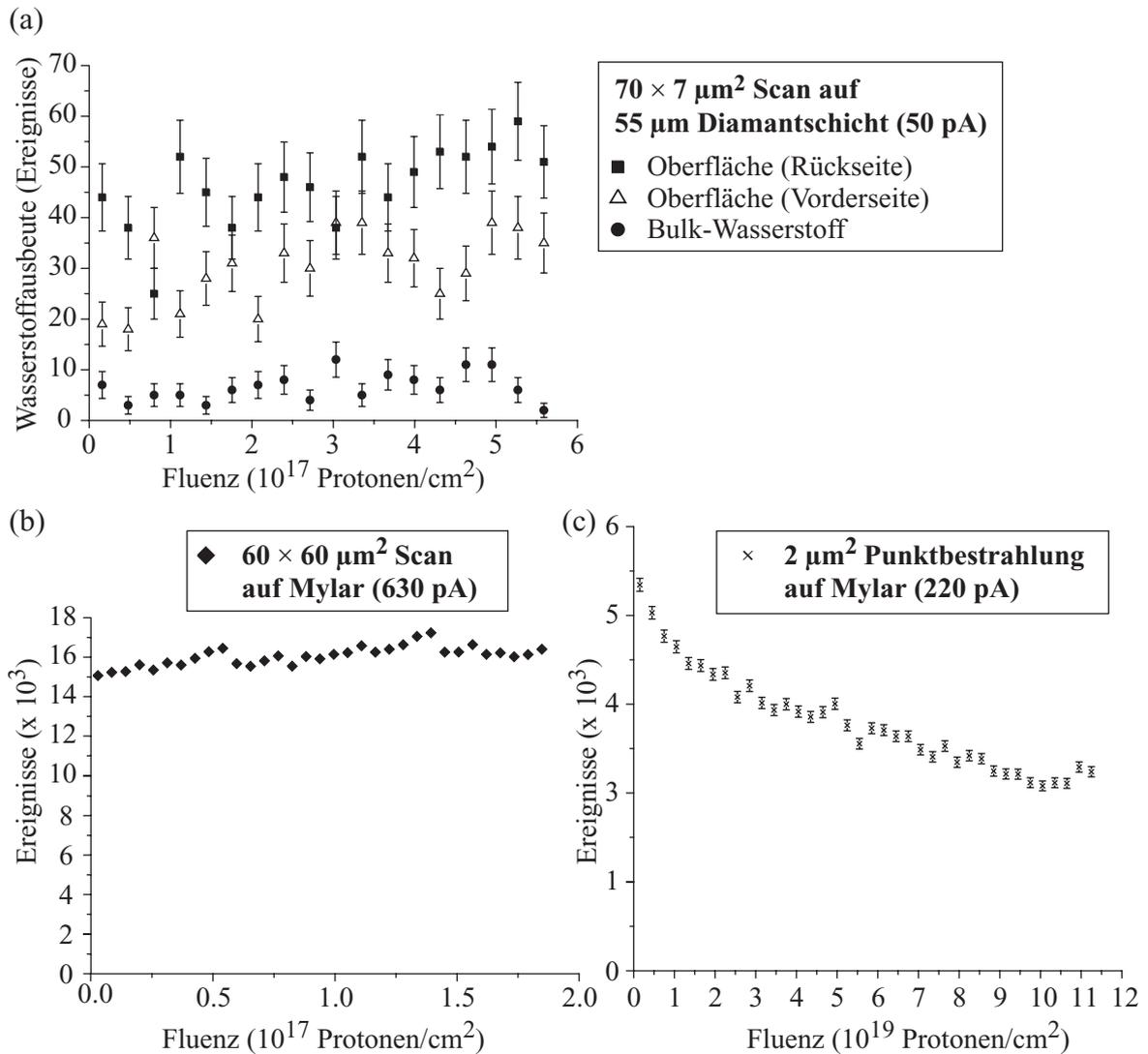
Der Verlust an Wasserstoff soll hier quantitativ mit einem Wirkungsquerschnitt erfasst werden, aus dem sich die Anzahl der Wasserstoffatome ergeben, die pro einfallendem Ion aus dem zu messenden Probenvolumen freigesetzt wurden. Dieser sogenannte "Freisetzungsquerschnitt"  $\sigma_{\text{frei}}$ , kann aus der Abnahme der Wasserstoffausbeute  $N(J)$  nach einer bestimmten Strahlfluenz  $J$  bestimmt werden, die in erster Näherung als exponentieller Abfall

$$N(J) = N_0 e^{-\frac{\ln 2}{J_{0.5}} J} \quad (3.4)$$

von einer anfänglichen Ausbeute  $N_0$  mit  $N(J_{0.5}) = N_0/2$  angenommen werden kann. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit verschiedene Materialien mit 17 MeV Protonen bestrahlt und die Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit der Protonenfluenz mittels pp-Streuung gemessen. Abb. 3.6a zeigt diesen Zusammenhang für eine 55  $\mu\text{m}$  dicke künstliche Diamantschicht mit einem Wasserstoffgehalt im ppm-Bereich, die im Rahmen dieser Arbeit auf einer Fläche von  $7 \times 70 \mu\text{m}^2$  analysiert wurde. Selbst bis zu einer Fluenz von einigen  $10^{17}$  Protonen/ $\text{cm}^2$  zeigt sich keine signifikante Abnahme der Wasserstoffereignisse aus dem Bulkmaterial. Sogar an den Oberflächen, die mit etwa 1–2 Monolagen Wasserstoff bedeckt sind, ist keine Strahlenschädigung zu beobachten.

Das Ergebnis einer entsprechenden Messung an Mylar<sup>(5)</sup> ist in Abb. 3.6b aufgetragen. Auch hier ist bei vergleichbaren Fluenzen wie in Abb. 3.6a keine Schädigung zu beobachten. Die Messungen demonstrieren das geringe Schädigungspotential der pp-Streuung. Bei einer Punktbestrahlung auf einer Fläche von  $2 \mu\text{m}^2$  und somit um

<sup>(5)</sup>Mylar ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ ):  $c_{\text{H}} = 36.4 \text{ at-\%}$ ,  $\rho_{\text{H}} = 3.52 \cdot 10^{22} \text{ H-Atome/cm}^3$ , Foliendicke:  $0.9 \mu\text{m}$  ( $125 \mu\text{g/cm}^2$ )



**Abbildung 3.6:** Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit der Protonenfluenz bei Bestrahlung mit dem Mikrostrahl (a) für eine polykristalline Diamantschicht mit getrennter Auswertung für den Wasserstoff im Bulkmaterial und an den Oberflächen, (b) und (c) für eine 0.9  $\mu\text{m}$  dicke Mylar-Folie.

zwei Größenordnungen höheren Fluenzen zeigt sich jedoch eine deutliche Abnahme der Wasserstoffausbeute (Abb. 3.6c). Der daraus abgeleitete Wert für den Freisetzungsquerschnitt beträgt  $6 \cdot 10^3$  b.

Vor einer weiteren Diskussion der Mechanismen, die zu dieser Freisetzung führen, soll zunächst abgeschätzt werden, inwiefern der Wasserstoffverlust durch thermische Effekte, d. h. einer Überhitzung des Strahlflecks, hervorgerufen wird. Die vom Protonenstrahl mit einem Strahlstrom von  $I = 220$  pA auf die Folie der Dicke  $d = 0.9 \mu\text{m}$  eingetragene Leistung  $P_I$  wird hauptsächlich von dem elektronischen Energieverlust von  $\Delta E \approx 4$  keV pro Proton bestimmt und ergibt sich zu  $P_I = I \cdot \Delta E[\text{eV}] \approx 1 \mu\text{W}$ . Bezogen auf die Fläche des Strahlflecks von  $A = 2 \mu\text{m}^2$  erhält man also  $P_I/A \approx 50 \text{ W/cm}^2$ . Über die Kühlleistung durch Wärmeleitung kann der Unterschied zwischen der Temperatur des Probenhalters als Wärmereservoir und dem Temperaturmaximum im Zentrum des Mikrostrahls nach [69] mit

$$\Delta T = \frac{I \cdot \Delta E[\text{eV}]}{4\pi d \cdot \kappa} \cdot \left( 1 + 2 \ln \sqrt{\frac{A_0}{A}} \right) \quad (3.5)$$

abgeschätzt werden. Bei einer Fläche der Folie bis zum Probenhalter von etwa  $A_0 = 1 \text{ cm}^2$  und der Wärmeleitfähigkeit von Mylar mit  $\kappa = 0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [70] erhält man  $\Delta T \approx 10 \text{ K}$ . Die Berücksichtigung von Temperaturstrahlung reduziert diesen Temperaturunterschied noch zusätzlich. Thermische Effekte spielen folglich hier noch keine Rolle.

Für den Mechanismus zur Freisetzung der Wasserstoffatome wurden verschiedene Modelle für diesen ionenstrahlinduzierten Wasserstoffverlust entwickelt [71, 72, 73]. Adel u. a. schlugen vor, dass in Materialien wie amorphem Kohlenstoff korrelierte Anregungseffekte höherer Ordnung eine wichtige Rolle spielen, in diesem Fall z. B. eine zweifache Ionisation benachbarter Wasserstoffatome und zugleich die Rekombination dieser zu einem  $\text{H}_2$ -Molekül [71]. Marée u. a. modifizierten dieses Modell für organische [72] und ähnliche Materialien [55] mit dem Ergebnis, dass hier der Freisetzungsquerschnitt quadratisch vom Bremsvermögen  $dE/dx$  der Projektilionen abhängt [55]. Dieses Modell ist auf viele Projektilarten und -energien, jedoch nur auf die untersuchten und dazu ähnliche Materialarten anwendbar. Allgemeinere Modelle zur Strahlenschädigung in Festkörpern<sup>(6)</sup> basieren auf der Berechnung von Versetzungen ("nukleare Schädigung") und Ionisationen ("elektronische Schädigung"). Mit der Zielsetzung, unabhängig vom verwendeten Projektil und des untersuchten Materials die Schädigungswirkung verschiedener Ionenstrahlanalysemethoden in einer einfachen Abschätzung zu verglei-

---

<sup>(6)</sup>Für eine Einführung siehe z. B. [74]

chen, werden die Streuquerschnitte für Versetzungsstöße  $\sigma_{\text{vers}}$  und Ionisationen  $\sigma_{\text{ion}}$  im Folgenden mit einem einfachen Schädigungsmodell dieser Art berechnet.

Sowohl Versetzungen als auch Ionisationen werden hauptsächlich durch Coulomb-Streuung der Ionen an den Kernen bzw. den Elektronen der Probe erzeugt. Der Schädigungsquerschnitt  $\sigma_{\text{vers,ion}}$  für Versetzungs- bzw. Ionisationsprozesse soll als einfache Näherung jeweils unter Verwendung des Kinchin-Pease-Modells [75] berechnet werden. Ein bestimmter minimaler Energietransfer  $T_{\text{vers,ion}}$  wird benötigt, um ein Atom zu versetzen oder zu ionisieren. Diese Energieschwelle bei Versetzungen beträgt für Polymere etwa  $T_{\text{vers}} = 5 \text{ eV}$  [76] und kann für Wasserstoff in anderen Festkörpern als leicht höher, im Bereich von 10–20 eV, angenommen werden. Für den Fall der Schädigung durch Ionisation mit Schaden durch das elektronische Bremsvermögen wird eine Ionisationsenergie  $T_{\text{ion}} = 5 \text{ eV}$  verwendet. Mit einem Faktor  $\nu(T)$ , mit dem für die Effekte durch Kollisionskaskaden Rechnung getragen wird, kann die Wahrscheinlichkeit für diese Prozesse in beiden Fällen nach Leibfried [74] durch Integration des Rutherford-Streuquerschnitts  $(d\sigma/dT)_{\text{Ruth}}$  abgeschätzt werden. Dabei ist  $T_{\text{vers,ion}}$  jeweils die untere und der durch die jeweilige Kinematik gegebene, maximal mögliche Energieübertrag  $T_{\text{max}}$  eine obere Integrationsgrenze, und man erhält

$$\sigma_{\text{vers,ion}} = \int_{T_{\text{vers,ion}}}^{T_{\text{max}}} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_{\text{Ruth}} \nu(T) dT = \pi \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 M_{2,e}} \frac{M_1}{E_1} \frac{1}{T_{\text{vers,ion}}} f_{\text{D}} \quad . \quad (3.6)$$

Dabei ist  $M_1$  die Masse,  $Z_1$  die Kernladungszahl und  $E_1$  die kinetische Energie des Projektils,  $M_2$  die Masse des Protons für die Berechnung von  $\sigma_{\text{vers}}$  bzw.  $M_e$  die Elektronenmasse für die Berechnung von  $\sigma_{\text{ion}}$  und schließlich  $e$  die Elementarladung. Für beide Fälle ist  $Z_2 = 1$ . Die Schädigungsverstärkung  $f_{\text{D}}$  durch Kollisionskaskaden, berechnet nach dem Kinchin-Pease-Modell mit

$$\nu(T) = \begin{cases} 0 & , \text{ falls } T < T_{\text{vers,ion}} \quad , \\ 1 & , \text{ falls } T_{\text{vers,ion}} \leq T \leq 2.5 T_{\text{vers,ion}} \quad , \\ \frac{T}{2.5 T_{\text{vers,ion}}} & , \text{ falls } T \geq 2.5 T_{\text{vers,ion}} \quad , \end{cases} \quad (3.7)$$

ergibt

$$f_{\text{D}} = 0.2 \left( 3 + 2 \ln \frac{T_{\text{max}}}{2.5 T_{\text{vers,ion}}} \right) \quad , \quad (3.8)$$

wodurch der durch die Primärereignisse verursachte Schaden um einen Faktor 3–7 verstärkt wird.

In diesem Modell ist nicht berücksichtigt, dass bei großen Stoßparametern und Projektilionen mit geringen Geschwindigkeiten Abschirmeffekte zu einer Modifikation

der Streupotentiale führen. Deshalb wird die Schädigung bei schwereren Projektilionen überschätzt, wie z. B. Vergleiche mit Simulationsrechnungen mit TRIM87 [60] zeigen [77]. Die Abweichung wird jedoch im Rahmen dieser Abschätzung vernachlässigt. Der Überschätzung des Faktors  $\nu(T)$  in dem Kinchin-Pease-Modell wurde hier Rechnung getragen, indem die Schwelle für Sekundäreffekte von  $2 T_{\text{vers,ion}}$  auf  $2.5 T_{\text{vers,ion}}$  modifiziert wurde. Im Fall der pp-Streuung muss in Gl. (3.6) der Mott-Streuquerschnitt nach Gl. (B.2) integriert werden. Die Abweichung zum Rutherford-Streuquerschnitt beträgt bei den für die Schädigung relevanten Energieüberträgen jedoch weniger als 1 % und kann daher vernachlässigt werden.

In Tab. 3.1 sind die Freisetzungsquerschnitte  $\sigma_{\text{frei}}$ , die nach Gl. (3.4) aus Daten der Literatur [55, 56, 58, 72, 73, 78, 79, 80, 81, 82] abgeleitet wurden, mit den Werten verglichen, die sich getrennt für die Versetzungen und Ionisationen aus diesem Modell nach Gl. (3.6) mit den jeweiligen experimentellen Bedingungen ergeben. Dabei zeigt sich ein deutlicher Trend: Bei allen Projektilen mit Ausnahme der Protonen und den Messungen an amorphen Kohlenstoffschichten [79] stimmt die Größenordnung des gemessenen Freisetzungsquerschnitts mit der der elektronischen Schädigung ( $\sigma_{\text{ion}}$ ) überein, während er bei den Protonen in der Größenordnung der nuklearen Schädigung ( $\sigma_{\text{vers}}$ ) bleibt. Das Schädigungsmodell nach Marée u. a. [72] erlaubt die Interpretation, dass bei den Protonen die Ionisationsdichte nicht ausreicht, um korrelierte Anregungen auszulösen. Diese leichten Ionen haben deshalb ein deutlich geringeres Schädigungspotential. Die geringere Schädigung bei den amorphen Kohlenstoffschichten auch für schwerere Projektilionen zeigt, dass hier wie in [71] vorgeschlagen weitere korrelierte Bedingungen für die Freisetzung erfüllt werden müssen. Der Schädigungsmechanismus muss folglich von Material zu Material unterschiedlich beurteilt werden.

Für die Menge an untersuchten Materialien und Ionenstrahlbedingungen stellt  $\sigma_{\text{vers}}$  aber eine brauchbare untere,  $\sigma_{\text{ion}}$  dagegen eine obere Grenze für die bekannten experimentellen Werte der Freisetzungsquerschnitte dar. Deshalb kann die Abschätzung des Schädigungsquerschnitts  $\sigma_{\text{vers,ion}}$  für Versetzungen und Ionisationen im Folgenden für den materialunabhängigen Vergleich der Schädigungswirkung verschiedener Ionenstrahlanalysemethoden für den Wasserstoffnachweis herangezogen werden.

### 3.4.2 Schädigungszahl

Für einen Vergleich der effektiven Schädigungswirkung verschiedener Ionenstrahlmethoden zur Wasserstoffanalyse muss der Schädigungsquerschnitt relativ zu dem Nachweisquerschnitt beurteilt werden. Dazu werden hier jeweils Schädigungszahlen  $D_{\text{vers}}$  und  $D_{\text{ion}}$  für die Versetzungsstöße und Ionisationen in einer allgemeineren Bedeutung

Experiment	$\sigma_{\text{frei}}$ (barn)	$\sigma_{\text{vers}}$ (barn)	$\sigma_{\text{ion}}$ (barn)
17 MeV p auf Mylar [diese Arbeit]	$6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^6$
2.55 MeV p auf Mylar [58]	$8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^7$
3 MeV p auf Mylar [78]	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^7$
2 MeV He auf Porphyrin [55]	$5 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^8$
2 MeV He auf Porphyrin [73]	$5 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^8$
4 MeV He auf Porphyrin [73]	$2 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^8$
7.6 MeV He auf Porphyrin [73]	$2 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^8$
10 MeV Si auf Porphyrin [72]	$3 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{10}$
46 MeV Cu auf Porphyrin [55]	$3 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^{10}$
60 MeV Ag auf <i>a</i> -C:H [72]	$4 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{11}$
7 MeV N auf <i>a</i> -C:H [79]	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^9$
3.5 MeV N auf <i>a</i> -C:H [79]	$5 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{10}$
1.6 MeV Ne auf <i>a</i> -C:H [79]	$5 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{10}$
2.15 MeV Ar auf <i>a</i> -C:H [79]	$5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{11}$
87 MeV Br auf SiON/Si [80]	$5 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^{10}$
46 MeV Cu auf <i>a</i> -Si:C:H [81]	$7 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^{10}$
17 MeV F auf Diamant [82]	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^9$
10 MeV Si auf W/Au-Probe [56]	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$

**Tabelle 3.1:** Wasserstoff-Freisetzungsquerschnitt  $\sigma_{\text{frei}}$ , abgeleitet nach Gl. (3.4) aus verschiedenen experimentellen Daten [55, 56, 58, 72, 73, 78, 79, 80, 81, 82], verglichen mit dem Schädigungsquerschnitt für Versetzungen  $\sigma_{\text{vers}}$  und Ionisationen  $\sigma_{\text{ion}}$ , berechnet nach Gl. (3.6). Als Energieschwelle für Versetzungen wurde  $T_{\text{vers}} \approx 10$  eV und für Ionisationen  $T_{\text{ion}} \approx 5$  eV angenommen.

wie in [83] eingeführt

$$D_{\text{vers,ion}} = \frac{N_{\text{vers,ion}}}{N_{\text{det}}} = \frac{\int_d \sigma_{\text{vers,ion}}(z) \rho(z) dz}{\int_d \sigma(z) \rho(z) dz} \quad (3.9)$$

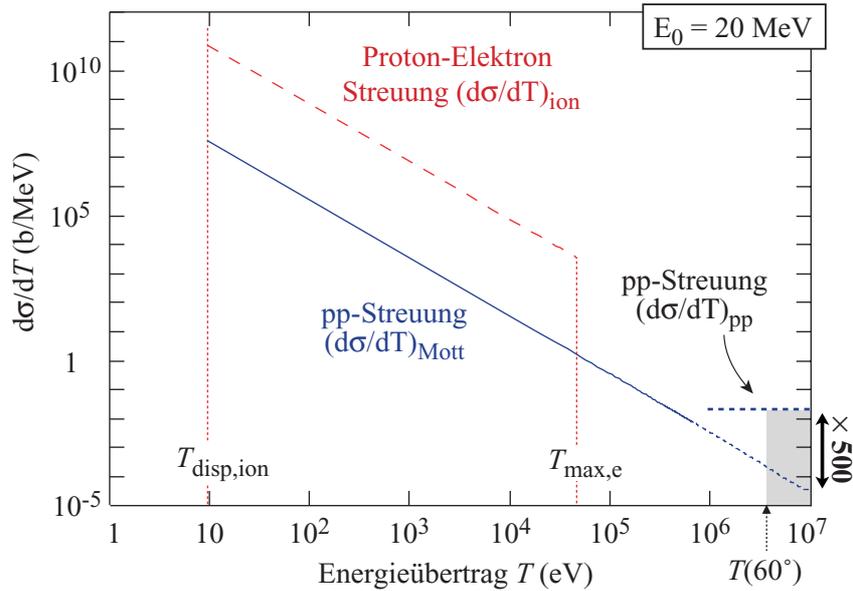
$N_{\text{vers,ion}}$  ist dabei die Anzahl der versetzten bzw. ionisierten Wasserstoffatome und  $N_{\text{det}}$  die Anzahl der Ereignisse im Detektor als Wasserstoffsignal.  $D_{\text{vers,ion}}$  ist deshalb jeweils die durchschnittliche Anzahl von Versetzungen bzw. Ionisationen pro nachgewiesenem Wasserstoffereignis.  $\rho(z)$  ist die atomare Wasserstoffdichte abhängig von der Tiefe  $z$  der Probe,  $\sigma_{\text{vers,ion}}(z)$  jeweils der Schädigungsquerschnitt durch Versetzungen oder Ionisationen und  $\sigma(z)$  der Nachweisquerschnitt für Wasserstoffatome an einer bestimmten Tiefe  $z$  der bestrahlten Probendicke  $d$ .

Jede Ionenstrahlanalytische Technik impliziert eine Versetzung von einem Wasserstoffatom, wenn eine Reaktion an einem Wasserstoffatom nachgewiesen werden soll. Deshalb ist  $\sigma(z)$  automatisch ein kleiner Bruchteil von  $\sigma_{\text{vers,ion}}(z)$  und – im unrealistischen Fall, dass alle versetzten Wasserstoffatome nachgewiesen werden würden –  $D_{\text{vers,ion}}$  damit gleich eins. In der Realität liegt der Wert für  $D_{\text{vers}}$  und durch den etwa um drei Größenordnungen höheren Ionisationsquerschnitt ebenso  $D_{\text{ion}}$  um viele Größenordnungen darüber. In den folgenden Abschnitten wird die Schädigungszahl für die pp-Streuung mit derjenigen für ERD und NRA verglichen.

### Schädigungszahl für pp-Streuung

Die Schädigungszahl für die pp-Streumethode ist niedrig im Vergleich zu allen anderen Ionenstrahlanalyseverfahren und ermöglicht deshalb eine sensitive Wasserstoffmikroskopie. Für diese Tatsache gibt es zwei Gründe: (1) Bei der pp-Streuung ist aufgrund des experimentellen Aufbaus in Transmissionsgeometrie ein Raumwinkel von einigen Steradian hinter der Probe für den Nachweis zugänglich. Deshalb gewinnt man z. B. im Vergleich zur ERD bei der Schädigungszahl zwei bis drei Größenordnungen, da das Verhältnis des Schädigungsquerschnitts zum Nachweisquerschnitt linear mit dem Nachweisraumwinkel abnimmt. (2) Der elastische Streuquerschnitt ist im Vergleich zum Streuquerschnitt reiner Coulomb-Streuung bei Streuwinkeln, die für den Nachweis genutzt werden können, fast drei Größenordnungen überhöht (vgl. Abschnitt 3.3.1), während die Strahlenschädigung durch reine Coulomb-Streuung bei niedrigen Energieüberträgen dominiert wird. Aufgrund dieser Tatsache gewinnt man zusätzlich bis zu drei Größenordnungen in der Schädigungszahl im Vergleich z. B. zur Schwerionen-ERD, wo der Nachweisquerschnitt wie auch die Schädigung durch Streuung an reinen Coulomb-Potentialen, also durch den Rutherford-Streuquerschnitt, gegeben ist.

Diese Sachverhalte sollen im Folgenden genauer diskutiert werden. In Abb. 3.7 sind für eine Protonenenergie  $E_1 = 20 \text{ MeV}$  die relevanten differentiellen Streuquerschnitte für pp-Streuung in einer doppelt logarithmischen Skala gegen die im Laborsystem bei der Streuung übertragene Energie aufgetragen. Die obere gestrichelte Linie zeigt den idealisierten Rutherford-Streuquerschnitt für die Streuung von Protonen mit quasi-freien Elektronen. Dieser Streuquerschnitt ist nur im Bereich von einem minimal möglichen Energietransfer  $T_{\text{ion}}$ , der für die Ionisation eines Wasserstoffatoms notwendig ist, bis zu einem durch die Kinematik der Streuung gegebenen, maximalen Energieübertrag  $T_{\text{max,e}}$  relevant. Er zeigt hier die große Wahrscheinlichkeit für die Schädigung durch Ionisation. Die durchgezogene Linie stellt den differentiellen Streuquerschnitt für die Streuung von Protonen mit Protonen, berechnet nach Gl. (B.1) dar. Er ist etwa drei Größenordnungen niedriger als der Streuquerschnitt für Elektronen. Sowohl



**Abbildung 3.7:** Illustration zur Verdeutlichung der Überhöhung des  $pp$ -Streuquerschnitts: Vergleich der differentiellen Streuquerschnitte  $d\sigma/dT$  für Proton-Elektron-Streuung und  $pp$ -Streuung bei einer Protonenenergie von 20 MeV. Aufgetragen sind die relevanten Streuquerschnitte in Abhängigkeit des Energieübertrags  $T$  an die Elektronen bzw. an das niederenergetische Proton. Die Schädigung durch Ionisation wird durch die Proton-Elektron-Streuung (obere gestrichelte Linie) bis zu einem maximalen Energieübertrag  $T_{max}$  und die Schädigung durch Versetzungen durch die  $pp$ -Streuung hauptsächlich bei niederen Energieüberträgen verursacht (durchgehende Linie). Bei großen Energieüberträgen, welche im Laborsystem Streuwinkeln  $\theta < 60^\circ$  entsprechen, ist der  $pp$ -Streuquerschnitt bis zu einem Faktor 500 im Vergleich zum Mott-Streuquerschnitt überhöht (schattierter Bereich). Aus diesem Grund ist das Verhältnis des Nachweisquerschnitts zum Schädigungsquerschnitt für die  $pp$ -Streuung optimal.

die Streuung mit den Elektronen als auch die Mott-Streuung zeigt über einen weiten Energiebereich eine  $1/T^2$ -Abhängigkeit der Streuquerschnitte. Deshalb dominiert die Streuung mit niedrigen Energieüberträgen die Schädigungsereignisse.

Bei hohen Energieüberträgen, bei denen die Energie im Schwerpunktsystem über der Coulomb-Barriere liegt, wird die starke Wechselwirkung dominant und man erhält eine Überhöhung des Streuquerschnitts im Vergleich zum entsprechenden Mott-Streuquerschnitt, die wie in Abschnitt 3.3.1 erklärt bei den 20 MeV Protonen bis zu einem Faktor 500 beträgt. In dem gesamten grau schattierten Bereich hoher Energieüberträge, der Streuwinkel  $\theta < 60^\circ$  im Laborsystem entspricht, kann diese Überhöhung genutzt werden und es ergibt sich ein optimales Verhältnis von Nachweis- zu Freisetzungsquerschnitt.

Die Schädigungszahl ergibt sich in der Näherung für dünne Proben, bei denen der Streuquerschnitt als konstant angenommen werden kann, schließlich zu

$$D_{\text{vers,ion}}^{\text{pp}} \approx \frac{\sigma_{\text{vers,ion}}}{0.5 \cdot \sigma_{\text{pp}}} \quad , \quad (3.10)$$

mit  $\sigma_{\text{vers,ion}}$  aus Gl. (3.6) und dem totalen Nachweisquerschnitt  $\sigma_{\text{pp}} = \int_{\Delta\Omega} (d\sigma/d\Omega)_{\text{pp}} d\Omega$ . Mit dem nutzbaren Raumwinkel von  $\Delta\Omega = 2.3 \text{ sr}$  erhält man damit für die Schädigungszahl durch Versetzungen  $D_{\text{vers}}^{\text{pp}} \approx 2 \cdot 10^4$  und für die Schädigungszahl durch Ionisation  $D_{\text{ion}}^{\text{pp}} \approx 5 \cdot 10^7$  bei 20 MeV Protonen.<sup>(7)</sup> Dies bedeutet, dass etwa  $10^4$  Wasserstoffatome versetzt werden, bevor eines nachgewiesen wird, falls die Nachweiseffizienz 100 % beträgt. Unter Verwendung eines Mikrostrahls mit einem  $1 \mu\text{m}^2$  großen Strahlfleck ergibt sich damit eine Sensitivität durch den Versetzungsschaden von besser als  $10^{14}$  H-Atome/cm<sup>2</sup> oder entsprechend etwa 1 at-ppm Wasserstoff in einer 10  $\mu\text{m}$  dicken Schicht. Diese Konzentration reicht dann aus, um eine signifikante Statistik (100 Ereignisse) zu erhalten, bevor alle Wasserstoffatome je einmal versetzt wurden. Wie die Werte aus Tab. 3.1 mit der Diskussion zu Beginn des Abschnitts 3.4.1 zeigen, ist diese Bewertung anhand der nuklearen Schädigung ( $D_{\text{vers}}$ ) für Protonen eine gute Abschätzung.

Der pp-Streuquerschnitt skaliert grob mit  $1/E_1$  wie auch der Schädigungsquerschnitt  $\sigma_{\text{vers,ion}}$ .<sup>(8)</sup> Aus diesem Grund ändert sich die Schädigungszahl nicht merklich bei Protonenenergien über 3 MeV und die Strahlenschädigung bleibt konstant bis hinunter zu diesen niedrigeren Energien. Die höheren Energien sind jedoch, wie bereits erwähnt, notwendig, um freitragende Proben bis zu einigen 100  $\mu\text{m}$  Dicke untersuchen zu können und den maximalen Raumwinkel hinter der Probe zum Nachweis zu nutzen, ohne die Protonen unter größeren Streuwinkeln zu stoppen.

### Schädigungszahl für ERD

Bei der Wasserstoffanalyse mittels Schwerionen-ERD ist der Nachweisquerschnitt durch den Rutherford-Streuquerschnitt gegeben. Die Schädigungszahlen  $D_{\text{vers,ion}}$  können daher für kleine Detektorraumwinkel  $\Delta\Omega$  im Bereich einiger Milliradian, bei denen der differentielle Streuquerschnitt in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\phi$  als konstant betrachtet werden kann, nach [86] geschrieben werden als

$$D_{\text{vers,ion}}^{\text{ERD}} = 4\pi \frac{E_1}{T_{\text{vers,ion}}} \left( \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right)^2 \frac{M_1}{M_{2,e}} \frac{1}{\Delta\Omega} \cos^3\phi f_{\text{D}} \quad . \quad (3.11)$$

<sup>(7)</sup>Die Energieschwelle für Versetzungen und Ionisationen wurde dabei zu  $T_{\text{vers}} = 10 \text{ eV}$  bzw.  $T_{\text{ion}} = 5 \text{ eV}$  angenommen.

<sup>(8)</sup>z. B.  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{CM}} \approx 50 \text{ mb/sr}$  im Schwerpunktsystem für 9.918 MeV Protonen [84] oder  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{CM}} \approx 150 \text{ mb/sr}$  bei 2.4 MeV [85]. Vgl. auch Anhang A.

Bei einem typischen Schwerionen-ERD-Experiment mit Ionen der Massenzahl  $A_1$ , einer Energie von  $E_1 \approx A_1 \cdot 1 \text{ MeV}$ ,  $\phi \approx 30^\circ$ ,  $\Delta\Omega \approx 10 \text{ msr}$  und  $M_1 \gg M_2 = \text{Protonenmasse}$  erhält man  $D_{\text{vers}}^{\text{ERD}} \approx 4 \cdot 10^8$  mit dem oben genannten Wert für  $T_{\text{vers}}$ . Wie die experimentellen Daten in Tab. 3.1 zeigen, ist bei der ERD allerdings die elektronische Schädigung ( $D_{\text{ion}}$ ) ausschlaggebend. Mit der so berechneten Schädigungszahl  $D_{\text{ion}}^{\text{ERD}} \approx 7 \cdot 10^{11}$  ( $T_{\text{ion}} = 5 \text{ eV}$ ) würde dies aber bedeuten, dass bei Verwendung eines Strahls mit  $1 \mu\text{m}^2$  Fläche  $10^{22}$  H-Atome/cm<sup>2</sup> vorhanden sein müssten, um in einem Pixel 100 Ereignisse nachzuweisen, oder entsprechend  $10^{26}$  H-Atome/cm<sup>3</sup> in einem Volumenelement mit  $1 \mu\text{m}^3$ . Dies ist um Größenordnungen mehr, als in jedem Material an Wasserstoff vorhanden wäre. Damit ist ein Wasserstoffnachweis mit "Mikro-ERD" unmöglich.

Falls leichte Ionen wie He für die Wasserstoffanalyse mittels ERD verwendet werden, kann jedoch die Überhöhung des Streuquerschnitts im Vergleich zum ERD-Streuquerschnitt aufgrund des wachsenden Anteils der starken Wechselwirkung genutzt werden. Für 10 MeV He-Ionen ist der Streuquerschnitt für Wasserstoff z. B. etwa 800 mb/sr im Laborsystem bei Streuwinkeln um  $30^\circ$  (abgeleitet von der inversen Reaktion gemessen in [87]). Zusammen mit einem vergrößerten Detektorraumwinkel  $\Delta\Omega \approx 100 \text{ msr}$  erhält man eine Schädigungszahl von  $D_{\text{vers}}^{\text{He-ERD}} \approx 7 \cdot 10^5$  oder  $D_{\text{ion}}^{\text{He-ERD}} \approx 1 \cdot 10^9$  und man gewinnt etwa drei Größenordnungen gegenüber der Schwerionen-ERD. Allerdings sind die Werte immer noch zwei Größenordnungen schlechter als für die pp-Streuung und aufgrund der experimentellen Erfahrung ist der Freisetzungsquerschnitt auch hier in der Größenordnung des Schädigungsquerschnitts für Ionisation (vgl. Tab. 3.1). Somit ist für He-Ionen die Schädigung um einen Faktor  $10^4$  bis  $10^5$  schlechter als für die pp-Streuung.

### Schädigungszahl für NRA

Eine weitere für den Wasserstoffnachweis häufig genutzte Technik ist die NRA mit  $^7\text{Li}$ -,  $^{15}\text{N}$ - oder  $^{19}\text{F}$ -Ionen [26]. Wie bereits in 2.4.2 diskutiert, ist es schwierig, NRA überhaupt an einem Mikrostrahl zu nutzen. Dennoch soll hier zum Vergleich auch die Schädigungswirkung der NRA im Folgenden berechnet werden.

Die Schädigung findet auf dem Weg des Strahls innerhalb der Probe statt und der Schädigungsquerschnitt  $\sigma_{\text{vers,ion}}$  kann mit Gl. (3.6) abgeschätzt werden, wenn für  $E_1$  näherungsweise die Resonanzenergie im Laborsystem eingesetzt wird. Die resonante Reaktion findet in einem Bruchteil der Probendicke, einem sogenannten *Resonanzfenster*, statt, bei dem die Energie der einfallenden Teilchen die Resonanzbedingung der Reaktion erfüllt. Die Gammaausbeute  $N_\gamma$  ist bei einer vorgegebenen atomaren Wasserstoffdichte  $\rho$  und dem Bremsvermögen  $dE/dz$  der einfallenden Ionen gegeben

durch (z. B. [27])

$$N_\gamma = \varepsilon N_i \varrho \frac{\frac{\pi}{2} \sigma_0 \Gamma}{dE/dz} \quad . \quad (3.12)$$

$N_i$  ist dabei die Anzahl der einfallenden Ionen,  $\sigma_0$  der Wirkungsquerschnitt bei dem Resonanzmaximum,  $\Gamma$  die Breite der Resonanzreaktion und  $\varepsilon = \varepsilon_\gamma \Delta\Omega/4\pi$  die Detektoreffizienz für einen Detektor mit einer Gammaeffizienz  $\varepsilon_\gamma$  und einem Detektorraumwinkel  $\Delta\Omega$ . Mit Gl. (3.12) kann die Schädigungszahl für NRA geschrieben werden als

$$D_{\text{vers,ion}}^{\text{NRA}} = \frac{N_{\text{vers,ion}}}{N_\gamma} = \frac{2\Delta z}{\pi\varepsilon\sigma_0\Gamma} \frac{dE}{dz} \sigma_{\text{vers,ion}} \quad , \quad (3.13)$$

mit einer Dicke  $\Delta z$  einer untersuchten Schicht, in der die Schädigungseffekte die ortsauflösende Messung beeinflussen. Hocheffiziente Detektoranordnungen können Werte von  $\varepsilon = 35\%$  erreichen [51]. Sogar bei dieser Ausstattung, und selbst wenn nur eine einzelne Schicht mit einer Dicke in der Größenordnung der möglichen Tiefenauflösung  $\delta z \approx \Gamma/(dE/dz)$  untersucht wird, erhält man für die Schädigungszahl durch Versetzungen  $D_{\text{vers}}^{\text{NRA}} \approx 4 \cdot 10^6$  und  $D_{\text{ion}}^{\text{NRA}} \approx 6 \cdot 10^9$  für die Ionisationen, wenn die 6.385 MeV Resonanz der  $H(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ -Reaktion verwendet wird. Bei Anwendung von Reaktionen mit breiteren Resonanzen sind die Schädigungszahlen in der gleichen Größenordnung oder sogar größer (s. Tab. 3.2). Für ein Tiefenprofil müssen allerdings 10–100 Punkte entlang der Strahlachse analysiert werden und die Schädigung wird bei jeder Punktanalyse in allen Tiefen induziert. Damit werden die Schädigungszahlen in der tatsächlichen Messung nochmals um ein bis zwei Größenordnungen erhöht.

### 3.4.3 Bewertung und Ergebnis

Tab. 3.2 fasst die Ergebnisse der berechneten Schädigungszahlen für die diskutierten Wasserstoffanalysemethoden zusammen. Der Vergleich zeigt, dass die Schädigungswirkung der pp-Streuung um zwei bis vier Größenordnungen geringer ist, als bei allen anderen bekannten Ionenstrahlanalyseverfahren. Grundlage dafür ist neben dem niedrigen Freisetzungsquerschnitt der hochenergetischen Protonen der große erreichbare Nachweisquerschnitt von 200 mb. Er wird zum einen durch die 500-fache Überhöhung des Streuquerschnitts gegenüber reiner Coulomb-Streuung und zum anderen durch die Verwendung eines Detektionsraumwinkels von 2.3 sr möglich [88]. Außerdem ist für Protonen die Schädigungszahl  $D_{\text{vers}}$  relevant, während für schwerere Ionen eher die Schädigungszahlen  $D_{\text{ion}}$  die Freisetzung von Wasserstoff wiedergeben. Somit ergibt sich für Protonenstrahlen nochmals eine Verbesserung um ca. drei Größenordnungen.

Deshalb ist es mit der pp-Streuung als einzigem Ionenstrahlanalyseverfahren möglich, Wasserstoffkonzentrationen im sub-ppm-Bereich mit Mikrometer-Ortsauflösung

Methode	Projektil- energie $E_1$	experimentelle Bedingungen	$D_{\text{vers}}$	$D_{\text{ion}}$
pp-Streuung	$> 3 \text{ MeV}$	$\Delta\Omega = 2.3 \text{ sr}$	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^7$
ERD	$1 \text{ MeV} \cdot A_1$	$\Delta\Omega = 10 \text{ msr}$	$4 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{11}$
He-ERD	10 MeV	$\Delta\Omega = 100 \text{ msr}$	$7 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^9$
NRA ( $^{15}\text{N}$ , 6.385 MeV)	7 MeV	$\varepsilon = 35 \%$	$> 4 \cdot 10^6$	$> 6 \cdot 10^9$
NRA ( $^{15}\text{N}$ , 13.35 MeV)	14 MeV	$\varepsilon = 35 \%$	$> 3 \cdot 10^6$	$> 6 \cdot 10^9$
NRA ( $^{19}\text{F}$ , 6.418 MeV)	7 MeV	$\varepsilon = 35 \%$	$> 1 \cdot 10^8$	$> 2 \cdot 10^{11}$
NRA ( $^{19}\text{F}$ , 16.44 MeV)	17 MeV	$\varepsilon = 35 \%$	$> 1 \cdot 10^7$	$> 2 \cdot 10^{10}$
NRA ( $^7\text{Li}$ , 3.07 MeV)	4 MeV	$\varepsilon = 35 \%$	$> 2 \cdot 10^8$	$> 3 \cdot 10^{11}$

**Tabelle 3.2:** Schädigungszahlen  $D_{\text{vers}}$  und  $D_{\text{ion}}$ , berechnet für verschiedene Methoden zur Wasserstoffanalyse mit der Annahme einer Energieschwelle von  $T_{\text{vers}} \approx 10 \text{ eV}$  für Versetzungen und  $T_{\text{ion}} \approx 5 \text{ eV}$  für Ionisationen.

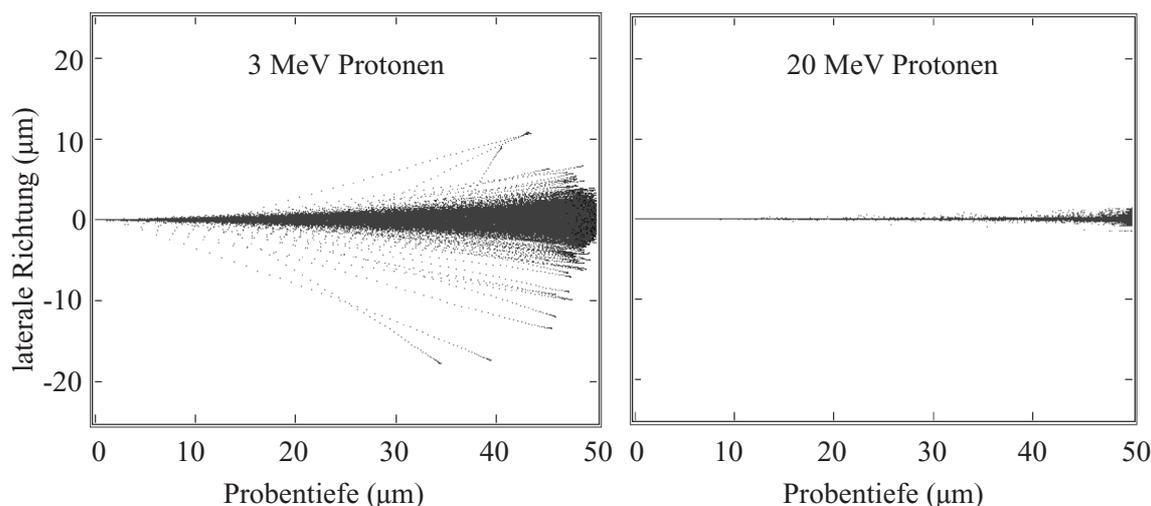
nachzuweisen. Die dazu notwendigen hohen Strahlfluenzen beeinflussen die Sensitivität nicht, wie die Messung in Abb. 3.6a für die Diamantschicht bei  $10^{17}$  Protonen/cm<sup>2</sup> zeigt. Selbst bei weniger strahlenresistenten Materialien wie Mylar ist bei diesen Fluenzen noch keine Schädigung zu beobachten (Abb. 3.6b). [88, 89]

## 3.5 Laterale Auflösung

Mit dem geringen Schädigungspotential ist also eine grundlegende Voraussetzung für den Einsatz eines Mikrostrahls gegeben. In diesem Abschnitt können nun die Anforderungen diskutiert werden, die zum Erreichen einer Mikrometer-Auflösung erfüllt werden müssen.

Die Fokussierung des Protonenstrahls auf einen Durchmesser besser als  $1 \mu\text{m}$  ist eine nahe liegende Voraussetzung für die ionenmikroskopische Abbildung. Die Kleinwinkelstreuung der Projektilionen führt jedoch zu einer Aufstreuung in der Probe, die die laterale Auflösung in tieferen Probenschichten verschlechtert. Protonen sind an sich schon die geeignetste Projektilsorte für die Ionenmikroskopie, da der Halbwertswinkel der Winkelverteilung bei der Aufstreuung mit den Kernladungszahlen von Projektil und Target ansteigt. Weiter ist die laterale Aufstreuung des Strahls nach [90, 91] in etwa proportional zur 1.5-ten Potenz der Probendicke und indirekt proportional zur Projektilenergie.

Abb. 3.8 zeigt eine TRIM-Simulation [60] von 3 MeV Protonen im Vergleich zu 20 MeV Protonen beim Durchgang durch  $50 \mu\text{m}$  Diamant. Für 3 MeV Protonen erreicht



**Abbildung 3.8:** Vergleich der lateralen Aufstreuung von 3 MeV und 20 MeV Protonen in Diamant simuliert mit einer TRIM-Kalkulation. Bei 3 MeV Protonen beträgt die Breite der lateralen Aufstreuung schon bei einer Tiefe von  $30\ \mu\text{m}$  etwa  $1\ \mu\text{m}$  (FWHM), bei 20 MeV Protonen in dieser Tiefe dagegen nur 140 nm und selbst bei  $50\ \mu\text{m}$  Tiefe erst 310 nm [92].

die laterale Verteilung durch die Aufstreuung schon eine volle Halbwertsbreite (FWHM) von etwa  $1\ \mu\text{m}$  bei einer Tiefe von  $30\ \mu\text{m}$  [92] und zerstört damit die Mikrometer-Auflösung des Strahls. Für 20 MeV beträgt die Aufstreuung in dieser Tiefe nur etwa 140 nm und ist selbst bei einer Tiefe von  $50\ \mu\text{m}$  mit 310 nm FWHM noch ausreichend gering um eine Abbildung mit Mikrometer-Auflösung oder sogar darunter zu erreichen.

Die Simulation illustriert die Notwendigkeit von hohen Protonenenergien über 10 MeV. Speziell bei der pp-Streuung folgt dies schon aus der in Abschnitt 3.2 erläuterten Forderung der maximal analysierbaren Probendicke. Hier ist der Münchener 14 MV Tandembeschleuniger mit hohen Protonenenergien bis zu 28 MeV eine ideale Voraussetzung für die Wasserstoffmikroskopie. Die einzigartige Möglichkeit, diese Energien mit ausreichender Strahlqualität auf sub- $\mu\text{m}$ -Durchmesser zu fokussieren, bietet das Rasterionenmikroskop SNAKE, wie am Ende des Kapitels erläutert. Zunächst ist für eine dreidimensionale Abbildung jedoch die Diskussion der erreichbaren Tiefenauflösung notwendig.

### 3.6 Tiefenauflösung und geometrische Effekte

Die pp-Streuung erlaubt die Vermessung der Tiefenprofile von Wasserstoffverteilungen, indem der Energieverlust der nachgewiesenen koinzidenten Protonen gemessen wird. Um die Fragestellung des Wasserstoffs in Diamantschichten zu klären, ist z. B.

eine Tiefenauflösung besser  $10 \mu\text{m}$  notwendig, um den hohen Wasserstoffgehalt an den Oberflächen von dem Gehalt im Inneren unterscheiden zu können.

Hier werden im Folgenden die grundlegenden Zusammenhänge diskutiert, um die unter optimalen Voraussetzungen erreichbare Tiefenauflösung zu bestimmen. Aus den Abschnitten 3.3 und 3.4 ist ein möglichst großer Raumwinkel eine Hauptanforderung zur Durchführung der Wasserstoffmikroskopie mittels pp-Streuung. Ein großer Raumwinkel impliziert jedoch geometrische Effekte, die die Energieauflösung und damit die Tiefenanalyse beeinflussen. Unter der Vereinfachung einer flachen Probe mit homogenen Schichten parallel zur Oberfläche, sollen im Folgenden diese geometrischen Effekte und ihre Optimierung diskutiert werden. Im quantitativen Vergleich mit anderen die Tiefenauflösung beeinflussenden Effekte kann schließlich die erreichbare Tiefenauflösung abgeschätzt werden.

Die zwei koinzident unter den Winkeln  $\theta$  und, in nichtrelativistischer Näherung,  $90^\circ - \theta$  nachgewiesenen Protonen haben bei Streuung in einer bestimmten Tiefe  $z$  nach Durchtritt der Probe mit der Dicke  $d$  die Energien (Abb. 3.9a)

$$\begin{aligned} E_1(\theta, z, d) &= E_z \cos^2 \theta - \frac{S(E_z \cos^2 \theta)}{\cos \theta} \cdot (d - z) \quad \text{und} \\ E_2(90^\circ - \theta, z, d) &= E_z \sin^2 \theta - \frac{S(E_z \sin^2 \theta)}{\sin \theta} \cdot (d - z) \quad . \end{aligned} \quad (3.14)$$

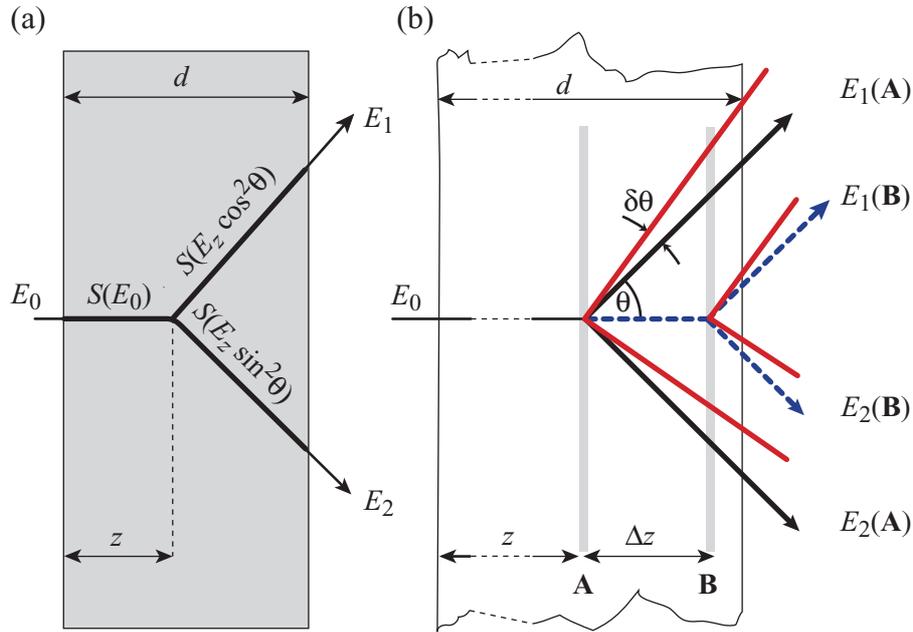
Dabei ist  $E_z = E_0 - S(E_0)$  die Energie des an den Streuort in der Tiefe  $z$  ankommenden Protons mit der ursprünglichen Energie  $E_0$  und dem Bremsvermögen  $S(E_0)$ . Direkt nach der Streuung haben die beiden Protonen die Energien  $E_z \cos^2 \theta$  und  $E_z \sin^2 \theta$ . Gl. (3.14) ist eine Näherung für kleine Probendicken  $d$ , bei denen die Änderung des Bremsvermögens  $S(E)$  der Protonen auf den Wegen vernachlässigbar ist. Für dicke Proben muss ein entlang der Wege gemitteltes Bremsvermögen verwendet werden, um den richtigen Energieverlust zu erhalten. Die Energiesumme

$$E_{\text{sum}}(\theta, z, d) = E_1(\theta, z, d) + E_2(90^\circ - \theta, z, d) \quad (3.15)$$

ist nach Gl. (3.14) eine von dem Streuwinkel  $\theta$ , der Tiefe  $z$  und der Probendicke  $d$  abhängige Größe.

Zwei Schichten A und B, die sich jeweils in einer Tiefe  $z$  und  $z + \Delta z$  (Abb. 3.9b) befinden, können noch aufgelöst werden, wenn die Gesamtenergiebreite  $\delta E_{\text{tot}}(\theta, z, d)$  einer infinitesimal dünnen  $\delta$ -Schicht in der Tiefe  $z$  kleiner ist, als der Unterschied in der Energiesumme der beiden Wasserstoffschichten,

$$\delta E_{\text{tot}}(\theta, z, d) < E_{\text{sum},B} - E_{\text{sum},A} = \left( \frac{S(E_z \cos^2 \theta)}{\cos \theta} + \frac{S(E_z \sin^2 \theta)}{\sin \theta} - S(E_0) \right) \Delta z \quad .$$



**Abbildung 3.9:** Illustration der Energieanalyse und des korrelierten Weglängeneffekts: (a) Skizze der pp-Streugeometrie mit den entsprechenden Bremsvermögen  $S(E)$  beim Durchtritt durch die Probe. (b) Eine Änderung des Streuwinkels im Bereich einer Winkelbreite  $\delta\theta$  verursacht eine Veränderung der Weglängen zusammen mit verändertem Bremsvermögen  $S(E)$  auf jedem Pfad. Es entsteht in zweiter Ordnung eine Verbreiterung der Energiesumme der gestreuten Protonen. Zwei Schichten A und B im Abstand  $\Delta z$  können noch aufgelöst werden, wenn diese Verbreiterung  $\delta E_{weg}$  kleiner als der Unterschied in der Energiesumme  $E_{sum}(B) - E_{sum}(A)$  ist.

(3.16)

Dabei wurde der Unterschied des Bremsvermögens der gestreuten Protonen bei Streuung an den verschiedenen Schichten vernachlässigt (z. B.  $S(E_z \cos^2 \theta) \approx S(E_{z+\Delta z} \cos^2 \theta)$ ). Die Gesamtenergiebreite oder Auflösung  $\delta E_{tot}(\theta, z, d)$  ergibt sich aus mehreren voneinander unabhängigen Beiträgen:

1. Energieauflösung des Detektors  $\delta E_{det}$

Für den Fall der pp-Streuung mit Protonen im Energiebereich von 20 MeV müssen bei einem Koinzidenzereignis jeweils zwei Protonen mit etwa 10 MeV nachgewiesen werden (Spezialfall  $\theta = 45^\circ$ ). Für die Detektorenergieauflösung  $\delta E_{det}$  können mit Silizium-Halbleiterdetektoren, die in diesem Fall am besten geeignet sind<sup>(9)</sup>, inklusive der Beiträge der Ausleseelektronik prinzipiell Werte von etwa 20 keV pro Proton erreicht werden, wie in Abschnitt 4.1.3 ausgeführt. Für den

<sup>(9)</sup>vgl. Abschnitt 4.1

in dieser Arbeit eingesetzten Detektor wird aus den Gründen, die dort erklärt werden, eine gesamte Detektorenergieauflösung von  $\delta E_{\text{det}} = 60 \text{ keV}$  für 10 MeV Protonen erreicht. Um eine realistische Obergrenze für die Tiefenaufösung abzuschätzen, wird daher dieser Wert verwendet. Er ist in dem relevanten Bereich energieunabhängig, da er bei dem verwendeten Detektor in erster Linie durch Kapazitiv- und Stromrauschen bestimmt wird. Für ein Koinzidenzereignis ergibt dies somit unter allen Streuwinkeln einen Gesamtbeitrag von  $\sqrt{2} \cdot \delta E_{\text{det}}$

2. Energiebreite des Strahls  $\delta E_{\text{beam}}$

Dieser Beitrag ist bei Mikrostrahlen (z. B.  $\delta E_{\text{beam}}/E_0 \approx 10^{-5}$  bei SNAKE [93]) im Vergleich zur Detektoraufösung irrelevant.

3. Energieverluststreuung  $\delta E_{\text{stragg}}(\theta, z, d)$

Die Energieverluststreuung der einfallenden und der gestreuten Protonen ist das entscheidende physikalische Limit der erreichbaren Tiefenaufösung: Sie kann mit Hilfe der Formel von Bohr [94] berechnet werden. Die Energiebreite der Energiesumme der beiden Protonen erhält man durch quadratische Addition der Energiebreiten der verschiedenen Pfade,

$$\delta E_{\text{stragg}}(\theta, z, d) = C_{\text{stragg}} \sqrt{\left( \frac{1}{\cos \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \right) (d - z) + z} \quad , \quad (3.17)$$

mit  $C_{\text{stragg}} = \sqrt{8 \ln 2 \cdot 4\pi e^4 Z_3 n}$ , abhängig von der Kernladungszahl der Matrixatome  $Z_3$  und der atomaren Dichte  $n$  der Probe.

4. Geometrische Effekte  $\delta E_{\text{geo}}(\theta, z, d)$

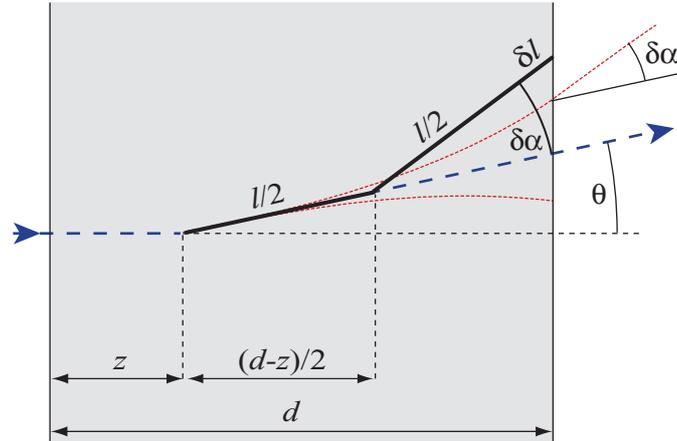
Die Energiebreite durch geometrische Effekte  $\delta E_{\text{geo}}(\theta, z, d)$  hat mehrere Beiträge, die im Folgenden ausführlich diskutiert werden.

### 3.6.1 Weglängeneffekt durch Kleinwinkelstreuung

Die durch Kleinwinkelstreuung entlang eines Weges  $l$  verursachte Winkelaufstreuung  $\delta\alpha(l)$  kann nach [90] abgeschätzt werden. Diese Winkelaufstreuung induziert eine Unschärfe in der Weglänge des einfallenden und jedes ausgehenden, gestreuten Protons und bewirkt schließlich eine gesamte Energieunschärfe für jedes nachgewiesene Proton. Zur Vereinfachung wird diese Unschärfe durch eine Näherung zweier geradliniger Wege berechnet, wie in Abb. 3.10 skizziert.

In erster Ordnung ergibt dies eine gesamte Breite der Weglängenverteilung für jedes Proton von

$$\delta l = \frac{1}{2}(d - z) \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} \delta\alpha \Big|_{l=\frac{d-z}{\cos \theta}} \quad , \quad (3.18)$$



**Abbildung 3.10:** Illustration zum Weglängeneffekt durch Kleinwinkelstreuung. Zur vereinfachten Berechnung der Weglängenunschärfe, die die Winkelaufstreuung  $\delta\alpha$  (halbe Halbwertsbreite) induziert, wird die tatsächliche Einhüllende (gepunktete Linie) durch einen Pfad angenähert, wie mit der schwarzen durchgehenden Linie gekennzeichnet. Daraus ergibt sich eine Weglängendifferenz  $\delta l$  im Vergleich zu dem nichtaufgestreuten Pfad.

abhängig vom Streuwinkel  $\theta$ , der Probendicke  $d$  und der Tiefe  $z$ , in der das Streueignis stattfindet. Die Winkelaufstreuung des einfallenden Protons ( $\theta = 0^\circ$ ) ist klein im Vergleich zu der der gestreuten Protonen. Unter Annahme eines konstanten Bremsvermögens  $S(E)$  entlang jedes Weges, erhält man eine Gesamtenergieunschärfe für beide Protonen von

$$\delta E_\alpha(\theta, z, d) = \sqrt{\left(S(E_z \cos^2 \theta) \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} \delta\alpha_{l=\frac{d-z}{\cos \theta}}\right)^2 + \left(S(E_z \sin^2 \theta) \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \delta\alpha_{l=\frac{d-z}{\sin \theta}}\right)^2} \cdot \frac{d-z}{2} \quad (3.19)$$

### 3.6.2 Korrelierter Weglängeneffekt

Durch den riesigen Detektorraumwinkel, der für den effizienten Wasserstoffnachweis nötig ist, und die dadurch bedingte endliche Winkelaufösung werden weitere geometrische Effekte induziert. Die in erster Ordnung üblicherweise auftretende kinematische Verbreiterung der Energie, verursacht durch eine Unsicherheit in der Rückstoßenergie direkt nach dem Streueignis, ist bei der pp-Streuung nicht relevant, da die Energien der beiden detektierten Protonen summiert werden und diese Summe bei der elastischen Streuung unabhängig vom Winkel immer die Energie des einfallenden Protons ergibt. In zweiter Ordnung tritt jedoch als geometrischer Effekt ein Weglängeneffekt der zwei gestreuten Protonen auf. Dabei ergibt die nichtlineare Abhängigkeit der Weglänge und des Bremsvermögens vom Streuwinkel eine Änderung in der Energiesumme mit dem Streuwinkel  $\theta$ . Wenn der Streuwinkel  $\theta$  wie in Abb. 3.9b skizziert um einen

kleinen Wert  $\delta\theta$  verändert ist, der eine gegebene Winkelunsicherheit darstellt, kann die Differenz zwischen der Energiesumme  $E_{\text{sum}}(\theta + \delta\theta, z, d)$  und  $E_{\text{sum}}(\theta, z, d)$  mit Hilfe von Gln. (3.15) und (3.14) berechnet werden. Die Wege und die Bremsvermögen der beiden Protonen sind dabei aufgrund der vorgegebenen Kinematik voneinander abhängig, weshalb dieser Effekt hier "korrelierter Weglängeneffekt  $\delta E_{\text{weg}}$ " genannt wird und man erhält

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{weg}}(\theta, z, d, \delta\theta) &= E_{\text{sum}}(\theta, z, d) - E_{\text{sum}}(\theta + \delta\theta, z, d) \\ &= - \left[ \frac{S(E_z \cos^2 \theta)}{\cos \theta} - \frac{S(E_z \cos^2(\theta + \delta\theta))}{\cos(\theta + \delta\theta)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{S(E_z \sin^2 \theta)}{\sin \theta} - \frac{S(E_z \sin^2(\theta + \delta\theta))}{\sin(\theta + \delta\theta)} \right] (d - z) . \end{aligned} \quad (3.20)$$

Der Effekt ist null für eine Wasserstoffschicht an der Rückseite der Probe ( $z = d$ ) und maximal an der Vorderseite ( $z = 0$ ). Für eine direkte Diskussion des Effekts wird im Folgenden das Bremsvermögen  $S(E)$  nach Bethe–Bloch [95] unter Vernachlässigung der relativistischen Terme berechnet,

$$S(E) = n \cdot 2\pi e^4 Z_1^2 Z_3 \frac{M_1 \ln(4m_e M_1^{-1} I^{-1} E)}{m_e E} , \quad (3.21)$$

mit der Targetdichte  $n$  in  $\text{at}/\text{cm}^3$ , der Kernladungszahl  $Z_1$  und  $Z_3$  des Projektils bzw. der Matrixatome, der Projektilmasse  $M_1$  und der Elektronenmasse  $m_e$ .  $I$  ist das mittlere Ionisationspotential, das in dieser Diskussion mit  $11.5 \cdot Z_3$  abgeschätzt wird [60].

Gl. (3.20) kann in eine Taylor–Reihe nach  $\delta\theta$  entwickelt werden. Lässt man die logarithmischen Terme in Gl. (3.21) konstant, erhält man folgenden Ausdruck für Gl. (3.20):

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{weg}}(\theta, z, d, \delta\theta) &= \left[ 3 \left( S(E_z \cos^2 \theta) \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} - S(E_z \sin^2 \theta) \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \right) \delta\theta \right. \\ &\quad + \frac{3}{2} \left( S(E_z \cos^2 \theta) \frac{3 \sin^2 \theta + 1}{\cos^3 \theta} + S(E_z \sin^2 \theta) \frac{\cos^2 \theta + 1}{\sin^3 \theta} \right) \delta\theta^2 \\ &\quad \left. + \mathcal{O}(\delta\theta^3) \right] (d - z) . \end{aligned} \quad (3.22)$$

$\mathcal{O}(\delta\theta^3)$  ist eine Funktion dritter Ordnung. Der lineare Faktor bei  $\delta\theta$  ist null bei  $\theta = 45^\circ$ . Damit ergibt sich nur eine quadratische Abhängigkeit der induzierten Energieverbreiterung von einer Winkeländerung  $\delta\theta$ . Bei Streuwinkeln nahe  $\theta = 60^\circ$  bzw.  $30^\circ$  wird jedoch der lineare Term wesentlich größer als der quadratische Term. Eine grob abgeschätzte, aber schnelle Berechnung von Gl. (3.22) erhält man, wenn die logarithmischen Terme

des Bremsvermögens aus Gl. (3.21) für alle enthaltenen Energien konstant gehalten werden, also z. B.  $\ln(m_e M_1^{-1} I^{-1} E(\theta, z)) = \ln(m_e M_1^{-1} I^{-1} E_z)$ ,

$$\begin{aligned} & \delta E_{\text{weg}}(\theta, z, d, \delta\theta) \\ & \approx \left[ 3 \left( \frac{\sin \theta}{\cos^4 \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin^4 \theta} \right) \delta\theta + \frac{3}{2} \left( \frac{3 \sin^2 \theta + 1}{\cos^5 \theta} + \frac{3 \cos^2 \theta + 1}{\sin^5 \theta} \right) \delta\theta^2 \right. \\ & \quad \left. + \mathcal{O}(\delta\theta^3) \right] S(E_z)(d - z) \quad . \end{aligned} \quad (3.23)$$

Im Folgenden wird eine relative Tiefenauflösung berechnet, welche hier als Verhältnis der schlechtesten Tiefenauflösung  $\delta d_{\text{max}}$  zur Gesamttiefe  $d$  verstanden wird.  $\delta d_{\text{max}}$  ist gegeben durch die Auflösung an der Vorderseite ( $z = 0$ ), an der  $\delta E_{\text{weg}}$  maximal wird. Das Verhältnis  $\delta d_{\text{max}}/d$  ist bestimmt durch das Verhältnis von  $\delta E_{\text{weg}}(\theta, z = 0, d, \delta\theta)$  zu dem Unterschied in der Energiesumme bei Streuung an Vorder- und Rückseite, berechnet nach Gl. (3.15). Für alle auftretenden Bremsvermögen werden in einer noch größeren Vereinfachung als in Gl. (3.23) alle Unterschiede in den Logarithmen vernachlässigt und man erhält

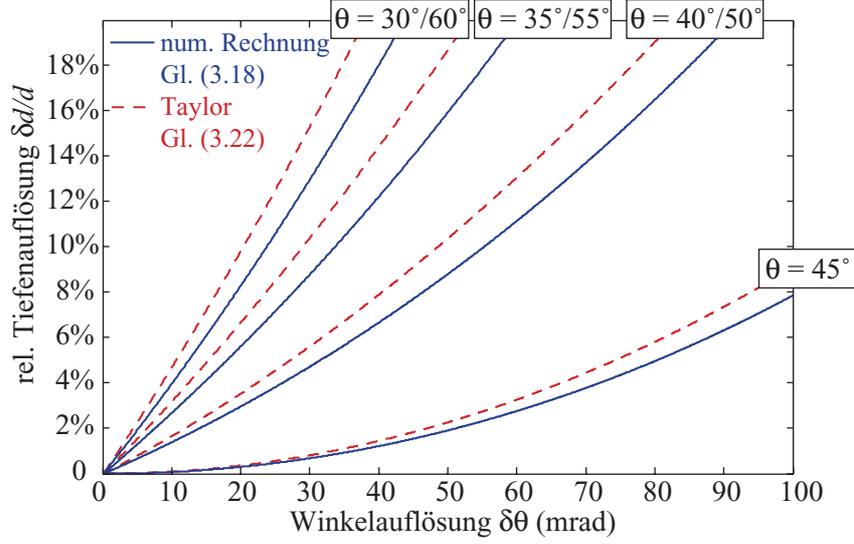
$$\begin{aligned} \frac{\delta d_{\text{max}}}{d} &= \frac{\delta E_{\text{weg}}(z = 0)}{E_{\text{sum}}(z = d) - E_{\text{sum}}(z = 0)} \\ &= 3 \left( \frac{\tan^4 \theta}{1 + \tan^3 \theta - \sin^3 \theta} - \frac{\cot^4 \theta}{1 + \cot^3 \theta - \cos^3 \theta} \right) \delta\theta \\ &+ \frac{3}{2} \left( \frac{4 \cot^2 \theta + 1}{1 + \tan^3 \theta - \sin^3 \theta} + \frac{4 \tan^2 \theta + 1}{1 + \cot^3 \theta - \cos^3 \theta} \right) \delta\theta^2 + \mathcal{O}(\delta\theta^3) \quad . \end{aligned} \quad (3.24)$$

Diese Beziehung zeigt, dass die relative Tiefenauflösung  $\delta d_{\text{max}}/d$ , bedingt durch die geometrischen Effekte, nur vom Streuwinkel  $\theta$  und der Winkelauflösung  $\delta\theta$  abhängt.

Die nach Gl. (3.24) berechneten Verhältnisse  $\delta d_{\text{max}}/d$  und die ohne Näherung nach Gl. (3.20) mit Gl. (3.21) exakt berechneten Werte sind in Abb. 3.11 in Abhängigkeit einer vorgegebenen Winkelauflösung  $\delta\theta$  für einige Streuwinkel  $\theta$  aufgetragen. Dies zeigt, dass die Streuung an den äußeren Winkeln deutlich kritischer von der Winkelauflösung abhängt als die Streuung in der symmetrischen Mitte bei  $45^\circ$ . Eine Winkelauflösung unter 10 mrad ist bei steilen Winkeln ( $30^\circ/60^\circ$ ) notwendig, um eine relative Tiefenauflösung besser als 5 % zu erhalten.

### 3.6.3 Winkelauflösung

Bevor eine Berechnung der erreichbaren Tiefenauflösung möglich wird, müssen die infrage kommenden Faktoren einer Winkelverbreiterung und die Auflösungsgrenze für eine Winkelmessung in Bezug auf den Weglängeneffekt diskutiert werden. Die gesamte



**Abbildung 3.11:** Beitrag des korrelierten Weglängeneffekts zur relativen Tiefenauflösung in Abhängigkeit einer vorgegebenen Winkelauflösung  $\delta\theta$  für verschiedene Streuwinkel  $\theta$  (berechnet für 20 MeV  $pp$ -Streuung in Diamant).

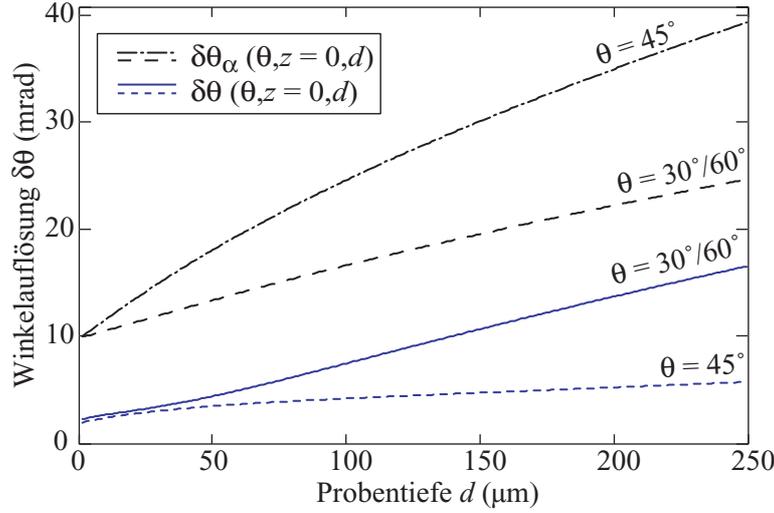
Winkelverbreiterung enthält als Beiträge die Strahldivergenz  $\delta\beta$ , eine endliche Winkelauflösung des Detektors  $\delta\varphi$  und eine Breite  $\delta\alpha$ , induziert durch Kleinwinkelstreuung wie in Abschnitt 3.6.1. Alle diese Beiträge müssen in dem korrelierten Weglängeneffekt berücksichtigt werden. Speziell bei Rasterionenmikroskopen wie SNAKE mit einem kurzen Arbeitsabstand ist  $\delta\beta$  etwa 20 mrad und kann nicht vernachlässigt werden.

$\delta\alpha$  und  $\delta\varphi$  können allerdings in Bezug auf den korrelierten Weglängeneffekt in großem Ausmaß reduziert werden, indem der Streuwinkel indirekt über die Energieinformation jedes einzelnen koinzidenten Protons bzw. deren Energiedifferenz bestimmt wird, wie von Sjöland u. a. vorgeschlagen wurde [58]. Die Soll-Energiedifferenz der beiden Protonen kann über Gl. (3.14) berechnet werden. Implizite Differentiation dieser Energiedifferenz ergibt die mögliche Winkelauflösung

$$\begin{aligned} \delta\theta_{\text{diff}}(\theta, z, d) &= \left[ 2E_z \sin 2\theta + 3(d - z)S(E_z) \left( \frac{\cos \theta}{\sin^4 \theta} + \frac{\sin \theta}{\cos^4 \theta} \right) \right]^{-1} \cdot \delta E_{\text{tot}}(\theta, z, d) \quad , \end{aligned}$$

wobei die gesamte Energieauflösung  $\delta E_{\text{tot}}(\theta, z, d)$  nicht nur durch die Detektorauflösung  $\delta E_{\text{det}}$ , sondern auch durch die Energieverluststreuung  $\delta E_{\text{stragg}}(\theta, z, d)$  und die durch die Kleinwinkelstreuung induzierte Verbreiterung  $\delta E_{\alpha}(\theta, z, d)$  verursacht wird. Da diese Beiträge unkorreliert sind, erhält man

$$\delta E_{\text{tot}}(\theta, z, d) = \sqrt{2 \cdot \delta E_{\text{det}}^2 + \delta E_{\text{stragg}}(\theta, z, d)^2 + \delta E_{\alpha}(\theta, z, d)^2} \quad . \quad (3.25)$$



**Abbildung 3.12:** Erreichbare Winkelauflösung  $\delta\theta$  durch Analyse der Energie beider Protonen in Abhängigkeit der Probentiefe  $d$  ( $\delta E_{det} = 60$  keV). Im Vergleich dazu ist die resultierende Auflösung  $\delta\theta_\alpha$  aufgetragen, die sich bei direkter Messung des Winkels z. B. mit einem ortsempfindlichen Detektor unter Annahme einer Winkelauflösung von  $\delta\varphi = 10$  mrad ergibt. In dieser Abschätzung wurde eine mögliche Strahldivergenz  $\delta\beta$  vernachlässigt, um die Unterschiede der Methoden hervorzuheben.

In Bezug auf den korrelierten Weglängeneffekt  $\delta E_{weg}(\theta, z, d, \delta\theta)$ , verursacht durch eine gewisse Energiebreite, muss neben dieser Winkelauflösung auch die Strahldivergenz  $\delta\beta$  in der Berechnung der gesamten möglichen Winkelverbreiterung  $\delta\theta$  berücksichtigt werden,

$$\delta\theta(\theta, z, d) = \sqrt{\delta\theta_{\text{diff}}(\theta, z, d)^2 + \delta\beta^2} \quad . \quad (3.26)$$

Zur Illustration ist in Abb. 3.12 für  $\delta E_{det} = 60$  keV die mögliche Winkelauflösung  $\delta\theta|_{\delta\beta=0}$  in Abhängigkeit von der Probendicke  $d$  aufgetragen, und zwar im schlechtesten Fall für  $z = 0$  bei unterschiedlichen Streuwinkeln  $\theta$  (20 MeV pp-Streuung an einer Diamant-Probe). Im Vergleich dazu ist die Winkelauflösung

$$\delta\theta_\alpha(\theta, z, d) = \sqrt{\left(\delta\alpha|_{l=\frac{d-z}{\cos\theta}}\right)^2 + \delta\varphi^2 + \delta\beta^2} \quad (3.27)$$

aufgetragen, die erreicht werden kann, wenn einer der Streuwinkel direkt mit einem ortsempfindlichen Detektor mit einer festen Winkelauflösung von z. B.  $\delta\varphi = 10$  mrad gemessen wird. In beiden Fällen wurde hier  $\delta\beta = 0$  gesetzt. Diese Rechnung zeigt, dass die Winkelbestimmung über die Energieinformation deutlich genauer ist. Insbesondere wirkt sich dies bei dickeren Proben aus, sodass selbst bei einer Dicke von

einigen  $100 \mu\text{m}$  eine Winkelauflösung unter  $20 \text{ mrad}$  bei steilen Streuwinkeln ( $\theta = 60^\circ$ ) erreicht werden kann. Allerdings funktioniert diese Methode nur bei homogenen Schichten mit einer ebenen Probe, da man für beide Protonen die gleichen Umgebungen bzgl. des Bremsvermögens benötigt. In beiden Fällen der Winkelbestimmung muss auch die Strahldivergenz  $\delta\beta$  des Mikrostrahls als ein Hauptbeitrag unter realen Bedingungen berücksichtigt werden.

### 3.6.4 Vergleich der Beiträge und gesamte Tiefenauflösung

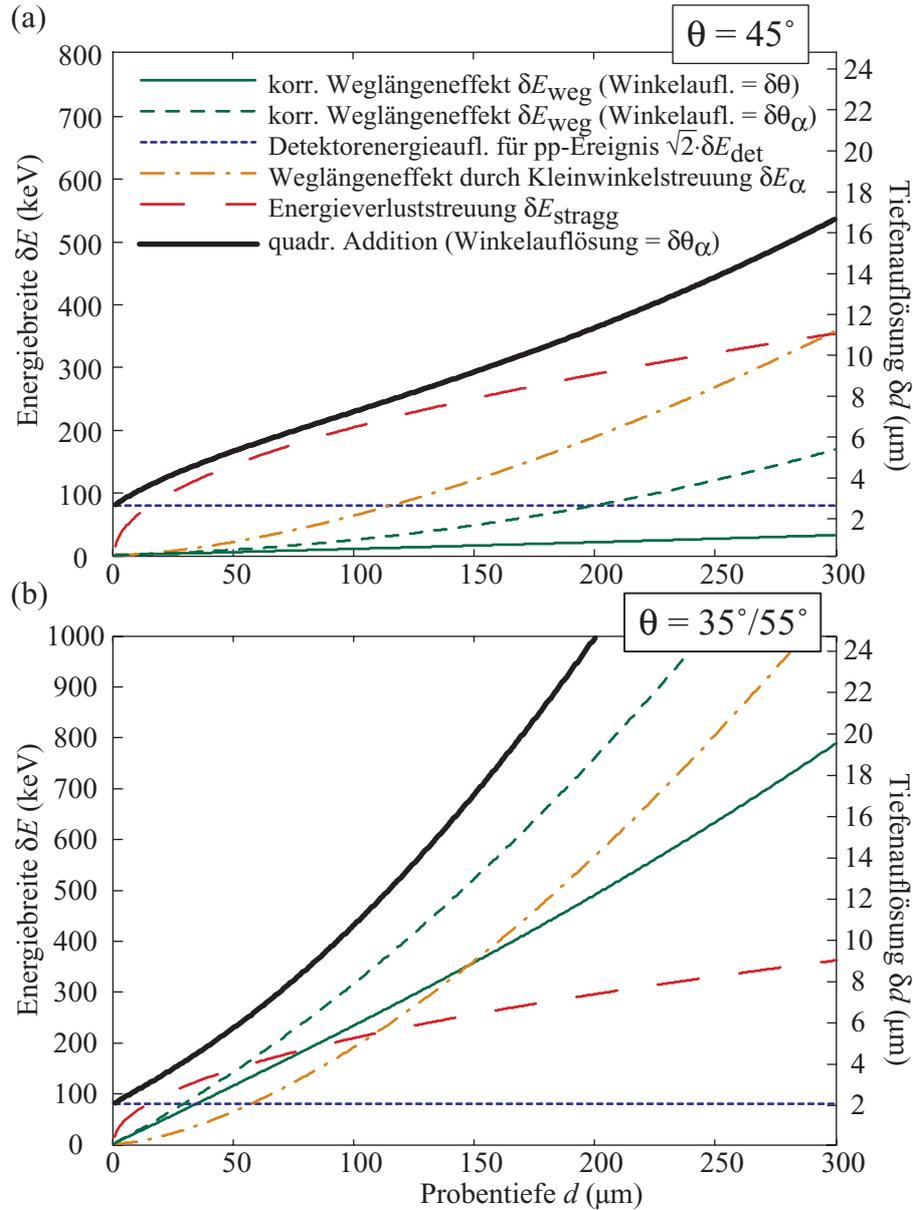
Die Verbreiterung der Energieschärfe durch den Weglängeneffekt wird bei indirekter Winkelmessung mit  $\delta E_{\text{weg}}(\delta\theta)$  und bei direkter Winkelmessung mit  $\delta E_{\text{weg}}(\delta\theta_\alpha)$  bezeichnet. In Abb. 3.13a werden diese beiden Beiträge mit den Beiträgen durch Kleinwinkelstreuung  $\delta E_\alpha$ , durch Energieverluststreuung  $\delta E_{\text{stragg}}$  und dem Beitrag der Detektorenergieauflösung pro Koinzidenzereignis  $\sqrt{2} \cdot \delta E_{\text{det}}$  verglichen. Die Werte sind in Abhängigkeit der Probendicke  $d$  für einen Streuwinkel  $\theta = 45^\circ$  aufgetragen, wenn der Streuort an der Vorderseite bei  $z = 0$  liegt, bei der die resultierende Tiefenauflösung am schlechtesten ist. Die Werte sind exemplarisch für  $E_0 = 20 \text{ MeV}$  und für eine Diamantprobe mit einer atomaren Dichte von  $n = 1.7 \cdot 10^{23} \text{ at/cm}^3$  gerechnet, unter der Annahme einer Strahldivergenz von  $\delta\beta = 20 \text{ mrad}$  und einer Detektorwinkelauflösung  $\delta\varphi = 10 \text{ mrad}$ . Zusätzlich ist die jedem Beitrag entsprechende absolute Tiefenauflösung an der Vorderseite

$$\delta d = \frac{\delta E(z=0)}{E_{\text{sum}}(z=d) - E_{\text{sum}}(z=0)} d \quad (3.28)$$

an die rechte Achse skaliert. Unter der Näherung, dass alle Effekte unkorreliert sind, zeigt die obere dicke Linie die gesamte Energieverbreiterung und Tiefenauflösung, berechnet durch quadratische Addition der Einzelbeiträge  $\sqrt{2} \cdot \delta E_{\text{det}}$ ,  $\delta E_{\text{stragg}}$ ,  $\delta E_\alpha$  und  $\delta E_{\text{weg}}(\delta\theta_\alpha)$  im Fall der direkten Winkelmessung.

Bei kleinen Probendicken ist die Tiefenauflösung durch die Detektorenergieauflösung  $\delta E_{\text{det}}$  und den niedrigen Energieverlust der hochenergetischen Protonen auf etwa  $5 \mu\text{m}$  begrenzt. Mit einer Verbesserung der Detektorenergieauflösung um einen Faktor 2 könnten für dünne Proben sogar noch Werte bis  $1 \mu\text{m}$  erreicht werden.

Bei Probendicken über  $100 \mu\text{m}$  wird jedoch die Energieverluststreuung  $\delta E_{\text{stragg}}$  zu einem Hauptbeitrag. Bei den äußeren Streuwinkeln  $\theta = 35^\circ/55^\circ$  ist die Situation jedoch anders, wie Abb. 3.13b zeigt: Die Beiträge des korrelierten Weglängeneffekts  $\delta E_{\text{weg}}(\delta\theta)$  und des Weglängeneffekts durch Kleinwinkelstreuung  $\delta E_\alpha$  wird bei Probendicken über  $100 \mu\text{m}$  dominant. Außerdem übersteigt der korrelierte Weglängeneffekt  $\delta E_{\text{weg}}(\delta\theta_\alpha)$  ein akzeptables Limit. Deshalb ist es notwendig, den Streuwinkel indirekt über die Energieinformation zu bestimmen und die Winkelaufstreuung für diesen Effekt zu unter-



**Abbildung 3.13:** Vergleich der unterschiedlichen Beiträge zur Energieunschärfe bzw. Tiefenauflösung in Abhängigkeit der Probendicke  $d$  (a) für Streuwinkel um  $45^\circ$  und (b) bei äußeren Winkeln  $35^\circ/55^\circ$ . (Rechnung für eine Diamantprobe,  $n = 1.7 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , 20 MeV Protonen, Strahldivergenz  $\delta\beta = 20 \text{ mrad}$ , Detektorenergieauflösung  $\delta E_{\text{det}} = 60 \text{ keV}$ ). Die Energieunschärfe ist an der rechten Ordinate in eine Tiefenskala umgerechnet (nach [60]). Der korrelierte Weglängeneffekt wurde sowohl für den Fall einer direkten Winkelmessung mit  $\delta\varphi = 10 \text{ mrad}$  (gestrichelte Linie) als auch unter Verwendung der Energiedifferenz zur Winkelbestimmung (durchgezogene Linie) berechnet. Die dicke Linie zeigt die Gesamtauflösung im ersten Fall (direkte Winkelmessung) unter der Annahme, dass die Effekte nicht korreliert sind.

drücken. Als Ergebnis erreicht man eine gesamte relative Tiefenauflösung besser als 10 % bis hin zu einer Probentiefe von einigen  $100\ \mu\text{m}$  [88]. Damit ist der schlechteste Wert der Auflösung an der strahlzugewandten Seite zu verstehen. Für Tiefen nahe der strahlabgewandten Seite beeinflusst nur die Detektorenergieauflösung und die Energieverluststreuung des einfallenden Strahls die Tiefenauflösung, die dann sogar besser als 5 % der Probendicke wird.

### 3.7 3D–Wasserstoffmikroskopie mit dem Rasterionenmikroskop SNAKE

Zusammenfassend ergibt sich aus den Diskussionen in den verschiedenen Abschnitten dieses Kapitels, dass die pp–Streuung unter verschiedenen Aspekten die optimale Methode für einen sensitiven Wasserstoffnachweis in Mikrometerdimensionen ist [88]: (1) Die Unabhängigkeit der Streuquerschnitte von Materialart und –struktur erlaubt eine matrixunabhängige, zweifelsfreie Quantifizierung. (2) Die Überhöhung des Streuquerschnitts im Vergleich zu reiner Coulomb–Streuung ermöglicht zusammen mit (3) einem nutzbaren Raumwinkel von  $2.3\ \text{sr}$  die Reduktion der Strahlenschädigung auf ein Minimum und zugleich eine ausreichende Zählrate, um mit einem Mikrostrahl eine Abbildung von Wasserstoffkonzentrationen im ppm–Bereich durchzuführen. Schließlich kann (4) die laterale Auflösung eines solchen Mikrostrahls bei senkrechtem Strahleinfall voll genutzt werden und wird durch Kleinwinkelstreuung in der Probe bei Protonen im Vergleich zu schwereren Ionen am geringsten beeinflusst.

Protonenenergien über  $10\ \text{MeV}$  werden notwendig, um bei der Transmissionsgeometrie auch dickere Proben bis mehrere  $100\ \mu\text{m}$  untersuchen zu können und außerdem zu verhindern, dass die laterale Auflösung eines Mikrostrahls bei diesen Tiefen durch Aufstreuung zerstört wird.

Die Möglichkeit, die Potentiale der pp–Streuung bei hohen Protonenenergien zu nutzen, war mitunter eine Motivation für die Konstruktion und den Bau des Rasterionenmikroskops SNAKE [13, 96, 97]. Unter Einsatz einer speziellen supraleitenden Magnetlinse [14, 16] werden hier Feldstärken erreicht, mit denen neben Schwerionen mit einem Masse–Energie–Produkt von  $200\ \text{MeV} \cdot q^2/A$  auch das gesamte Spektrum der Protonen des Münchener  $14\ \text{MV}$  Tandembeschleunigers mit Energien von  $4\text{--}28\ \text{MeV}$  fokussiert werden können [15]. Mit Korrekturen für Magnetfelder höherer Multipolordnung werden sphärische Abberationen minimiert [14, 16]. Beide Merkmale zusammen ermöglichen eine Fokussierung der hochenergetischen Protonen bei voller Eintrittsöffnung der Linse von  $15\ \text{mm}$  auf Strahldurchmesser im Mikrometerbereich und darunter [98].

Ein Strahlstrom in der Größenordnung von 100 pA ist dabei essentiell, um bei realistischen Messzeiten von wenigen Stunden die erforderliche Zählrate zur Abbildung von Wasserstoffkonzentrationen im ppm-Bereich zu erreichen. Die große Linsenöffnung ist zusammen mit einer hochbrillanten Ionenquelle dafür eine notwendige technische Anforderung. Mit einer speziellen Elektron-Zyklotron-Resonanz(ECR)-Quelle [99] konnte am Münchener Tandembeschleuniger mit einer Brillanz von  $50 \text{ nA}/(\text{mm}^2\text{mrad}^2\text{MeV})$  für 17 MeV Protonen ein Strahl von etwa 60 pA auf einen Strahlfleck von etwa  $2 \times 0.5 \mu\text{m}^2$  fokussiert und damit diese Voraussetzung erfüllt werden [89].

Als letzte Bedingung ist ein Detektorsystem notwendig, das die Anforderungen erfüllt, die sich aus der Diskussion der Zählrate, Strahlenschädigung und Tiefenanalyse ergeben haben. Die Ergebnisse hieraus werden zu Beginn des nächsten Kapitels kurz rekapituliert und dann ausführlich das Detektorsystem vorgestellt, das schließlich die sensitive 3D-Wasserstoffmikroskopie ermöglicht.

# Kapitel 4

## Ein sensibles Detektorsystem zur 3D–Wasserstoffmikroskopie

Cohen u. a. [12] konnten 1972 schon mit einer einfachen ringförmigen Detektoranordnung aus zwei Halbleiterdetektoren und einer schnellen Koinzidenzelektronik demonstrieren, dass mit der pp–Streuung ein sensitiver Wasserstoffnachweis realisierbar ist. In dieser Arbeit wurde diese Technik weiterentwickelt, um eine dreidimensionale Wasserstoffabbildung in mikroskopischen Dimensionen und ppm–Sensitivität zu erreichen. Wie die Diskussion im vorigen Kapitel gezeigt hat, ergeben sich für das Detektorsystem dabei wesentlich höhere Anforderungen: Um eine minimale Strahlenschädigung der Probe und ausreichend Zählstatistik zu erhalten, ist die *Abdeckung des nutzbaren Raumwinkels* bei Streuwinkeln von  $30^\circ$  bis  $60^\circ$  essentiell (vgl. Abschnitte 3.4 und 3.3.2). Zugleich erfordert die Zielsetzung einer optimalen Tiefenauflösung bei diesem Raumwinkel eine *Winkelauflösung von 10 mrad* (vgl. Abschnitt 3.6.2) bei einer *Energieauflösung von 50 keV* oder besser für Protonen mit Energien von etwa 10 MeV.

Vor allem aber tritt eine grundlegende Anforderung in den Vordergrund: Mit der Voraussetzung, für die Rasterabbildung von ppm–Wasserstoffkonzentrationen ausreichend Zählstatistik ( $\approx 1$  Hz) zu gewinnen, müssen *hohe Gesamtzählraten von 100 kHz* oder mehr verarbeitet werden. Diese entstehen bei den erforderlichen Strahlströmen im Bereich von 100 pA (vgl. Abschnitt 3.3.3) durch die Streuung der Protonen an den anderen Atomen des Materials, deren elastische und inelastische Streuquerschnitte in derselben Größenordnung oder auch über dem pp–Streuquerschnitt liegen können (s. Tabelle A.1). Dies ist nur mit einem entsprechenden Detektoraufwand möglich, bei dem zwei Effekte beachtet werden müssen:

1. Sogenannte *”Pile-Up-Effekte”* verfälschen bei den hohen Raten die Energieinformation, wenn zwei oder mehr Signale während der Ladungsintegration in einem der Koinzidenzdetektoren zur Impulshöhe beitragen.

2. *Zufällige Koinzidenzen* in den Detektoren erzeugen einen Untergrund, der den sensitiven Nachweis des Wasserstoffs verhindert. Bei einer bestimmten Gesamtzählrate  $n_{\text{tot}}$  ergibt sich mit einer zeitlichen Koinzidenzauflösung  $t_c$  mit  $N_c$  Koinzidenzdetektoren der Anteil  $f_{\text{ac}}$  zufälliger Koinzidenzen pro "echter" pp-Koinzidenz zu

$$f_{\text{ac}} = \frac{t_c \cdot n_{\text{tot}}}{N_c} \quad . \quad (4.1)$$

Aus beiden Gründen ist es essentiell, den Detektor in mehrere Koinzidenzelemente zu unterteilen. Zur Reduktion der Pile-Up-Effekte würde eine Unterteilung in 10 Elemente ausreichen. Um allerdings den Untergrundbeitrag der zufälligen Koinzidenzen unter  $10^{-6}$  zu reduzieren, ist bei einer realistischen Koinzidenzauflösung  $t_c$  im ns-Bereich nach Gl. (4.1) mit Zählraten von  $n_{\text{tot}} = 100$  kHz eine Segmentierung in  $10^2$  bis  $10^3$  Elemente notwendig. Für den Fall, dass wie z. B. bei Kohlenstoff die elastische Streuung der Protonen ähnlich wahrscheinlich wie die pp-Streuung ist, kann erst durch eine solche Segmentierung eine Nachweisgrenze im ppm-Bereich bei akzeptabler Messzeit erwartet werden.

Wie schon in Abb. 3.1 illustriert, wirkt hier ein segmentierter Detektor mit  $N_S$  Sektoren und  $N_R$  Ringen zur Selektion der Streuebene und der Winkelbedingung zusammen mit einem zeitlichen Koinzidenzfenster als effektiver Filter. Die Unabhängigkeit der Ringe und Sektoren ergibt so  $N_c = N_S \cdot N_R$  Koinzidenzelemente bei Auslese von nur  $N_S + N_R$  Kanälen. Dieses Konzept wurde in [64] mit einem geeigneten Detektoraufbau umgesetzt, der in dieser Arbeit in wesentlichen Punkten weiterentwickelt wurde, um alle Anforderungen für eine sensitive 3D-Wasserstoffmikroskopie zu erfüllen [89, 100]. Es folgt nun eine kurze Beschreibung dieses Detektoraufbaus, der Struktur der Signalauslese mit einer neuartigen Koinzidenzelektronik und der Datenverarbeitung. In einem weiteren Teil des Kapitels wird eine speziell entwickelte fünfstufige Koinzidenzanalyse erklärt, die zur Filterung der pp-Ereignisse bei den hohen Zählraten essentiell ist. Schließlich wird anhand von konkreten Beispielen demonstriert, welche Sensitivität mit dem neuen System erreicht wird.

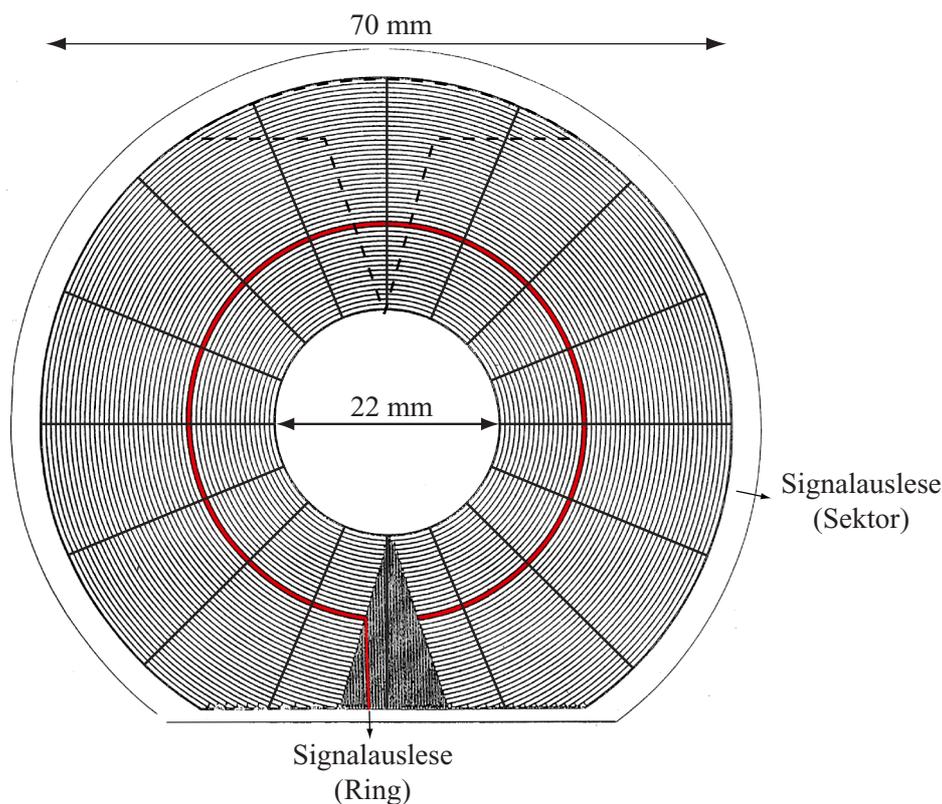
## 4.1 Ringförmiger Halbleiterdetektor

Um die angeführten Anforderungen zu erfüllen, sind bei den hohen Protonenenergien von 10 MeV Halbleiterdetektoren die beste Wahl. Hauptargument dafür ist, dass die Protonen für die Energieanalyse komplett gestoppt und dabei die geforderten Energie- und Zeitaufösungen erreicht werden können. Gasdetektoren kommen bei dem geringen

Bremsvermögen auf Protonen bei den hohen Energien nicht in Frage. Szintillationsdetektoren mit z. B. Plastikszintillatoren, haben zwar eine bessere Zeitauflösung im Bereich von 100 ps, sind aber für eine Energieanalyse nicht geeignet [101]. Auch die erforderliche Granularität bzw. Ortsauflösung ist mit Szintillationsdetektoren schwer zu erreichen. Für Halbleiterdetektoren wurden dagegen in der Vergangenheit viele Konzepte für einen ortsauflösenden Nachweis mit Auflösungen im 10  $\mu\text{m}$ -Bereich entwickelt [102]: Das serielle Ausleseprinzip von sogenannten *CCDs* (Charged Coupled Device) z. B. eignet sich aber nicht bei den hohen Zählraten. Sogenannte *PSDs* (Position-Sensitive Detectors), die über eine Ladungstrennung den Ort des ionisierenden Teilchens bestimmen, erfordern nur geringen Aufwand für die Auslese (2-3 Kanäle), erreichen aber wegen der notwendigen Widerstandsschicht nur Zeitauflösungen im Bereich einiger 100 ns. Einzige Alternative stellen Detektoren mit fein unterteilten Ausleseelektroden, sogenannte *Streifen bzw. Mikrostreifendetektoren* dar, die die gewünschten Anforderungen erfüllen und in vielen verschiedenen Streifengeometrien erhältlich sind. Zum Nachweis massiver Teilchen ist aus Gründen der Strahlenschädigung Silizium das übliche Material. Streifendetektoren aus künstlichen Diamantschichten zeichnen sich zwar durch extreme Strahlenhärte aus [103], bislang können die Schichten jedoch nicht in der für eine Energieanalyse ausreichenden Qualität hergestellt werden. Mit diesen gesammelten Argumenten wurde ein großer ringförmiger Si-Streifendetektor ausgewählt, der im Folgenden beschrieben wird.

### 4.1.1 Geometrie

Abb. 4.1 zeigt maßstabsgetreu die Geometrie des verwendeten Si-Streifendetektors mit PIN-Diodenstruktur, der von der Firma Micron Semiconductor wahlweise in 300  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$  oder 1000  $\mu\text{m}$  Dicke geliefert werden kann (Design S2) [104]. Eine p-dotierte Ringstruktur mit 48 voneinander isolierten Streifen auf der einen Seite und gegenüberliegend 16 Sektoren aus n-leitendem Material ermöglichen eine ausführliche Koinzidenzanalyse nach Streuebenen und Streuwinkeln wie in Abb. 3.1 angedeutet. Die Abmessungen der aktiven Fläche mit einem Aussendurchmesser von 70 mm und einem Innendurchmesser von 22 mm erlauben eine kompakte Abdeckung des Winkelbereichs von  $29.3^\circ - 60.7^\circ$ , wenn der Detektor 19.6 mm hinter der Probe positioniert wird. Der Durchmesser des inneren Loches mit etwa 18 mm reicht dabei aus, um den transmittierten Primärstrahl auch bei einer hohen Strahldivergenz von 45 mrad noch passieren zu lassen. Die Winkelauflösung beträgt bei der gegebenen Streifenbreite von 0.5 mm im optimalen Fall bei einem Streuwinkel von  $60^\circ$  etwa 6 mrad ( $= 0.4^\circ$ ), bei  $30^\circ$  noch 20 mrad ( $= 1.2^\circ$ ). In Abbildung 4.1 ist der Ring Nr. 18 markiert, der etwa einem Streuwinkel von  $\theta = 45^\circ$  entspricht.



**Abbildung 4.1:** Geometrie des ringförmigen Si-Streifendetektors. Die Vorderseite ist in 16 voneinander isolierte,  $n$ -dotierte Sektoren, die Rückseite in 48  $p$ -dotierte Ringe unterteilt. Der hervorgehobene Ring Nr. 18 entspricht einem Streuwinkel  $\theta = 45^\circ$ . Gestrichelt umrandet ist der Bereich, der wegen der Zuleitungen und der fehlenden Unterkante für die Koinzidenzanalyse nicht nutzbar ist.

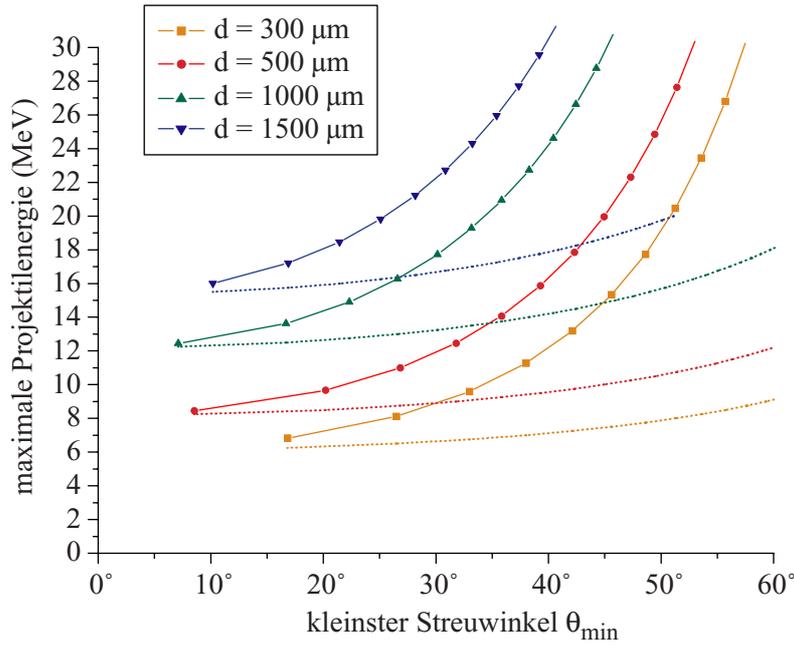
Der angegebene Winkelbereich deckt einen Raumwinkel von sogar 2.4 sr ab. Dem Detektor fehlt jedoch an der Unterkante der Scheibe bei einem Abstand von 30 mm zum Mittelpunkt ein Kreissegment.<sup>(1)</sup> Zudem sind die Ringe aus technischen Gründen nicht als durchgehende Streifen realisiert, sondern müssen auf der Oberfläche zur Kontaktierung nach außen geführt werden, wodurch zusätzlich ein sektorförmiger Bereich entsteht, der nicht für die Winkelanalyse verwendet werden kann. Für die Koinzidenzanalyse fällt damit auch der gegenüberliegende Bereich weg (in Abb. 4.1 gestrichelt umrandet) und der so tatsächlich für die pp-Streuung nutzbare Raumwinkel liegt bei etwa 2.1 sr.

<sup>(1)</sup>Der Detektor wurde ursprünglich für ein Großexperiment mit anderen Anforderungen konzipiert. Nur durch die Herstellung in Serienproduktion ist dieses Gerät als Einzelstück erschwinglich.

### 4.1.2 Detektordicke und Restenergienachweis

Für die Tiefenanalyse ist die Information über die gesamte Energiesumme des Koinzidenzereignisses notwendig. Deshalb ist es essentiell, dass beide Protonen unter allen Winkeln komplett in dem Detektorsystem gestoppt werden. Für die hohen Protonenenergien bis zu 28 MeV, die am Münchener Tandembeschleuniger verwendet werden sollen, stellt dies jedoch ein detektortechnisches Problem dar: Die Vorspannung, die man anlegen muss, um die intrinsische Schicht der PIN-Struktur komplett an Ladungsträgern zu verarmen, steigt proportional mit der Dicke der Verarmungszone [105]. Die Qualität des Detektormaterials ist deshalb entscheidend, sodass bei hohen Spannungen von z. B. etwa 200 V für 1000  $\mu\text{m}$  dicke Detektoren die Diode nicht durch Defekte im Material und Randfeldüberhöhungen durchbricht. Insbesondere bei großflächigen Detektoren mit Streifenstrukturen ist dieser Punkt kritisch. Randfeldüberhöhungen können mit aufwendigen, sogenannten Guardring-Strukturen kontrolliert werden. Intrinsisches Material mit ausreichender Reinheit auf Flächen von über 10  $\text{cm}^2$  herzustellen ist jedoch im Gegensatz zu Ge-Detektoren nur unter großem Aufwand möglich. Die Herstellung von Streifenstrukturen erfordert zusätzlich sorgfältige Implantations- und Maskentechnik, damit die intrinsische Schicht in der Reinheit erhalten bleibt. Aus diesen Gründen sind großflächige Si-Detektoren schon mit Dicken von 1000  $\mu\text{m}$  nur begrenzt kommerziell erhältlich.

Micron Semiconductor [104] ist nach bisheriger Kenntnis der einzige Hersteller, der serienmäßig großflächige Si-Streifendetektoren mit einer aktiven Dicke von 1000  $\mu\text{m}$  herstellt. Unter dem flachsten Streuwinkel von  $30^\circ$  oder entsprechend einem Einfallswinkel von  $60^\circ$  zur Oberfläche entspricht dies einer effektiven Dicke von etwa 1150  $\mu\text{m}$ . In dieser Materialdicke werden gestreute Protonen mit maximal 13 MeV noch gestoppt. Somit darf bei dem elastischen pp-Stoß das Projektilproton nur etwa 17 MeV haben. Mit dem Programm ENELOSS [92] nach Ziegler [60] berechnete Reichweiten in Silizium ergeben den in Abb. 4.2 dargestellten Zusammenhang zwischen der maximal möglichen Projektilenergie und dem kleinsten detektierten Streuwinkel  $\theta$  für die verfügbaren Detektordicken 300  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 1000  $\mu\text{m}$  und zusätzlich einer Dicke von 1500  $\mu\text{m}$ , welche bei einer anderen Detektorgeometrie im Entwicklungsstadium ist (mündliche Mitteilung von [104]). Das Diagramm zeigt, dass höhere Protonenenergien verwendet werden können, falls der genutzte Raumwinkel auf steilere Streuwinkel beschränkt wird. Die gestrichelten Linien geben zusätzlich die Projektilenergie an, die unter dem entsprechenden Einfallswinkel in dem Detektor gerade noch gestoppt wird, wenn die Protonen mit der vollen Energie, also z. B. ohne Energieübertrag an schweren Kernen gestreut werden.



**Abbildung 4.2:** Maximal mögliche Projektilenergie in Abhängigkeit des kleinsten genutzten Streuwinkels  $\theta_{\min}$  für verschiedene Detektordicken  $d$  (Silizium) nach Reichweiten aus [92]. Bei größeren Streuwinkeln (d. h. flacherer Einfallswinkel in den Detektor) ist die Energie des gestreuten Protons geringer und zusätzlich die effektive Materialdicke, in der das Proton gestoppt werden kann, größer. Somit kann hier eine höhere Protonenenergie verwendet werden. Die gestrichelten Linien geben jeweils die maximale Projektilenergie an, wenn die an den schwereren Matrixatomen der Probe elastisch gestreuten Protonen mit vernachlässigbarem Energieübertrag bei dem entsprechenden Streuwinkel gestoppt werden sollen.

Bei Verwendung einer Protonenenergie über 17 MeV müsste bei dieser Detektorgeometrie die Restenergie der nicht gestoppten Protonen über eine Energieverlustanalyse oder mit zusätzlichen Detektoren dahinter bestimmt werden. Ersteres liefert aber bei Protonen kein ausreichend genaues Signal. Bei der zweiten Lösung haben die Erfahrungen in [64] gezeigt, dass man auf diese Weise auch keine ausreichende Energieschärfe erreicht. Insbesondere im Gesamtenergiespektrum erhält man Ausläufer zu niederen Energien und das Tiefenprofil wird bei sensitiven Messungen unakzeptabel verfälscht. Dafür sind verschiedene Ursachen bekannt: (1) Zusätzliche Totschichten bei Austritt aus dem vorderen Detektor und Eintritt in den Restenergiezähler erzeugen Energieverluste und Energieverluststreuung. (2) Zusätzliches Detektorrauschen des Restenergiezählers verschlechtert die Auflösung. (3) Weitere Geometrieeffekte entstehen, wenn der Raumwinkel des vorderen Detektors nicht komplett mit dem Restenergiezähler abgedeckt wird. (4) Durch die Analyse des kompletten Energiespektrums in dem großen Winkelbereich entsteht das eigentliche Problem: Protonen, die gerade noch den ersten

Zähler passieren, aber nicht ausreichend Energie haben, um über die Detektorschwelle des Restenergiezählers zu kommen, erzeugen einen hohen Verlustanteil.

Bei einer alternativen Detektorgeometrie (Design "RXI", REX-ISOLDE Compact Disc (CD) Detector) wurde von Micron Semiconductor [104] angekündigt, dass auch Dicken von  $1500\ \mu\text{m}$  in Zukunft verfügbar sein werden.<sup>(2)</sup> Bei dieser Dicke könnte so noch pp-Streuung bei 22 MeV durchgeführt werden. Allerdings liegen bisher noch keine Erfahrungen bei diesen Detektordicken vor. Leider zeigen die Detektoren schon bei  $1000\ \mu\text{m}$  Dicke Probleme in der reproduzierbaren Herstellung und dem zuverlässigen Betrieb. Für die in dieser Arbeit verwendete Detektordicke von  $1000\ \mu\text{m}$  wurde also die Protonenenergie auf 17 MeV beschränkt.

### 4.1.3 Energieauflösung

Die erreichbare Energieauflösung ist bei Halbleiterdetektoren prinzipiell durch die Statistik der Ladungstrennung und -sammmlung beschränkt. Bei einer durchschnittlichen Energie von 3.62 eV, die zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren in Silizium notwendig ist, und dem empirischen Fano-Faktor von etwa 0.1, der der Korrelation zu anderen Energiezweigen Rechnung trägt, erhält man einen Anteil von etwa  $\delta E_{\text{stat}} \approx 1.5\ \text{eV} \cdot \sqrt{E[\text{eV}]}$  (FWHM), der damit etwa 5 keV bei  $E = 10\ \text{MeV}$  Protonen beträgt. Einen weiteren Beitrag zur Gesamtenergieauflösung liefert das elektronische Rauschen durch die Eingangskapazität der hier verwendeten ladungsempfindlichen Vorverstärker. Diese Kapazität setzt sich aus der ladungsintegrierenden Kapazität ( $\approx 10\ \text{pF}$ ), den Zuleitungen ( $\approx 100\ \text{pF}/m$ ) und der Detektorkapazität ( $\approx 10\ \text{pF}/\text{cm}^2$  bei  $1000\ \mu\text{m}$  Verarmungszone) zusammen. Bei den Vorverstärkern des MPR-64 Moduls wird ein dadurch erzeugter Beitrag von  $0.06\ \text{keV}/\text{pF}$  angegeben [106]. Zusätzliches Rauschen durch den Leckstrom des Detektors liefert üblicherweise noch einen Beitrag von mindestens  $\delta E_{\text{el}} \approx 10\ \text{keV}$ . Der Beitrag der Energieverluststreuung beim Durchgang durch die Metallisierungsschicht solcher Detektoren (etwa  $1000\ \text{nm}$  [104]) fällt dagegen mit etwa 3 keV [92] bei Protonen nicht ins Gewicht. Somit können bei kleinen Detektoren mit geringer Kapazität Energieauflösungen von  $\delta E_{\text{det}} \approx 20\ \text{keV}$  für 10 MeV Protonen erwartet werden (allgemeine Behandlung s. auch z. B. [107]).

---

<sup>(2)</sup>Es handelt sich dabei um vier geteilte Detektoreinheiten mit jeweils 16 Sektoren und 16 Ringen, die zusammen einen Detektorring ergeben, mit dem sogar Streuwinkel von  $23.5^\circ \dots 66.4^\circ$  abgedeckt werden können. Abzüglich nicht nutzbarer Flächen zwischen den vier  $90^\circ$ -Segmenten erhält man einen Detektionsraumwinkel von 2.9 sr, bei etwas verschlechterter Winkelauflösung von 20 mrad (äußere Winkel) bis 54 mrad (innere Winkel). Werden alle Kanäle ausgelesen, kann eine um einen Faktor 4 signifikantere Koinzidenzanalyse durchgeführt werden.

Für die Gesamtenergieauflösung des hier verwendeten Detektors wurde ein Wert von etwa  $\delta E_{\text{det}} = 60 \text{ keV}$  erreicht. Dafür können mehrere Ursachen angegeben werden:

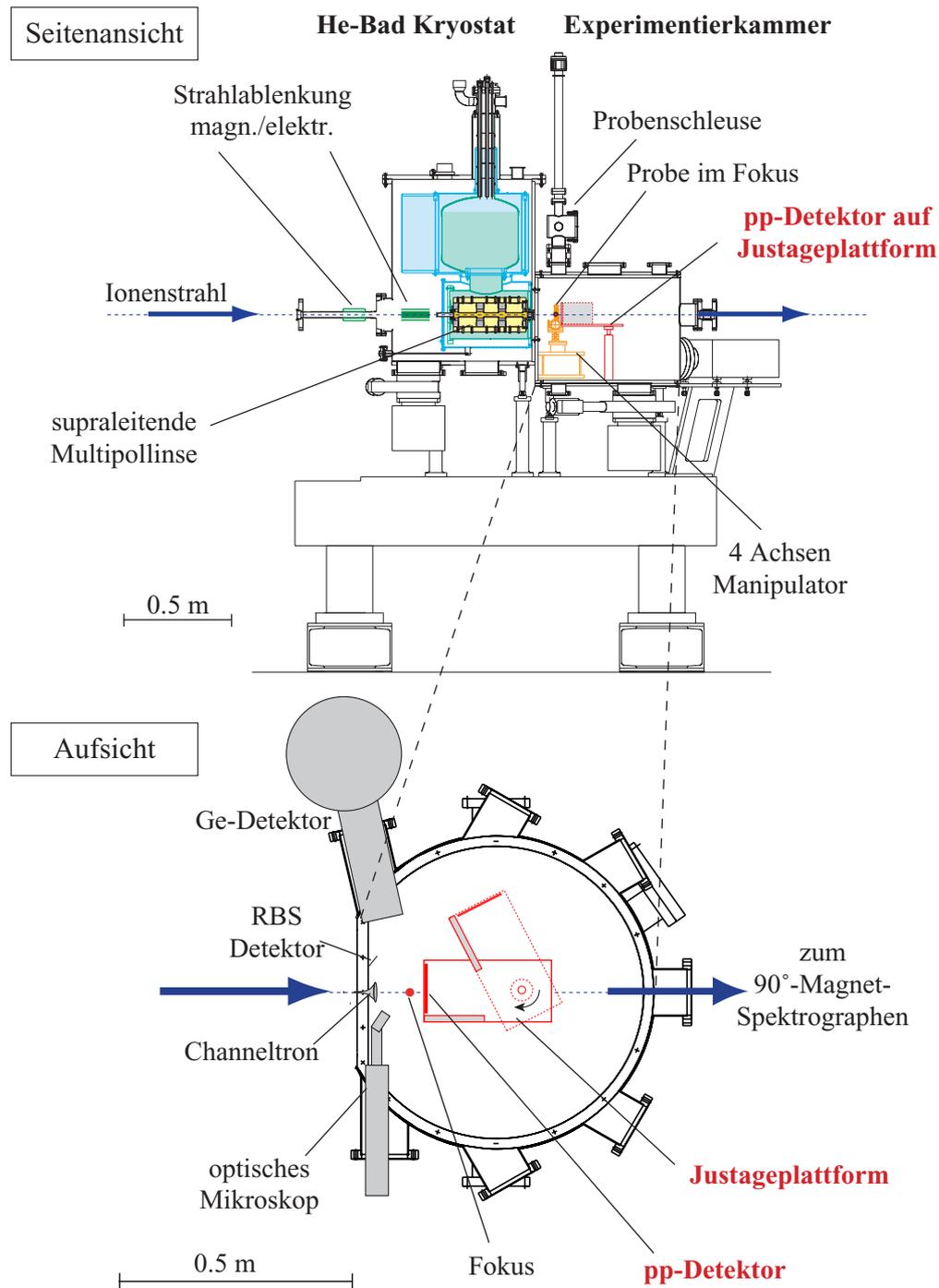
- Die *große Detektorfläche* ( $A = 35 \text{ cm}^2$ ) bzw. die damit verbundene Detektorkapazität von 350 pF laut Hersteller ist eine hauptsächliche Ursache. Diese Kapazität teilt sich offenbar nicht auf die einzelnen Detektorelemente auf, d. h. das Rauschen jedes Vorverstärkerkanals wird durch die gesamte Kapazität bestimmt.
- Hohe *Kapazitäten der Zuleitungen* ( $\approx 100 \text{ pF}$ ).
- *Hoher Leckstrom* im Detektor von etwa  $1 \mu\text{A}$ . Gründe für den hohen Leckstrom sind die bei der Detektordicke notwendigen hohen Vorspannungen (200 V) zusammen mit der großen Detektorfläche und der Streifenstruktur. Hier haben sowohl Verunreinigungen an den Oberflächen als auch Feldinhomogenitäten im Material einen weitaus kritischeren Einfluss als bei üblichen Detektoren (s. Abschnitt 4.1.2).
- Eine inhomogene Ladungssammlung bedingt durch *Feldinhomogenitäten in der Streifenstruktur* müssen bei der komplexen Geometrie ebenso in Betracht gezogen werden.

#### 4.1.4 Aufbau an SNAKE

Der in Abb. 4.3 dargestellte Detektoraufbau in der Experimentierkammer des Rasterionenmikroskops SNAKE entspricht weitgehend dem in [64] vorgestellten Aufbau, nun ohne Restenergiezähler und mit einem  $1000 \mu\text{m}$  dicken Streifenzähler.

Bewährt hat sich die Montage auf einer drehbar gelagerten Justageplattform, mit der der Detektor während der Strahlfädung und -fokussierung in einer Ruheposition vor gestreuten Protonen geschützt werden kann (Abb. 4.3 unten). Bisher wurde für die Justage mittig zur Strahlachse eine Genauigkeit von etwa 1 mm erreicht, bedingt durch Unsicherheiten der Strahllage, der optischen Justage über das Fernrohr und mechanische Verschiebungen, die beim Abpumpen der großen Vakuumkammer entstehen. Die radiale Fehlpositionierung verursacht damit eine akzeptable Unschärfe in der Winkelanalyse von  $1^\circ$  ( $\theta = 60^\circ$ ) bis  $2^\circ$  ( $\theta = 30^\circ$ ), aber auch eine Verschiebung der Streuebene, durch die die Koinzidenzanalyse in gegenüberliegenden Sektoren nicht unerheblich beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 4.2.1). Eine Verschiebung entlang der Strahlachse von der Sollposition 19.6 mm hinter der Probe verursacht einen systematischen Fehler in der Winkelbestimmung, der aber in der Winkelsummenanalyse korrigiert werden kann.

Die 64 Signale aus den 48 Ring- und 16 Sektorelementen werden geschirmt über vielpolige Durchführungen am Boden der Vakuumkammer zu ladungsempfindlichen



**Abbildung 4.3:** Detektoraufbau an SNAKE. In der Seitenansicht oben ist der Kryostat mit der supraleitenden Linse und den magnetischen/elektrischen Ablenkeinheiten dargestellt. In Strahlrichtung dahinter befindet sich die Experimentierkammer mit diversen Detektoren. Der pp-Detektor steht in 19.6 mm Abstand hinter der Probe, die sich im Fokuspunkt des Mikrostrahls befindet. In der Aufsicht unten ist die drehbar gelagerte Justageplattform erkennbar, die es erlaubt, den Detektor während der Strahlpräparation in eine "sichere" Position zu fahren.

Vorverstärkern außerhalb der Kammer geführt. Von dort werden die Signale wie im nächsten Abschnitt 4.1.5 beschrieben weiterverarbeitet und zur Digitalisierung vorbereitet.

### 4.1.5 Signalauslese und Datenverarbeitung

Wie zu Beginn des Kapitels erklärt, ergeben sich Zählraten in der Größenordnung von 100 kHz für den Detektor. Mit den 64 Kanälen fällt hierbei eine Datenmenge an, die nicht mit handelsüblichen Datenaufnahmesystemen zu bewältigen ist. Die in [64] vorgeschlagene Lösung, mit einer speziellen Multiplex-Einheit die parallel vor- und hauptverstärkten Signale vor der Digitalisierung in eine serielle Signalkette zu wandeln, war auf eine Rate von 10 kHz beschränkt und zeigte Probleme im Übersprechen der Signale und Rücksprechen der Multiplex-Bausteine auf die Triggereinheit. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein verbessertes System mit einer Koinzidenzelektronik und schnellen Vielkanal-Analog-Digital-Wandlern (ADCs) entwickelt und eingesetzt, welches den Anforderungen der sensitiven Wasserstoffanalyse gerecht wird. [100]

#### Analoge Signalverarbeitung

Mit der Firma Mesytec [106] wurde eine spezielle Koinzidenzelektronik für Streifenzähler konzipiert. In dem Modul "MPR64" werden von den Ladungsimpulsen der 48 Ringe und 16 Sektoren mit unterschiedlichen Polaritäten parallel mit ladungsempfindlichen Vorverstärkern schnelle Signale generiert. In weiteren vier Modulen des Typs "STM16" mit jeweils 16 Kanälen passieren diese Signale eine Diskriminatorstufe und die Pulsform wird für die Digitalisierung mit sogenannten Peak-Sensing-ADCs vorbereitet. Daneben werden von den Modulen für jeden Kanal schnelle Zeitsignale ausgegeben, die mit entsprechenden Zeit-Digitalisierungswandlern (TDCs) für eine spezielle Zeitanalyse der koinzidenten Ereignisse verwendet werden können.

Die Besonderheit der STM16-Module ist, dass in der Diskriminatorstufe die Gesamtheit der Signale in einem Zeitfenster von 60 ns nach verschiedenen Multiplizitäten in den Ringen ( $M_R$ ) und den Sektoren ( $M_S$ ) gefiltert werden kann. Je nach Sektormultiplizität wird hier im Folgenden von *Single-Ereignissen* ( $M_S = 1$ ) oder *Koinzidenz-Ereignissen* ( $M_S \geq 2$ ) gesprochen. Wie in dem Blockdiagramm in Abb. 4.4 dargestellt, wird damit für die Koinzidenzereignisse ein sogenannter *Koinzidenztrigger* als Startsignal für die Digitalisierung generiert, falls die Datenaufnahme zur Verarbeitung bereit ist (Inhibierungs-Logik) Bei 100 kHz Zählrate von nur nicht koinzidenten Ereignissen erreicht man eine Reduktion der Triggerrate um einen Faktor 170.

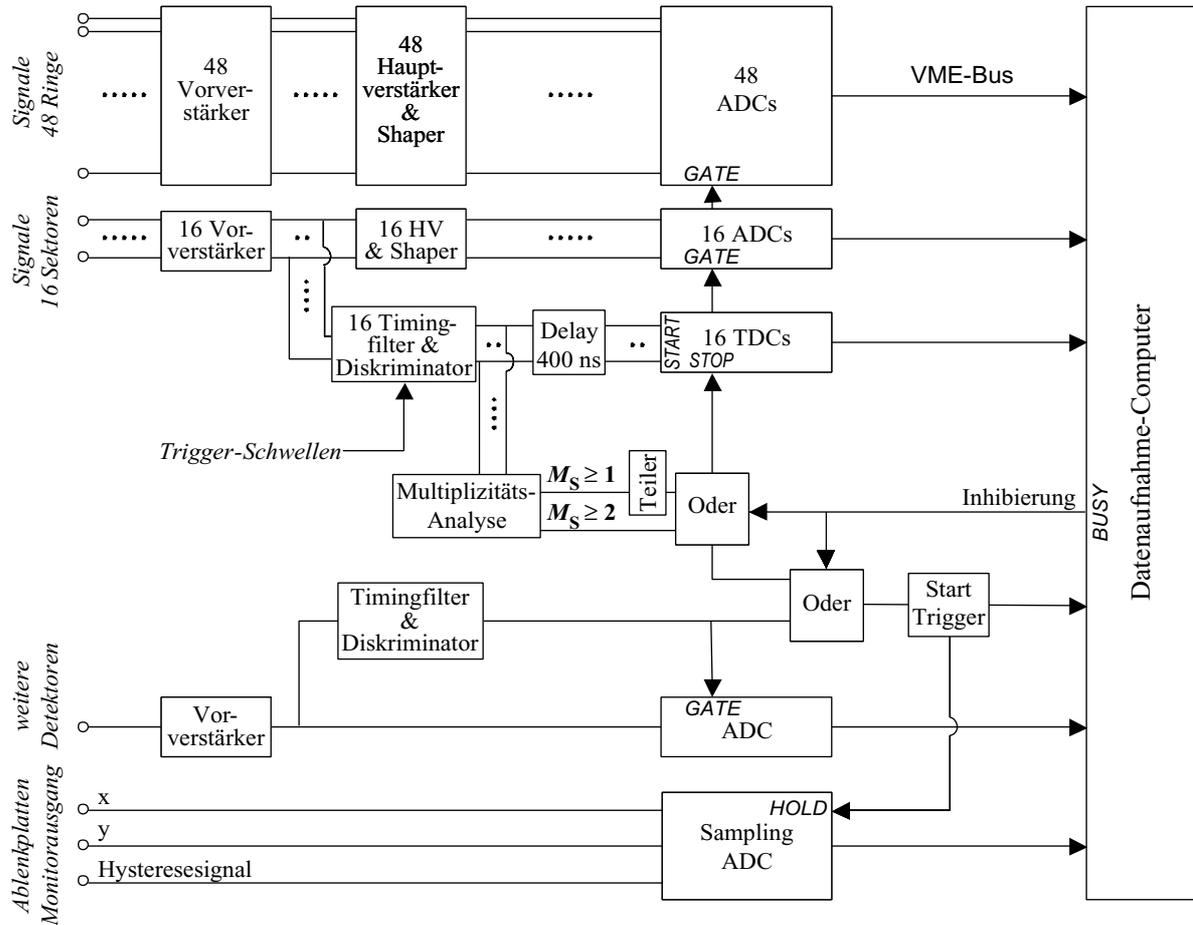


Abbildung 4.4: Blockdiagramm der Signalverarbeitung und Datenaufnahme.

## Digitalisierung der Energieinformation

Mit der reduzierten Rate können die gefilterten Ereignisse parallel ohne Probleme weiterverarbeitet werden. Dazu werden bei Eintreten eines Koinzidenztriggers die Signalhöhen aller 64 Kanäle von zwei schnellen 32-fach ADCs (CAEN V785) digitalisiert. Nur die Werte über einer gewissen Schwelle (ADC-Schwelle) werden zusammen mit der Kanalnummer über ein VME-Bus-System an den Datenverarbeitungscomputer (PowerPC) zum "Event-Management" und von diesem schließlich über ein TCP/IP-Netzwerk an den Analysecomputer (Linux-PC) zur Analyse und Archivierung weitergeleitet.

## Untersetzung der Single-Streuereignisse

Von dem STM16-Modul der Sektoren wird für alle Ereignisse ( $M_S \geq 1$ ) synchron zu den Koinzidenzereignissen ein separater Trigger ausgegeben. Über diesen "Single-Trigger" werden alle Ereignisse mit einer entsprechenden Untersetzung ("Teiler") zeitgleich zu

den pp-Ereignissen digitalisiert, um wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, unabhängig von einer Strahlstrommessung eine Quantifizierung über die elastisch an den Matrixatomen gestreuten Protonen zu ermöglichen.

### Zeitsignale

Für eine zusätzliche Zeitanalyse der Signale können die Zeitsignale der 16 Sektoren, die von dem STM16-Modul etwa 400 ns verzögert ausgegeben werden, von einem 16-Kanal TDC (CAEN V775) digitalisiert werden. Dabei wird bei Eintreffen eines Sektor-Zeitsignals eine Zeitintegration des entsprechenden TDC-Kanals gestartet. Der eintreffende Koinzidenztrigger ( $> 400$  ns verzögert) stoppt diese, die Zeitinformation aller Kanäle wird digitalisiert und zusammen mit den Kanalnummern zur Analyse und Archivierung weitergeleitet. Bedingt durch die Verwendung von sogenannten Leading-Edge-Diskriminatoren in den STM16-Modulen ist die Zeitdifferenz von der Signalhöhe abhängig. Dies kann aber über die Energieinformation korrigiert werden, sodass eine Auflösung von etwa 2 ns, bedingt durch die großen Detektorflächen, erreicht wird (vgl. Abschnitt 4.2.2).

### Strahlstrommessung

Um für die quantitative Auswertung die einfallende Teilchenrate zu bestimmen, wird hinter der Probe die Ladung des transmittierten Protonenstrahls mit einem sogenannten Faraday-Cup über einen Stromintegrator (Brookhaven Instruments Corporation, Modell 1000c) gemessen. Der Verlust durch Streuprozesse kann dabei vernachlässigt werden. Wegen der hohen Divergenz des Mikrostrahls wird der nächste Faraday-Cup 35 cm hinter der Probe in der SNAKE-Targetkammer verwendet. In Richtung des Detektors zurück gestreute Protonen werden dabei mit einem 3 mm dicken Aluminium-Schild in Strahlrichtung hinter dem Detektor abgeschirmt. Damit Sekundärelektronen nicht den Cup verlassen, wird eine negative Spannung von  $\approx 100$  V an eine Ringelektrode vor dem Cup angelegt.

Die zu messenden Ströme liegen im pA-Bereich und es muss deshalb genau auf induzierte Ströme in den Zuleitungen geachtet werden. Ohne Strahl misst man einen Dunkelstrom von 0.2 pA, ohne Kalibrierung kann der systematische Fehler der Cupstrommessung aber durchaus auch im pA-Bereich liegen.

### Strahlposition

Für die zweidimensionale Abbildung des Wasserstoffgehalts wird der Strahl lateral über die Probe gerastert. Die elektrostatische Rastereinheit befindet sich vor der supra-

leitenden Linse (siehe Abb. 4.3) und wird für die x- bzw. y-Achse jeweils von einem Hochspannungsnetzgerät getrieben. Die Netzgeräte werden über Spannungssignale von einer Digital–Analog–Wandlerkarte in einem PC gesteuert, wie in [16] ausführlich beschrieben. Die analogen Monitorsignale der Netzgeräte geben jeweils in x- und y-Richtung ein zur aktuellen Hochspannung an den Ablenkplatten proportionales Signal aus und repräsentieren damit die aktuelle Strahlposition. Die Höhe der Monitorsignale wird bei Eintreffen eines Detektorereignisses mit einem speziellen Sampling–ADC digitalisiert und den entsprechenden Ereignisdaten zugeordnet.

### Parallele Detektoren

In dem Setup der SNAKE–Experimentierkammer sind weitere Detektoren zur Materialanalyse und Strahlmonitoring installiert (vgl. Abb. 4.3) [97, 16]. Diese können synchron zur Wasserstoffanalyse betrieben werden. Mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron) werden die bei Ionenbeschuss von der Probenoberfläche emittierten Elektronen nachgewiesen. Zum Nachweis schwererer Elemente mit Mikrometer–Ortsauflösung steht für PIXE/PIGE (Particle Induced X–Ray/Gamma–Ray Emission)–Analysen [83] ein Germanium–Detektor, sowie eine Si–PIN–Diode in Rückwärtsstreuung für RBS–Analysen zur Verfügung. Die Signale dieser Detektoren wurden zusammen mit deren Startsignalen mit einer entsprechenden Logik in die Datenaufnahme für die Wasserstoffanalytik eingebunden.

### Online/Offline–Analyse

Die digitalisierten Daten werden von dem Datenaufnahmesystem des Beschleunigerlabors<sup>(3)</sup> gesammelt und in strukturierter Form komprimiert archiviert. Dabei besteht die Möglichkeit, schon während der Messung die Daten zu kalibrieren, zu analysieren und in Spektren zu visualisieren. Die Programmierung der Analyse für die Anforderungen der 3D–Wasserstoffmikroskopie mit dem ringförmigen Si–Streifenzähler war ein wesentlicher Teil dieser Arbeit. Im folgenden Abschnitt wird dies anhand von konkreten Messungen eingehend erläutert.

---

<sup>(3)</sup>MBS and ROOT Based Online/Offline Utility "Marabou"

## 4.2 Koinzidenzanalyse

Mit dem segmentierten Detektor erhält man ausreichend Parameter für die Analyse, um aus der Vielzahl der stattfindenden Streuungen die tatsächlichen pp-Streuereignisse nahezu untergrundfrei herauszufinden. Eine erste sogenannte *Standard-3-Level-Koinzidenzfilterung* nutzt die Signatur der pp-Streuereignisse bezüglich der zeitlichen Koinzidenz der Sektorereignisse im 60 ns breiten Zeitfenster der Analogelektronik (*Level 1*: Sektormultiplizität = 2), der Streuebene der pp-Streuung (*Level 2*: Treffer in gegenüberliegenden Sektoren) und der Winkelsumme der beiden Protonen (*Level 3*: 90°-Winkelsumme). Eine *erweiterte 5-Level-Koinzidenzfilterung* nutzt den gemessenen Energieunterschied der beiden gestreuten Protonen in Verbindung mit der Streuwinkelinformation (*Level 4*: Energiedifferenz-Streuwinkel-Korrelation) und die hochaufgelöste Zeitinformation der TDCs (*Level 5*: Zeitdifferenz).

Die Wirksamkeit der Filterung ist entscheidend für die Nachweisgrenze. Diese ist beschränkt durch den Untergrund durch zufällige Koinzidenzen aus Signalen von elastisch oder inelastisch gestreuten Teilchen, evtl. in Zusammenhang mit übersprechenden Signalen oder Störsignalen der Elektronik, die die Signatur einer pp-Streuung ergeben. Dieser Untergrund nimmt direkt proportional mit der Gesamtzählrate zu (Gl. (4.1)). Im Folgenden werden die einzelnen Stufen der Filterung beschrieben.

### 4.2.1 Standard-3-Level-Koinzidenzfilterung

Die ersten drei Stufen bzw. *Level* der Koinzidenzfilterung werden anhand einer 17 MeV pp-Streuung mit einer 0.9  $\mu\text{m}$  dünnen Mylar-Folie als Probe demonstriert. Diese enthält neben Kohlenstoff und Sauerstoff ausreichend Wasserstoff, um genügend Statistik an Koinzidenzereignissen zu erhalten und ist so dünn, dass der Energieverlust der einfallenden und gestreuten Protonen für die Analyse keine Rolle spielt. Über den definierten Wasserstoffgehalt kann auch die Effizienz der Koinzidenzanalyse überprüft werden, wie später in Abschnitt 4.4 durchgeführt wird. Bei der Messung wurde mit einem Mikrostrahl gearbeitet und der Strahl über eine Fläche von  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$  gerastert, um die Strahlenschädigung und den dadurch induzierten Wasserstoffverlust auf ein Minimum zu reduzieren. Bei einem durchschnittlichen Strahlstrom von 115 pA wurden etwa  $10^{12}$  Protonen appliziert. Die Gesamtzählrate auf den Detektor betrug etwa 2.5 kHz. Eine Triggerreduktion durch die Koinzidenzfilterung der Analogelektronik ist hier nicht nötig, deshalb wurden alle Ereignisse ungefiltert digitalisiert.

## Energiespektrum

Die über die digitalisierte Signalhöhe erhaltene Energieinformation der gestreuten Protonen ist notwendig, um ein Wasserstofftiefenprofil zu erhalten. Sie ist auch zusätzlich nützlich, um die Wirksamkeit der Koinzidenzfilterung zu beurteilen. Abb. 4.5a zeigt ungefiltert für alle Ereignisse die Energiesumme bzw. bei Multiplizität = 1 die Energie der gestreuten Protonen in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\theta$ . Dabei wird das Energiesignal der Sektoren verwendet und die Winkelinformation aus den getroffenen Ringnummern errechnet. Jeder Treffer erzeugt dabei je einen Eintrag bei dem entsprechenden Winkel. Ein Übersprechen in Nachbarringe<sup>(4)</sup> führt sogar zu doppelten oder dreifachen Einträgen pro Treffer. Dies muss bei der Quantifizierung berücksichtigt werden.

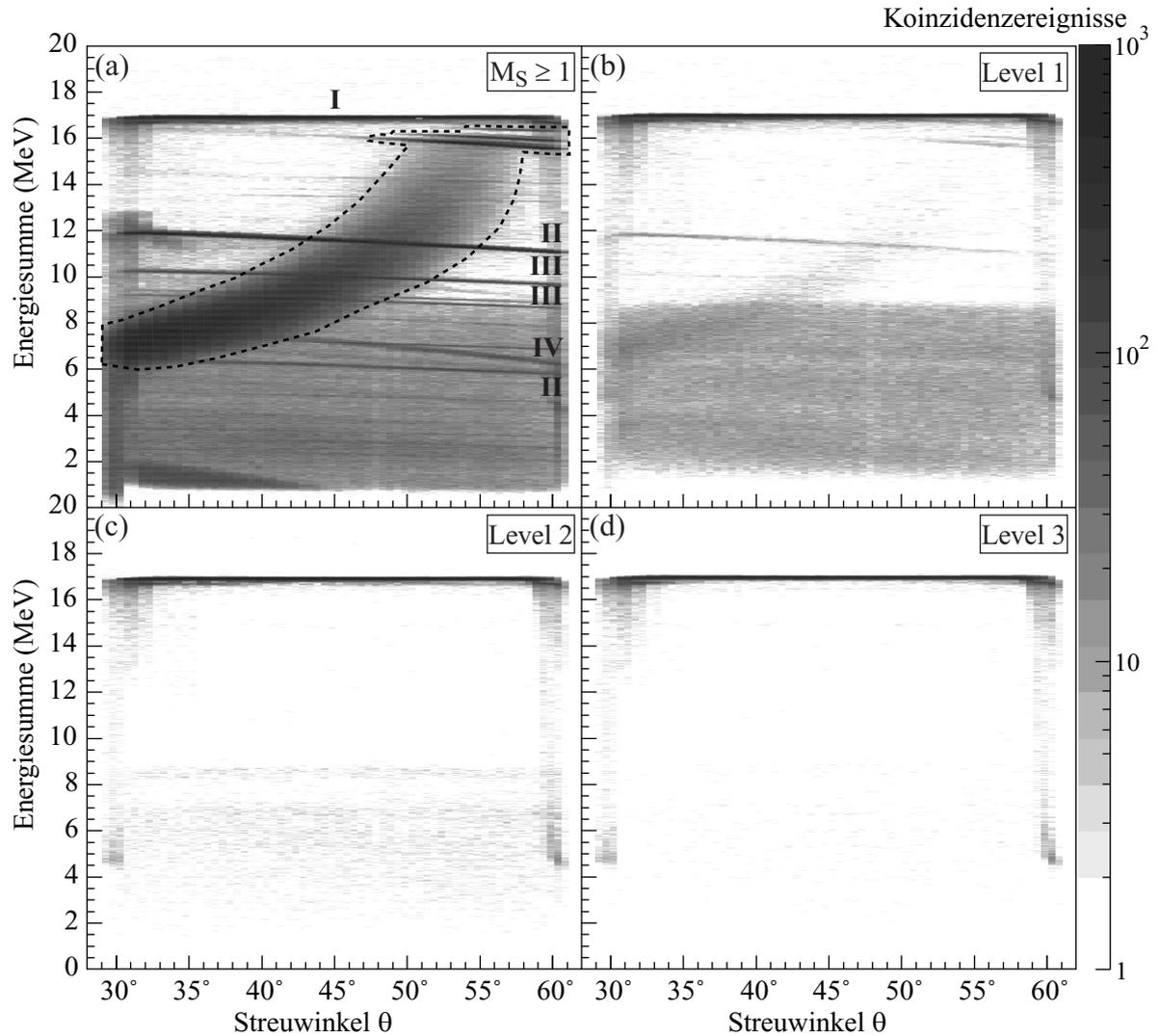
Das in Abb. 4.5a mit (I) markierte isotrope Band bei 17 MeV entspricht den elastisch gestreuten pp-Streuereignissen bei konstanter Energiesumme und vernachlässigbarem Energieverlust. Daneben zieht sich ein breites Band (gestrichelt umrandet) von niederen Energien um 7 MeV bei kleinen Streuwinkeln bis fast zur vollen Einschussenergie bei großen Streuwinkeln, dessen sämtliche Einträge eine Multiplizität gleich eins haben. Sie entstehen durch Protonen aus dem einfallenden Strahl, die an den vergleichbar schweren Kohlen- und Sauerstoffatomen der Probe elastisch gestreut werden und mit nahezu der vollen Einschussenergie unter verschiedenen Winkeln auf den Detektor treffen. Die Dicke des Detektors reicht bei flachen Streuwinkeln nicht aus, um diese vollständig zu stoppen und man erhält ein winkelabhängiges Energieverlustsignal. Erst bei Winkeln ab  $50^\circ$  werden diese gestreuten Protonen gestoppt und man erhält die volle, aufgrund der Streukinematik leicht winkelabhängige Energie. Desweiteren treten in dem Spektrum im mittleren Energiebereich scharfe Linien auf, die ebenfalls ausschließlich Ereignisse mit Multiplizität gleich eins enthalten und durch Anregung der Kohlenstoffatome (II) und Sauerstoffatome (III) entstehen<sup>(5)</sup>. Die so inelastisch streuenden Protonen haben dann ausreichend geringe Energie, um über den gesamten Winkelbereich im Detektor gestoppt zu werden. Signifikant tritt auch eine Linie mit veränderter Kinematik auf (IV), die auf eine (p,d)-Kernreaktion schließen lässt. Über diese Streuwinkelanalyse können die Signale dieser Anregungsreaktionen verwendet werden, um simultan zur Wasserstoffanalyse leichte Elemente zu identifizieren.

Das isotrope Band (I) der pp-Streuereignisse kann nun mit Hilfe der Koinzidenzanalyse bzgl. Multiplizität, Sektorebene und Winkelsumme nahezu komplett von diesem Untergrund befreit werden. Dies wird im Folgenden erläutert:

---

<sup>(4)</sup>Vgl. dazu auch Punkt "Winkelanalyse" und Abb. 4.6b weiter unten in diesem Abschnitt.

<sup>(5)</sup>Literatur zur inelastischen Streuung s. Anhang A; für Energieniveaus anderer leichter Kerne siehe auch Referenzen in [108, 109].



**Abbildung 4.5:** Energie-Winkelspektren einer  $0.9\mu\text{m}$  dicken Mylar-Folie zur Demonstration der 3-Level-Koinzidenzfilterung bei  $17\text{MeV}$   $pp$ -Streuung. Aufgetragen ist die Energiesumme aller koinzidenten Protonen gegenüber dem Streuwinkel jedes Treffers. (a) Ungefiltertes Spektrum mit Restenergiesignal der an den Matrixatomen elastisch gestreuten Protonen (gestrichelte Markierung) und diskreten Linien, die durch inelastische Streuung an den Matrixatomen (II-III) oder von Deuteronen aus einer  $(p,d)$ -Kernreaktion (IV) entstehen. Das oberste horizontale Band (I) enthält im Wesentlichen die Ereignisse der  $pp$ -Streureaktion. Diese werden sukzessive in der 3-stufigen Filterung durch (b) Einschränkung auf Multiplizität  $M_S = 2$  (Level 1), (c) Einschränkung auf gegenüberliegende Sektoren (Level 2) und (d) eine Winkelsumme von  $90^\circ$  (Level 3) von dem Untergrund getrennt.

## Multiplizitätsanalyse

Abb. 4.5b zeigt das erste Level der Koinzidenzfilterung, welches nur Ereignisse mit einer Sektormultiplizität  $M_S = 2$  passieren<sup>(6)</sup>. Die Sektormultiplizität ergibt sich aus der Anzahl der Kanäle eines Ereignisses, deren Signalhöhen über einer gewissen Schwelle liegen. In diese Schwelle gehen drei Stufen ein: (1) Der Starttrigger für die Digitalisierung wird nur bei Signalen ausgelöst, deren Höhe über der im Diskriminator des STM16-Moduls eingestellten *Triggerschwelle* liegt. Diese kann für alle 16 Sektorkanäle auf nur einen gemeinsamen Wert gesetzt werden, der knapp über dem Detektorrauschen eingestellt wird. (2) Die ADC-Stufe arbeitet mit einer sogenannten Nullunterdrückung und es werden nur Daten derjenigen Kanäle weiterverarbeitet, deren digitalisierte Signalhöhen über der *ADC-Schwelle* liegen. Diese Schwellen werden für jeden Kanal separat knapp über dem Rauschen gesetzt. (3) In der Analyse werden schließlich die digitalisierten Signalhöhen nochmals mit sogenannten *Software-Schwellen* verglichen, die ebenfalls separat für jeden Kanal über dem Rauschen gesetzt werden.

Schon durch diese *Level-1-Filterung* erhält man ein deutlich gesäubertes Spektrum. Der gesamte Untergrund wurde bei dieser Messung um etwa 90 % reduziert. Die Anzahl der Ereignisse in dem Energieband (I) wird dabei weniger als 1 % reduziert. Der übrige Untergrund, besonders derjenige im niederenergetischen Bereich, der durch zufällige Koinzidenzen mit Störsignalen entsteht, erfordert jedoch weitere Filterebenen.

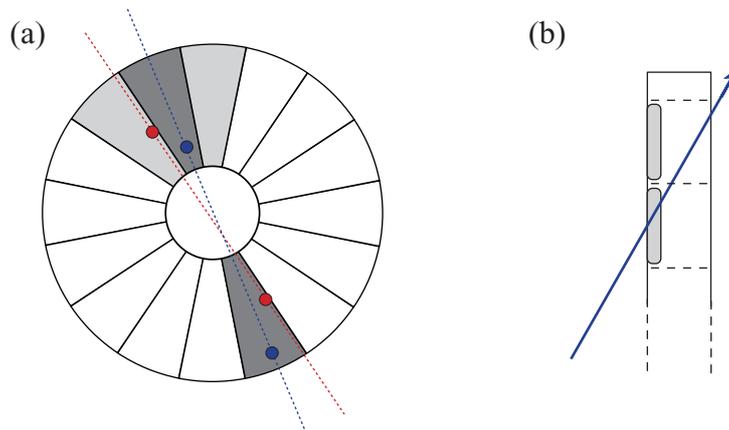
## Sektoranalyse

Die *Level-2-Filterung* ist die Suche nach Treffern in gegenüberliegenden Sektoren. Abb. 4.5c enthält nur solche Ereignisse. Der Untergrund wurde damit nochmals um 88 % reduziert, allerdings auch die Signale im Energieband (I) um 13.9 %. Die Ursache dafür liegt in einer nicht exakt mittigen Detektorposition zur Strahlachse.

Bei einer solchen lateralen Fehlpositionierung kommt es zu Treffern, deren korrespondierendes Proton neben dem gegenüberliegenden Sektor liegt, wie in Abb. 4.6a skizziert. Falls dadurch zuviele gute Ereignisse verworfen werden, kann der Filter auf Treffer in benachbarten Sektoren erweitert werden. Dabei muss abgewogen werden, ob durch diese Maßnahme das Signal-zu-Untergrund(S/R)-Verhältnis verbessert wird, wobei hier als Signal die Ereignisse im Band (I) gerechnet werden. Im vorliegenden Beispiel wird bei dieser Erweiterung zwar das Signal im Vergleich zur Level-1-Filterung nur um weniger als 1 % reduziert, das S/R-Verhältnis verschlechtert sich allerdings um einen Faktor 2.6 in Bezug auf den gesamten Untergrund, bzw. um 1.5 in Bezug

---

<sup>(6)</sup>Höherwertige Koinzidenzen können bei den hier verwendeten Raten vernachlässigt werden (Beitrag  $< t_c \cdot n_{M=1}$ ).



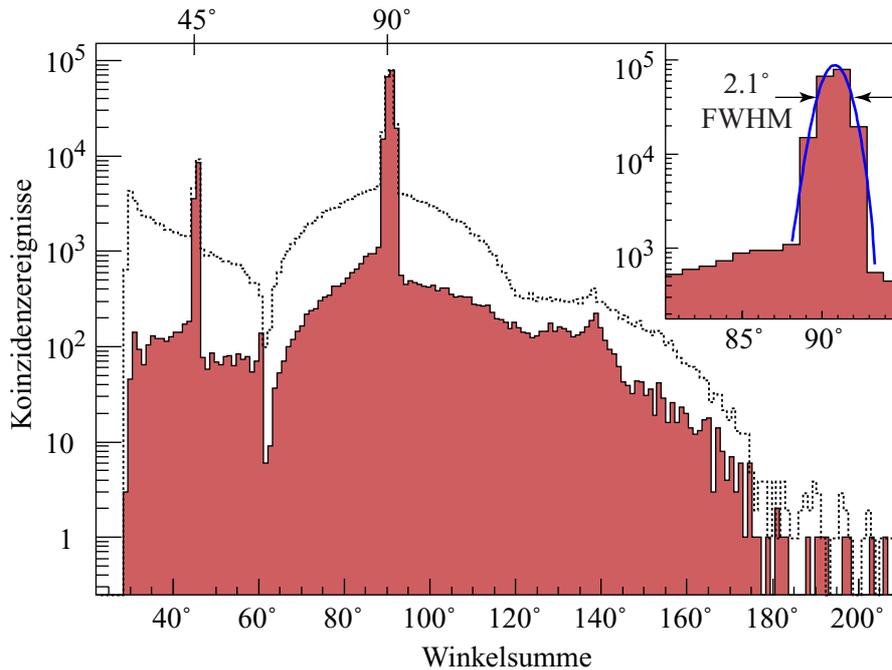
**Abbildung 4.6:** (a) Skizze zur Verschiebung der Streuebene in benachbarte Sektoren bei dezentrierter Detektorposition. (b) Doppelringtreffer bei schrägem Einfall in den Detektor.

auf den höherenergetischen Untergrund. Somit ist diese Erweiterung hier nicht sinnvoll. Die Erfahrung im Rahmen der möglichen Genauigkeit der lateralen Positionierung von 1-2 mm zeigt, dass der Signalgewinn bei dieser Erweiterung nicht die Zunahme an Untergrund durch zufällige Koinzidenzen kompensieren kann und dieser auch nicht durch andere Filter aufgefangen werden kann. Speziell bei höheren Zählraten wird die Einschränkung auf die genau gegenüberliegenden Sektoren unbedingt notwendig. Ein Effizienzfaktor, der die Signalreduktion durch die Filter sowie alle anderen Detektoreffekte berücksichtigt, wird in Abschnitt 4.4 eingeführt.

## Winkelanalyse

Für die Analyse der Winkelsumme werden die getroffenen Ringnummern in Streuwinkel umgerechnet und für die gegenüberliegenden Sektortreffer addiert. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die schräge Bahn eines Protons durch den Detektor je nach Einfallswinkel Signale in mehreren Ringen erzeugen kann, wie in Abb. 4.6b angedeutet. Dazu werden von Ringsignalen, bei denen benachbarte Ringe angesprochen haben, der Streuwinkel aus den mit der Signalthöhe gewichteten Ringnummern berechnet. In Abb. 4.7 ist die Anzahl der Level-2 gefilterten Ereignisse im logarithmischen Maßstab gegen die so berechnete Winkelsumme aufgetragen. Für die pp-Streuereignisse ergibt sich wie erwartet ein Peak bei einer Winkelsumme von  $90^\circ$ .<sup>(7)</sup> In der Breite des Peaks

<sup>(7)</sup>Durch die hohen Protonenenergien ergeben sich für die Streukinematik auch relativistische Effekte in den Winkelbeziehungen (siehe z. B. [110] Bd. 1, S. 278ff oder Bd. 2, S. 87ff). Für 20 MeV Protonen beträgt die Winkelsumme je nach Streuwinkel z. B. zwischen  $89.70^\circ$  und  $89.75^\circ$ . Die Abweichung zur nichtrelativistischen Betrachtung ist somit vernachlässigbar im Vergleich zu einer möglichen Abweichung von bis zu  $3^\circ$ , die durch eine Fehljustierung des Abstands Probe-Detektor entstehen kann.



**Abbildung 4.7:** Winkelsumme der Level-2 gefilterten Ereignisse (gegenüberliegende Sektortreffer). Die Einträge bei  $45^\circ$  entstehen durch Treffer von koinzidenten Protonen in ein und demselben Ring, wodurch nur ein Winkeleintrag gezählt wird. Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die Winkelsummenverteilung der Level-1-Filterung ( $M_S = 2$ ).

von  $2.1^\circ$  (FWHM) sind Beiträge der Detektorwinkelauflösung ( $0.4\text{--}1.2^\circ$ ) und einer nicht bekannten lateralen Detektorfehlpositionierung enthalten. Der breite Untergrund entsteht durch unkorrelierte Koinzidenzen in mehr als zwei, nicht benachbarten Ringen.

Bei einer Winkelsumme kleiner  $60^\circ$  entsteht eine separate Akkumulation von Ereignissen, bei denen die Protonen in gegenüberliegende Sektoren, aber wegen der fehlenden Unterteilung in denselben Ring getroffen haben und somit trotz  $M_S = 2$  eine Ringmultiplizität  $M_R = 1$  haben. Der Peak bei einer Winkelsumme von  $45^\circ$  wird somit durch pp-Streuereignisse mit einem Streuwinkel von  $45^\circ$  erzeugt. In der *Level-3-Filterung* werden daher schließlich Ereignisse zugelassen, deren Winkelsumme entweder in dem Intervall  $[88^\circ \dots 92^\circ]$  oder auch  $[44^\circ \dots 46^\circ]$  liegen.

Als Ergebnis wird der Gesamtuntergrund im Vergleich zum Level 2 nochmals um 94 % reduziert, mit einer Signalreduktion unter 2 %. Somit erhält man ein nahezu untergrundfreies Spektrum der pp-Streuereignisse (Abb. 4.5d), bei dem im Vergleich zum ungefilterten Spektrum 99.91 % des Untergrundes und 15 % der ursprünglichen pp-Ereignisse reduziert sind. Bei der wasserstoffreichen Mylar-Folie wird der übrige Untergrund, der etwa 80 at-ppm Wasserstoff entspricht, im Wesentlichen durch echte pp-Streuereignisse mit falscher Energiesumme verursacht. Prinzipiell ist bei der

Gesamtrate von 2.5 kHz mit der vorgestellten 3-Level-Standard-Koinzidenzfilterung begrenzt durch zufällige Koinzidenzen schon ein Nachweislimit von 0.1 at-ppm Wasserstoff zu erwarten. Um solche geringen Wasserstoffmengen mit ausreichender Statistik in akzeptabler Messzeit zweidimensional abbilden zu können, muss allerdings mit wesentlich höheren Gesamtraten gemessen werden.

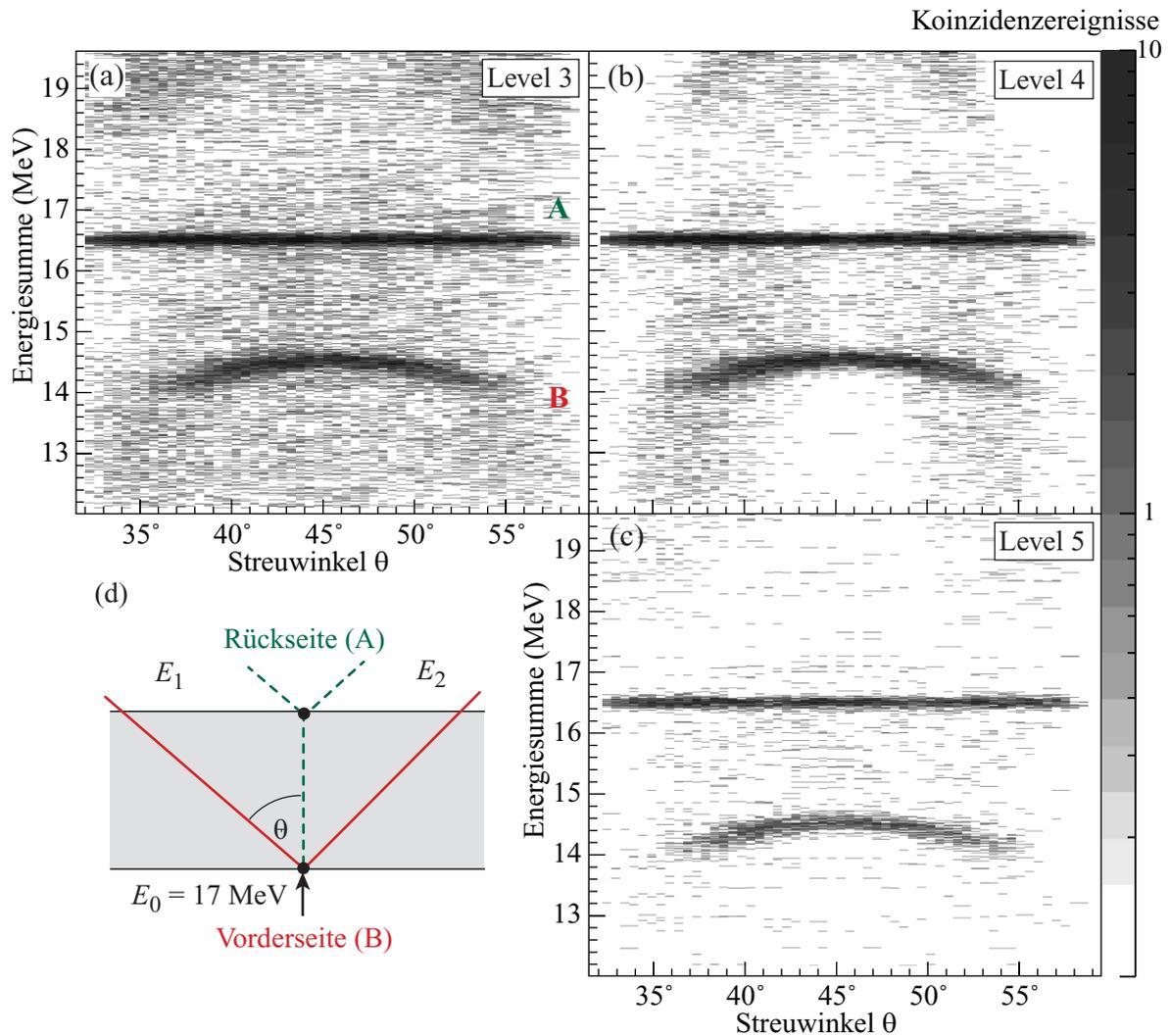
### Einschränkung des Winkelbereichs

An den inneren und äußeren Winkeln beobachtet man in dem Spektrum von Abb. 4.5d einen Abfall in der nachgewiesenen Energiesumme. Dies liegt zum einen an der nicht vollständig ausgeprägten Verarmungszone an den Randbereichen des Detektors und zum anderen an der nicht ausreichenden Dicke des Detektors für die hohen Protonenenergien unter den flachen Streuwinkeln. Diese Ausläufer würden in der Tiefenanalyse über den Energieverlust einen erheblichen Untergrundbeitrag in den tiefer liegenden Schichten der Probe erzeugen. Deshalb wird der Winkelbereich in sämtlichen Analysen auf den Bereich  $[32^\circ \dots 58^\circ]$  eingeschränkt. Dies bedeutet eine Reduzierung des ursprünglichen nutzbaren Raumwinkels auf 2.0 sr abzüglich der fehlenden Unterkante bleiben so noch 1.9 sr. Davon können wegen der Zuleitungstreifen nur etwa 1.8 sr für den pp-Nachweis verwendet werden.

### 4.2.2 Erweiterte 5-Level-Koinzidenzfilterung

In der Realität sollen deutlich dickere Proben als die in der exemplarischen Messung verwendete  $0.9 \mu\text{m}$  dünne Mylar-Folie bei Wasserstoffkonzentrationen im ppm-Bereich vermessen werden und zudem eine schnelle Abbildung der Wasserstoffverteilung generiert werden. Wie zu Beginn des Kapitels ausgeführt, erfordert dies die Verarbeitung und Filterung von Streuraten, die nun ein bis zwei Größenordnungen höher sind als bei der eben vorgestellten Messung.

Eine hohe Herausforderung stellt z. B. die Untersuchung des Wasserstoffgehalts in synthetischen Diamantschichten dar, wie bereits in der Einleitung kurz erwähnt. Dazu wurde die Koinzidenzfilterung mit 17 MeV Protonen an einer  $55 \mu\text{m}$  dicken CVD-Diamantschicht mit Wasserstoffverunreinigungen im ppm-Bereich getestet. Das mit der 3-Level-Koinzidenzanalyse gefilterte Energiespektrum dieser Probe ist in Abb. 4.8a in Abhängigkeit des Streuwinkels eines jeden Protons dargestellt. Die Gesamtzählrate bei einem durchschnittlichen Strahlstrom von 54 pA war in diesem Experiment etwa 90 kHz. In dem Spektrum sind zwei signifikante Erhöhungen ("Bänder") sichtbar. Das obere Band (B) hat eine konstante Energiesumme von etwa 16.5 MeV und entsteht durch die Streuung an dem Wasserstoff an der rückseitigen Oberfläche mit einem



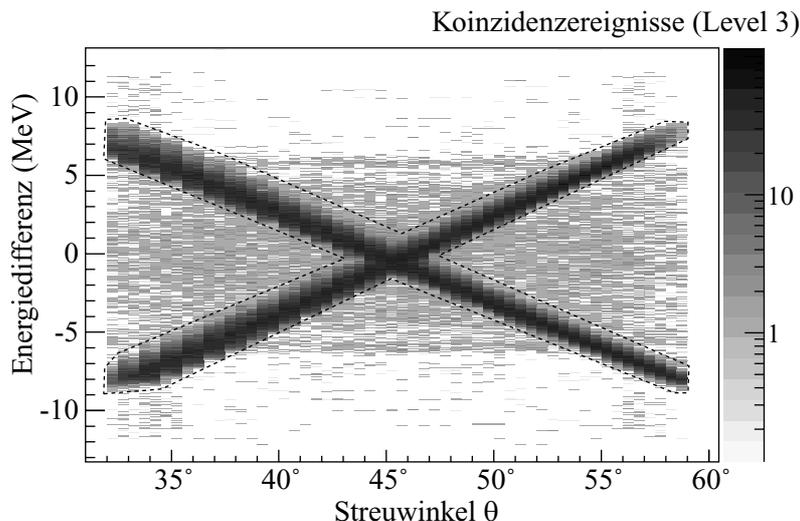
**Abbildung 4.8:** Energie–Winkelspektren bei erweiterter Koinzidenzfilterung für 17 MeV  $pp$ -Streuung an einer  $55 \mu\text{m}$  dicken Diamantschicht. Die horizontalen Bänder resultieren aus einer natürlichen Wasserstoffkonzentration von etwa ein bis zwei Monolagen an den Oberflächen (A) und (B), wie in der Skizze links unten dargestellt. Die Nachweisgrenze der Level-3-Filterung (a) wird bei dieser Messung durch zufällige Koinzidenzen dominiert, die hier einem Wasserstoffgehalt von etwa 12 at-ppm entsprechen. Die Anwendung weiterer Filter, die die Energiedifferenz–Winkelkorrelation (b) und die Zeitdifferenzanalyse mit einer Auflösung von 2–3 ns (c) nutzen, reduziert den Untergrund auf entsprechend einen Wasserstoffgehalt von 0.23 at-ppm, sodass zwischen den Oberflächen abzgl. dieses Untergrundes ein Wasserstoffgehalt von etwa 3.3 at-ppm sichtbar wird.

Energieverlust von etwa 500 keV der einfallenden 17 MeV Protonen, wie in Abb. 4.8d skizziert. Das untere Band (A), entsprechend verursacht durch eine Wasserstoffüberhöhung an der vorderen Seite, ist demgegenüber zu niedrigeren Energien verschoben, da hier die gestreuten Protonen mit größerem Bremsvermögen die längeren schrägen Wege innerhalb der Probe zurücklegen müssen. Der Wasserstoffgehalt dieser Bänder repräsentiert die natürliche Bedeckung der polierten Diamantoberflächen, die später im Abschnitt 5.2.3 im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert werden.

Das Spektrum zeigt das Problem bei hohen Zählraten: Die Einträge bei Energien ober- und unterhalb der beiden Oberflächenbänder werden durch zufällige Koinzidenzen erzeugt. In dem Energiebereich zwischen den Oberflächen, wo die Wasserstoffereignisse aus dem Inneren der Schicht erwartet werden, ist eine ähnliche Menge an Einträgen, die aber nicht signifikant über der Anzahl der zufälligen Koinzidenzen liegt. Diese Menge entspricht einer Wasserstoffkonzentration von etwa 12 at-ppm und man muss annehmen, dass der tatsächliche Wasserstoffgehalt deutlich darunter liegt. Um derart geringe Wasserstoffkonzentrationen nachzuweisen, müssen zusätzliche Filter angewendet werden.

### Winkel-Energiedifferenz-Korrelation

Mit der Energieinformation jedes Protons kann die Energiedifferenz der koinzidenten Protonen bestimmt werden. Über die Kinematik und das Bremsvermögen der koinzident gestreuten Protonen in der Probe kann daraus z. B. implizit aus Gl. (3.14) der Streuwinkel  $\theta$  bestimmt werden, wie schon in [58] vorgeschlagen. Mit dem Streifendetektor kann aber der Streuwinkel direkt und unabhängig bestimmt werden und somit diese redundante Information für eine zusätzliche Filterung verwendet werden. Abb. 4.9 zeigt die Korrelation zwischen Energiedifferenz und Streuwinkel. Dabei ist für jedes Level-3 gefilterte Ereignis die Energiedifferenz in Abhängigkeit des gemessenen Streuwinkels für jeden Treffer aufgetragen. Das symmetrische Spektrum wird durch mögliche positive und negative Werte der Energiedifferenz für jedes nachgewiesene Protonenpaar erzeugt. Zur besseren Darstellung wurde hier das Spektrum einer pp-Streuung an der 0.9  $\mu\text{m}$  dicken Mylar-Folie mit etwa 30 % Wasserstoffgehalt dargestellt. Es ist der Messung an der Diamantprobe ähnlich, hat aber deutlich weniger Untergrund. Wird ein weiterer Filter (*Level 4*) auf die beiden Zweige der Korrelation gesetzt, wie in Abb. 4.9a markiert, wird der Untergrund außerhalb des gekennzeichneten Bereichs eliminiert. Die Anwendung dieses zusätzlichen vierten Filterlevels ergibt das Spektrum in Abb. 4.8b mit deutlich reduzierten zufälligen Koinzidenzen, aber immer noch nicht genug, um ein signifikantes Signal von dem Wasserstoff aus dem inneren Bereich zwischen den Oberflächen zu erhalten.

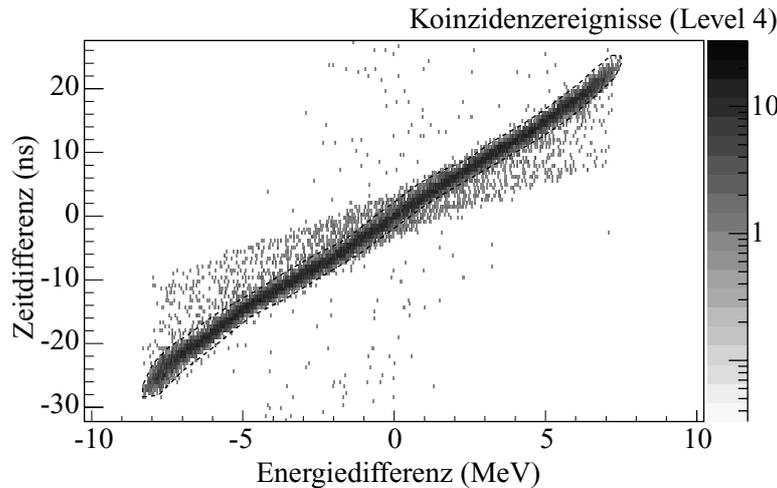


**Abbildung 4.9:** Korrelation zwischen Energiedifferenz und Streuwinkel der koinzidenten Protonen (Level 3). Jedes getroffene Proton ergibt einen Eintrag bei dem entsprechenden Streuwinkel mit der Energiedifferenz aus den Sektoren. Die Breite der Korrelationszweige wird durch die Energieverluststreuung, die Detektorauflösung und die begrenzte Winkelauflösung zusammen mit der Kleinwinkelstreuung hervorgerufen. Alle Ereignisse, die in dem markierten Bereich liegen, passieren den Level-4-Filter und ergeben das Spektrum in Abb. 4.8b.

### Zeitdifferenz

Eine weitere Reduzierung der zufälligen Koinzidenzen wird durch die Verkleinerung des Koinzidenzzeitfensters erreicht. Dazu werden, wie in Abschnitt 4.1.5 beschrieben, aus den Zeitsignalen der 16 Sektoren die Zeitdifferenzen der koinzidenten Protonenpaare bestimmt. Da in den STM16-Modulen die Zeitsignale über sogenannte Leading-Edge-Diskriminatoren erzeugt werden, ist das Eintreffen der Zeitsignale von der Signalhöhe abhängig.<sup>(8)</sup> Für die pp-Streueignisse entsteht dadurch eine starke Verbreiterung in der gemessenen Zeitdifferenz, die aber mit der Energieinformation korreliert ist. Dies ist in Abb. 4.10 gezeigt, bei der die Zeitdifferenz aller Level-3 gefilterten Ereignisse eines korrespondierenden Sektorpaars gegen die Energiedifferenz aufgetragen ist, zur besseren Darstellung wieder für den Fall der Mylar-Probe. Man erhält ein schmales diagonales Band für die tatsächlichen pp-Ereignisse, wie in dem Spektrum markiert. Feldinhomogenitäten und unterschiedliche Driftzeiten in dem großen Detektor verursachen kleinere Abweichungen von der linearen Abhängigkeit. Die Breite dieses Bandes ergibt mit der Energiedifferenzkorrektur eine Zeitauflösung von 2 ns. Die Flugzeitdifferenz der

<sup>(8)</sup>Der sonst übliche Gebrauch von sogenannten Constant-Fraction-Diskriminatoren ist hier für die Vielkanalauslese zu aufwendig, da jeder Kanal separat eingestellt werden muss und eine ns-Zeitauflösung für diese Anzahl nicht zu einem vernünftigen Preis erhältlich ist.



**Abbildung 4.10:** Korrelation zwischen Energie- und Zeitdifferenz der Level-3 gefilterten koinzidenten Protonen. Die Abhängigkeit der Zeitsignale von den Signalhöhen kann über die Energieinformation für jedes korrespondierende Sektorpaar korrigiert werden und man erhält eine Zeitauflösung von etwa 2 ns. Detektoreffekte in dem großflächigen Detektor verhindern eine noch bessere Auflösung. Alle Ereignisse, die in dem markierten Bereich liegen, passieren den Level-5-Filter und ergeben das nahezu untergrundfreie Spektrum in Abb. 4.8c.

Protonenpaare liegt selbst bei den steileren Winkeln unter 1 ns und kann daher bei der erreichten Zeitauflösung vernachlässigt werden. Mit der Einschränkung der Ereignisse auf dieses in der Abbildung markierte Band können daher die pp-Ereignisse separat für jedes korrespondierende Sektorpaar mit dieser Zeitauflösung gefiltert werden. Der kleinere, korrelierte Anteil an Ereignissen in dem Ausläufer bei großen Energiedifferenzen muss Detektoreffekten zugeschrieben werden, die Signale mit einer modifizierten Anstiegszeit oder Übersprechen zwischen Sektoren erzeugen. Es wird vermutet, dass es sich noch um tatsächliche pp-Ereignisse handelt, das S/R-Verhältnis wird aber verbessert, wenn die Ereignisse in dem Bereich des Ausläufers herausgefiltert werden.

Diese zusätzliche Zeitfilterung (*Level-5*) reduziert die zufälligen Koinzidenzen nochmals um einen Faktor 30 und man erhält das nahezu untergrundfreie 5-Level gefilterte Spektrum von Abb. 4.8c. Obwohl immer noch etwas Untergrund oberhalb und unterhalb der Energien des Oberflächenwasserstoffs übrig ist, zeigt das Spektrum jetzt zwischen den Oberflächen signifikant mehr Wasserstoffereignisse, die einem mittleren Wasserstoffgehalt von 3.5 at-ppm entsprechen.

### 4.2.3 Nachweisgrenze

Zusammengefasst erlaubt die 5-stufige Koinzidenzfilterung eine fast untergrundfreie Messung. Integriert über den gesamten Winkelbereich erhält man im Mittel außerhalb

des Spektrums von Abb. 4.8c bei  $E > 16.7 \text{ MeV}$  bzw.  $E < 13.5 \text{ MeV}$  eine Anzahl von etwa 10 Koinzidenzpaaren pro 1 MeV Energiesumme<sup>(9)</sup>. Es wird angenommen, dass dieser Untergrund homogen über das gesamte Spektrum verteilt ist. Damit ergibt sich ein Untergrund von  $20 \pm 5$  zufälligen Koinzidenzen verteilt über die Dicke des Diamanten ( $E = 14.9 \text{ MeV} \dots 16.2 \text{ MeV}$ ). Diese Zahl entspricht in dieser Messung einem Wasserstoffgehalt von  $(0.23 \pm 0.06) \text{ at-ppm}$ . Abzüglich dieses Untergrundes misst man an dieser Stelle des Diamanten einen Gehalt von  $c_{\text{H}} = (3.33 \pm 0.21) \text{ at-ppm}$ . Würden im Inneren des Diamanten nicht mehr Ereignisse als dieser Untergrund nachgewiesen, so kann man mit einem Konfidenzlevel von 68.27 % eine Obergrenze von 0.08 at-ppm für den Wasserstoffgehalt angeben.<sup>(10)</sup> Als Ergebnis aus dieser 5-stufigen Filterung erhält man damit diesen Wert als Nachweisgrenze, selbst bei Zählraten von 90 kHz.

### 4.3 Korrektur des Weglängeneffekts

Eine überzeugendere Darstellung des Wasserstoffgehalts zwischen den Oberflächen erhält man durch Projektion des 2-dimensionalen Spektrums von Abb. 4.8c auf die Energieachse. Zu diesem Zweck muss eine Korrektur der Biegung des niederenergetischen Signals durchgeführt werden, wie im Folgenden erklärt wird.

Wie in Abschnitt 3.6.2 diskutiert, verursacht der sogenannte korrelierte Weglängeneffekt eine bestimmte Energie-Winkelabhängigkeit, wie in den Spektren von Abb. 4.8 zu sehen ist: Die Wasserstoffereignisse aus tieferen Schichten mit größerem Energieverlust erhalten eine Winkelabhängigkeit in zweiter Ordnung. Dieser Effekt kann mit der Winkelauflösung des Detektors korrigiert werden, um eine optimale Tiefenauflösung zu erreichen. Dazu wird das Wasserstoffband an der Vorderseite durch ein Polynom zweiten Grades angenähert und daraus eine Parabelschar mit linear abnehmenden Parametern definiert, die mit dem Fit beginnen und zum horizontalen Band der Rückseite linear angepasst werden. Die Wasserstoffereignisse mit einer bestimmten Energiesumme bei einem bestimmten Streuwinkel werden dem maximalen Energiewert  $E_z$  der entsprechenden Parabel zugewiesen. Die Energieskala wird dabei in erster Näherung in eine Tiefenskala umgewandelt, indem die Bremsvermögen des einfallenden Protons  $S(E_0)$  und der unter  $45^\circ$  gestreuten Protonen  $S(E_0/2)$  in Diamant nach [60] verwendet werden. Unter der Annahme, dass bei dünnen Proben der Energieverlust auf den

---

<sup>(9)</sup>Das exemplarische Spektrum in Abb. 4.8c enthält für jeden angesprochenen Streuwinkel einen Eintrag und muss zur Quantifizierung der Koinzidenzpaare entsprechend korrigiert werden.

<sup>(10)</sup>Die angegebenen Unsicherheiten geben den statistischen Messfehler ( $1\sigma$ ) wieder. Die hier genannten Werte in at-ppm enthalten zusätzlich systematische Unsicherheiten aus der Quantifizierung in Höhe von etwa 20 % (vgl. hierzu Abschnitt 4.4).

Wegen der Teilchen durch die Probe in erster Näherung konstant bleibt, erhält man für die Tiefe  $z$ :

$$z \approx \frac{E_z}{2\sqrt{2}S(\frac{E_0}{2}) - S(E_0)} . \quad (4.2)$$

Das Ergebnis ist ein *Weglängeneffekt-korrigiertes Tiefenprofil* wie in Abb. 4.11a dargestellt, bei dem die Anzahl der Level-5 gefilterten Ereignisse mit ihrer korrigierten Energie  $E_z$  in Abhängigkeit des Streuwinkels dargestellt sind. Die redundanten Einträge, die jeweils bei dem korrespondierenden Streuwinkel entstehen, werden vermieden, wenn wie hier bei jedem Ereignis die Energiedifferenz der beiden Protonen als Winkelinformation verwendet wird. Damit erhält man pro pp-Ereignis tatsächlich nur einen Eintrag.

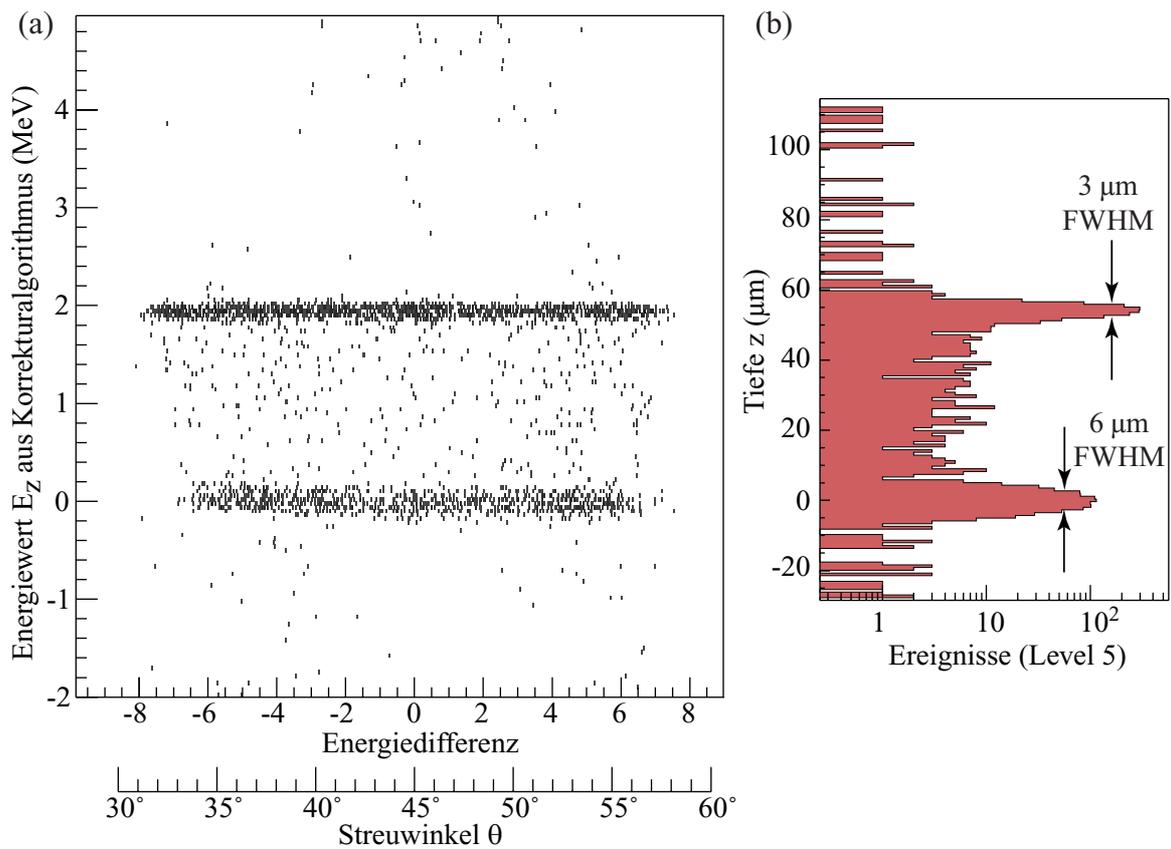
Mit der Projektion auf die  $y$ -Achse und umgewandelt in eine Tiefenskala ergibt sich schließlich das Spektrum in Abb. 4.11b. Hier kann nun das erhöhte Wasserstoffsignal zwischen den beiden Oberflächen im Vergleich zu dem Untergrund außerhalb des Diamants klar erkannt werden. Die Wasserstoffpeaks der Oberfläche haben eine Breite (FWHM) von  $6 \mu\text{m}$  an der Vorderseite und  $3 \mu\text{m}$  an der Rückseite. Dies entspricht direkt der in Abschnitt 3.6.4 berechneten Tiefenauflösung.

## 4.4 Effizienz

Um den Wasserstoffgehalt anhand der gemessenen pp-Streuereignisse zu quantifizieren, existieren wie in Abschnitt 3.1 beschrieben zwei Möglichkeiten: (1) Die absolute Angabe der atomaren Wasserstoffbelegung mittels einer Strahlstrommessung der einfallenden Protonen oder (2) die relative Konzentrationsbestimmung über die Rate der an den Matrixatomen elastisch gestreuten Protonen. Dazu ist die Kenntnis der Effizienzfaktoren  $\varepsilon_{\text{pp}}$  für den Koinzidenznachweis bzw.  $\varepsilon_{\text{p}}$  für den Nachweis der Einzelprotonen notwendig. Diese beinhalten Effekte, die dazu führen, dass weniger oder mehr Koinzidenzereignisse gezählt werden als durch den gegebenen Wasserstoffgehalt erwartet werden. Im Folgenden wird dies näher erläutert.

### 4.4.1 Quantifizierung über Strahlstrommessung

Als Standard für die Effizienzbestimmung dient die  $0.9 \mu\text{m}$  dicke Mylar-Folie aus Abschnitt 4.2.1 mit einer nominellen Wasserstoffflächendichte von  $(\varrho_{\text{H}} dx)_{\text{nom}} = 3.18 \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^2$ . Bei dem Experiment wurde eine Gesamtzahl von  $N_{\text{i}} = 1.1 \cdot 10^{12}$  Protonen appliziert. Für den Nachweisquerschnitt wird ein Wert von  $\sigma_{\text{pp}} = 160 \text{ mb}$  verwendet, berechnet aus der Integration des differentiellen Streuquerschnitts bei  $18 \text{ MeV}$  [111] über den genutzten Raumwinkel für Koinzidenzen von  $1.8 \text{ sr}$  im eingeschränkten Winkelbereich von  $\theta = 32^\circ \dots 58^\circ$ .



**Abbildung 4.11:** Weglängeneffekt-korrigiertes Tiefenprofil der Level-5 gefilterten Ereignisse. (a) Zweidimensionales Spektrum mit der korrigierten Energie  $E_z$  in Abhängigkeit der Energiedifferenz, die jeweils einem bestimmten Streuwinkel  $\theta$  entspricht. (b) Projektion auf die  $y$ -Achse ( $E_z$ ), mit dem Energiewert  $E_z$  umgerechnet in eine Tiefenskala in  $\mu\text{m}$ .

Aus den gemessenen Level-5 gefilterten Ereignissen  $N_{pp} = 1.6 \cdot 10^5$  mit der Energiesumme im korrekten Bereich (16...17 MeV) errechnet sich damit nach Gl. (3.1) ohne Effizienzkorrektur ( $\varepsilon_{pp} = 1$ ) eine experimentell ermittelte Wasserstoffflächendichte von  $(\rho_H dx)_{\text{exp}} = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^2$ , also nur 53 % des nominellen Wertes.

Die Ursache für diese Diskrepanz liegt in einer Effizienz  $\varepsilon_{pp} < 1$ . Dazu tragen mehrere Faktoren bei (s. dazu auch Tabelle 4.1):

#### 1. Detektoreffizienz

In der Detektorebene kann ein physikalischer Verlust von Koinzidenzereignissen stattfinden (Fehlpositionierung, Treffer in Zuleitungstreifen, Inhomogenitäten der Verarmungszone, defekte Streifen, inaktive Bereiche zwischen den Streifen, Pile-Up, etc.). Die Einzeleffekte sind schwer quantifizierbar. Im Gesamten wird ein Effizienzfaktor  $\varepsilon_{\text{Det}}$  eingeführt, der indirekt über die Referenzmessung bestimmt wird.

#### 2. Elektronikfilter

Bei der Multiplizitätsanalyse der Analogelektronik werden echte pp-Ereignisse unterdrückt, die nicht das Koinzidenzfenster der STM-16 Module von etwa 60 ns passieren. Größere elektronische Zeitdifferenzen können z. B. in der Leading-Edge-Diskrimination entstehen (vgl. Punkt "Zeitsignale" in Abschnitt 4.1.5). Ein Vergleich von Ereignissen mit  $M_S = 2$  im korrekten Energiebereich bei 17 MeV (vgl. Abb. 4.5), die mit und ohne Verwendung des Koinzidenztriggers digitalisiert wurden, ergeben einen Faktor  $\varepsilon_{M2} = 80 \%$ .

#### 3. Signalschwellen

Die Signalschwellen der Diskriminatorstufe der STM16-Module können für die 16 Sektorkanäle nur auf einen gemeinsamen Wert eingestellt werden, der daher je nach Offset auch mehrere 100 keV über dem Rauschen liegen kann. Im Weiteren werden in der Datenaufnahme noch die ADC-Schwellen und schließlich in der Analyse die Software-Schwellen für jeden Kanal separat aktiv. Für pp-Ereignisse aus der dünnen Mylar-Folie spielen diese Schwellen keine Rolle, da die Protonen unter allen Streuwinkeln eine ausreichende Energie im MeV-Bereich haben. Bei dickeren Proben können jedoch Protonen mit höherem Energieverlust unter die Schwellen fallen und zu einem tiefenabhängigen Verlust der pp-Ereignisse führen. Dieser Effekt wurde bisher allerdings noch nicht systematisch in Abhängigkeit der Tiefe  $z$  untersucht. Für die Mylar-Folie werden die betreffenden Effekte in dem Faktor  $\varepsilon_{\text{Thr}}$  (für  $z = 0$ ) berücksichtigt.

#### 4. Totzeit

Während die Datenaufnahme ausgelastet ist, werden keine Trigger angenommen

und die ankommenden Signale verworfen. Diese sogenannte "Totzeit" wird über das Verhältnis der gesamten Koinzidenztrigger zu den akzeptierten Koinzidenztrigger bestimmt und man erhält für diese Messung bei einer Triggerrate von 2.5 kHz einen Faktor  $\varepsilon_{\text{Tot}} = 80\%$ <sup>(11)</sup>.

#### 5. Analysefilter

Die Koinzidenzfilterung der einzelnen Filterlevel führt neben der Untergrundreduktion auch zu einem Signalverlust, wie in Abschnitt 4.2.1 diskutiert. Der hauptsächliche Signalverlust wird durch die Sektoranalyse (Level 2) für genau gegenüberliegende Sektoren verursacht und beträgt 13.1%, bei Anwendung gegenüberliegender und benachbarter Sektoren nur 0.6%. Analog führt dies auch für die anderen Filterlevel zu Signalverlusten und ergeben entsprechende Effizienzfaktoren  $\varepsilon_{\text{L1}}, \dots, \varepsilon_{\text{L5}}$ , die in Tabelle 4.1 für die zwei unterschiedlichen Sektorfilterungen aufgelistet sind.

#### 6. Andere systematische Fehler

Weitere Fehler entstehen z.B. auch durch systematische Abweichungen der Strahlstrommessung (vgl. Abschnitt 4.1.5). Falls die Messbedingungen gleich bleiben, werden diese Effekte in dem Faktor  $\varepsilon_{\text{Sys}}$  berücksichtigt.

Somit erhält man für die gesamte Effizienz der pp-Analyse

$$\varepsilon_{\text{pp}} = \varepsilon_{\text{det}} \cdot \varepsilon_{\text{M2}} \cdot \varepsilon_{\text{thr}}(z) \cdot \varepsilon_{\text{tot}} \cdot \varepsilon_{\text{L1}} \cdot \dots \cdot \varepsilon_{\text{L5}} \cdot \varepsilon_{\text{sys}} \quad , \quad (4.3)$$

mit der Forderung  $(\rho_{\text{H}dx})_{\text{nom}} \stackrel{!}{=} \varepsilon_{\text{pp}}^{-1} \cdot (\rho_{\text{H}dx})_{\text{exp}}$  für die Referenzmessung an der Mylar-Folie. Das Produkt der noch nicht bekannten Faktoren  $\varepsilon_{\text{Rest}} = \varepsilon_{\text{Det}} \cdot \varepsilon_{\text{Thr}} \cdot \varepsilon_{\text{Sys}}$  erhält man so aus den Faktoren, die über die Softwareanalyse bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Bei der Referenzmessung muss allerdings auch eine Dickenschwankung der Mylar-Folie berücksichtigt werden. Tatsächlich liegt diese nach Herstellerangaben bei etwa 20% [70]. Die mittlere Dicke wurde nachträglich zu  $(137 \pm 3) \mu\text{g}/\text{cm}^2$  bestimmt, die Abweichung zum nominellen Wert von  $125 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ist aber durch die Aluminisierung auf einer Folienseite zu erklären. Die Erfahrung zeigt entgegen der Herstellerangaben nur eine minimale Dickenschwankung. Zur Abschätzung der relativen Unsicherheiten wird diese hier zu 5% angenommen. Bei der Bestimmung von  $\varepsilon_{\text{Rest}}$  werden zusätzlich systematische Unsicherheiten des Detektorprototyps und der Strahlstrommessung angenommen, sodass die gesamte relative Unsicherheit auf etwa 15% geschätzt wird.

---

<sup>(11)</sup>Die Auslastung der Datenaufnahme hängt insbesondere von der Anzahl der Kanäle ab, die über den ADC-Schwellen liegen, sodass eine generelle Skalierung mit der Triggerrate nicht sinnvoll ist.

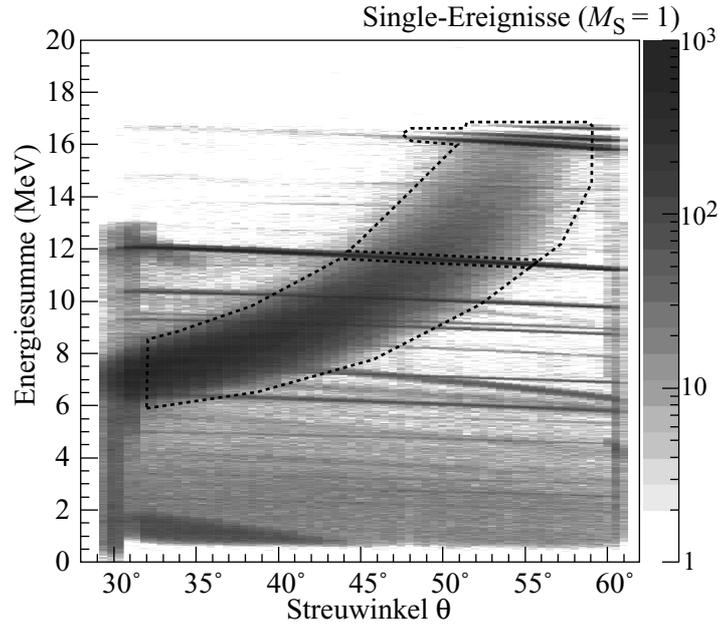
Die übrigen Unsicherheiten sind in Tabelle 4.1 angegeben. Unter der Annahme, dass diese Unsicherheiten unkorreliert sind, ergibt sich für die Gesamteffizienz  $\varepsilon_{pp}$  eine relative systematische Unsicherheit von etwa 20 %. Für zukünftige Messungen sollte eine Quantifizierung mit mindestens einem Faktor 2 besserer Genauigkeit erreicht werden, wenn kalibrierte Referenzproben verwendet werden. Damit muss dann auch die Effizienz in Abhängigkeit der Tiefe bestimmt und die Abhängigkeit von Detektorelementen eingehend untersucht werden.

Effizienzfaktor	1S- Filterung	3S- Filterung	Unsicherheit (relativ)
$\varepsilon_{M2}$	80 %		$\approx 10 \%$
$\varepsilon_{L1}$	99 %		$\approx 10 \%$
$\varepsilon_{L2}$	87 %	99 %	
$\varepsilon_{L3}$	98 %	99 %	
$\varepsilon_{L4}$	99 %	100 %	
$\varepsilon_{L5}$	93 %	95 %	
$\varepsilon_{Rest} = \varepsilon_{Det} \cdot \varepsilon_{Thr} \cdot \varepsilon_{Sys}$	88 %	84 %	$\approx 15 \%$
$\varepsilon_{Tot} (*)$	80 %		$< 1 \%$
<b><math>\varepsilon_{pp}</math></b> $= \varepsilon_{Tot} (*) \cdot \varepsilon_{L1} \cdot \dots \cdot \varepsilon_{L5} \cdot \varepsilon_{Rest}$	<b>55 %</b>	<b>62 %</b>	<b><math>\approx 20 \%</math></b>
$\varepsilon_{M1} (*)$	115 %		$\approx 15 \%$
<b><math>\varepsilon_p</math></b> $= \varepsilon_{Tot} (*) \cdot \varepsilon_{M1} (*)$	<b>92 %</b>		<b><math>\approx 20 \%</math></b>

**Tabelle 4.1:** Effizienzfaktoren für die Quantifizierung, jeweils bei der Filterung mit genau gegenüberliegenden Sektoren ("1S-Filterung") bzw. bei gegenüberliegenden und benachbarten Sektoren ("3S-Filterung"). Dazu sind jeweils die geschätzten relativen Unsicherheiten angegeben (s. Text). Die mit (\*) gekennzeichneten Faktoren gelten exemplarisch für die hier diskutierte Einzelmessung, die übrigen sind spezifisch für die verwendeten Detektor- und Analyseparameter.

#### 4.4.2 Quantifizierung über elastische Streuungen

Für die Quantifizierung des relativen Wasserstoffgehalts über die Gln. (3.3) und (3.2) wird die Anzahl der Single-Ereignisse  $N_{M1}$  über ein Energie-Winkel-Spektrum bestimmt, das nur Ereignisse mit  $M_S = 1$  enthält, wie in Abb. 4.12 dargestellt. Das markierte Band enthält die elastisch gestreuten Ereignisse an den Matrixatomen  $^{16}\text{O}$  bzw.  $^{12}\text{C}$  und man erhält daraus für diese Messung etwa  $N_{M1} \approx 1 \cdot 10^6$ . Integriert über den aktiven Winkelbereich von  $[32^\circ \dots 58^\circ]$  ergeben sich für die elastischen Streuquerschnitte



**Abbildung 4.12:** Energie–Winkel–Spektrum der Single–Ereignisse ( $M_S = 1$ ). Der markierte Bereich enthält die an den Matrixatomen elastisch gestreuten Protonen. Zur Abzählung dieser Ereignisse muss berücksichtigt werden, dass zum einen der Trigger für  $M_S \geq 1$ –Ereignisse um einen Faktor untersetzt ist und zum anderen Mehrfachtreffer in den Ringen im Mittel zwei Einträge pro Single–Ereignis erzeugen.

aus Tabelle A.1 für Kohlenstoff  $\sigma_C \approx 180$  mb und für Sauerstoff  $\sigma_O \approx 170$  mb<sup>(12)</sup>. Damit ergibt sich nach Gl. (3.2) unter Berücksichtigung des im vorigen Abschnitt ermittelten Effizienzfaktors  $\varepsilon_{pp}$  ein erhöhter Wert für die Wasserstoffkonzentration in der Mylar–Folie von  $c_H = 38.4$  at-% im Vergleich zum nominellen Wert von  $c_H = 36.4$  at-%.

Diese Diskrepanz impliziert einen weiteren Korrekturfaktor  $\varepsilon_p = 92\%$  für die Analyse der elastisch gestreuten Protonen. Dieser setzt sich zusammen aus den Verlusten durch Totzeit in dieser Messung, für die der Wert der Koinzidenztrigger  $\varepsilon_{\text{Tot}} = 80\%$  angenommen wird, und einem Faktor  $\varepsilon_{M1} \approx 115\%$  (Tabelle 4.1). Der letztere trägt der Überschätzung der elastischen Streuungen Rechnung, die durch den Untergrund in dem Spektrum von Abb. 4.12 entsteht.

Die Auswertung über die elastischen Streuungen hat einen entscheidenden Vorteil: Die Bestimmung der relativen Wasserstoffkonzentration ist nicht von der Dicke der Folie abhängig. Die implizite Bestimmung der "relativen" Effizienz  $\varepsilon = \varepsilon_{pp}/\varepsilon_p$  über diese Referenzmessung ist damit nicht von den hohen Unsicherheiten der Foliendicke beeinflusst.

<sup>(12)</sup>Die Integration über die genutzten Streuwinkel wurde aufgrund der wenigen Datenpunkte aus [112] nur in grober Näherung durchgeführt.

Allerdings ergeben zwei Faktoren wiederum eine Unsicherheit: (1) Bei dem aktuellen Detektorsetup ist das Restenergiesignal in den Single-Spektren (vgl. Abb. 4.12) bei kleinen Streuwinkeln von Signalen der inelastischen Streuungen und von inhomogenem niederenergetischen Untergrund überlagert. Bei zukünftigen Messungen können hier Restenergie-detektoren hinter dem ringförmigen Detektor verwendet werden, um die elastisch gestreuten, hochenergetischen Protonen untergrundfrei nachzuweisen. (2) Die verwendeten experimentellen Daten für die elastischen Streuquerschnitte lassen insbesondere für Sauerstoff nur eine Integration in grober Näherung zu (vgl. Tabelle A.1). Hier kann die eigene Vermessung der entsprechenden Streuquerschnitte genauere Daten liefern. Diese kann in Zukunft idealerweise mit dem ringförmigen Detektor selbst und zusätzlichen Restenergie-detektoren durchgeführt werden. Für die bisherigen Messungen muss aber aus den zwei genannten Gründen für die Quantifizierung über die elastischen Streuungen wie auch über den Strahlstrom eine relative systematische Unsicherheit von etwa 20% angenommen werden.

## 4.5 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass das vorgestellte Detektorkonzept mit dem großen ringförmigen Streifen-zähler bei einem genutzten Raumwinkel von 2.1 sr die in Kapitel 3 erörterten Voraussetzungen für eine hochsensitive Wasserstoffmikroskopie im sub-ppm-Bereich erfüllt. Die Auslese der 48 Ringsignale und 16 Sektorsignale mit einer neuen speziellen Ausleseelektronik ermöglicht zusammen mit einer aufwendigen, aber wirkungsvollen Koinzidenzanalyse die effektive Unterdrückung von zufälligen Koinzidenzen. Dabei wurde ein fünfstufiges Filtersystem entwickelt, das die Informationen von Multiplizität, der Streuebene, der Winkelsumme, der Energiedifferenz-Winkel-Korrelation und schließlich der Zeitdifferenz der koinzidenten Ereignisse nutzt. Durch diese letzte Filterstufe konnte das Koinzidenzzeitfenster auf etwa 2 ns verkürzt werden, sodass zusätzlich ein Faktor 10–100 in der Unterdrückung von zufälligen Koinzidenzen gewonnen wurde. Damit konnte erstmals bei Anwendung eines Mikrostrahls mit der notwendigen Gesamtzählrate von bis zu 100 kHz gearbeitet werden, um zweidimensionale Abbildungen selbst bei geringsten Wasserstoffkonzentrationen zu generieren. Es wurde dabei für die Nachweisgrenze ein Wert von sogar 0.08 at-ppm zusammen mit einer Tiefenauflösung von 3  $\mu\text{m}$  erreicht und ermöglicht so zusammen mit der sub- $\mu\text{m}$ -Ortsauflösung des Rasterionemikroskops eine sensitive 3D-Wasserstoffmikroskopie. Dies wird im folgenden Kapitel in der Anwendung dieses Detektorsystems anhand mehrerer konkreter Fragestellungen demonstriert.

# Kapitel 5

## Ausgewählte Experimente zur Wasserstoffmikroskopie

Mit dem beschriebenen Detektorsystem in Verbindung mit dem neuen Rasterionenmikroskop SNAKE steht erstmals eine Messeinrichtung zur Verfügung, die die Potentiale der pp–Streuung voll ausschöpft und eine dreidimensionale Abbildung von Wasserstoffverteilungen in Mikrometerdimensionen ermöglicht. Dies wird in diesem Kapitel anhand dedizierter Anwendungsbeispiele demonstriert: Mit der Mikroskopie eines Insektenflügels soll zu Beginn die Möglichkeit zur Untersuchung organischer Proben bei einfacher Probenpräparation diskutiert werden. Als Schwerpunkt wird in diesem Kapitel darauf folgend beschrieben, wie die einleitend vorgestellte Fragestellung des Wasserstoffs in Diamant mit den höchsten Anforderungen an die Methodik erfolgreich geklärt werden konnte. Am Ende werden schließlich noch weitere geplante Anwendungen der Mikroskopie von Wasserstoff mit den Ergebnissen von ersten Voruntersuchungen präsentiert.

### 5.1 3D–Wasserstoffmikroskopie an einem Insektenflügel

In der ersten Messung mit einem Detektorprototyp<sup>(1)</sup> wurde bereits das Potential der Methode demonstriert, wie die Abbildung der Wasserstoffverteilung eines Flügels einer Eintagsfliege (*Ephemeroptera Heptageniidae*) in Abb. 5.1b–d zeigt [113]. Dazu wurde ein luftgetrockneter Flügel ohne weitere Präparation auf die Probenhalterung in der Targetposition von SNAKE montiert und der fokussierte 10 MeV Protonenstrahl mit

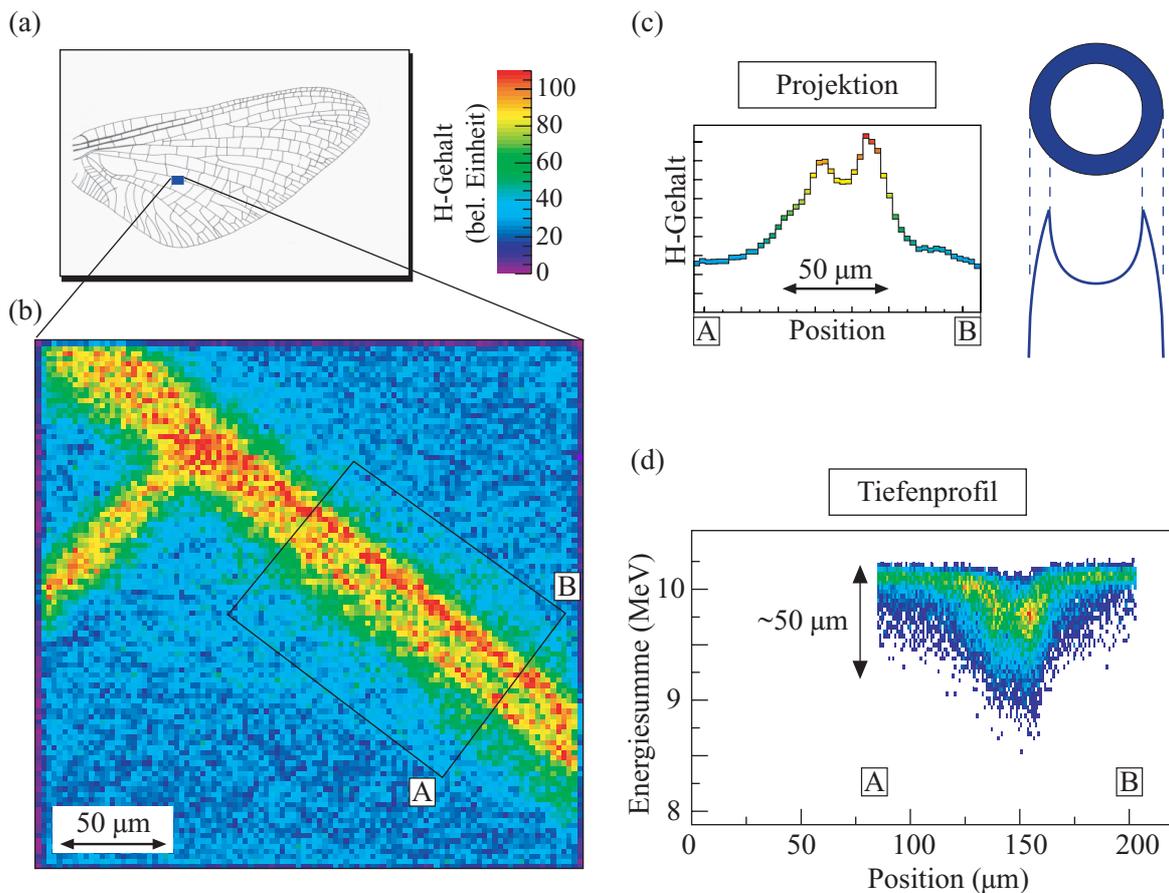
---

<sup>(1)</sup>Aufbau wie in Abschnitt 4.1, jedoch Si–Streifendetektor mit 300  $\mu\text{m}$  Dicke und Reduzierung der Protonenenergie auf 10 MeV.

einer Schrittweite von etwa  $2.6\ \mu\text{m}$  rechteckig über einen Bereich des Flügels gerastert, wie in der schematischen Darstellung des Flügels in Abb. 5.1a angedeutet. Abb. 5.1b zeigt nun die Verteilung der Level-3-gefilterten pp-Streuereignisse in Abhängigkeit der jeweiligen Strahlposition. In dem untersuchten Bereich erkennt man deutlich eine Verzweigung in dem kapillaren Stützsystem des Flügels. Das Bild zeigt direkt den Wasserstoffgehalt der festen Materie des getrockneten Flügels in Projektion zur Zeichenebene. Die Hauptkapillare zeigt eine Doppelpeakstruktur, die in der Projektion des Wasserstoffgehalts in dem markierten Bereich auf die Linie AB in Abb. 5.1c noch deutlicher wird. Dies entspricht der charakteristischen Massenverteilung einer projizierten hohlen Röhre, wie in Abb. 5.1c schematisch dargestellt und repräsentiert die leere Röhrenstruktur der Kapillare.

Die dritte Dimension wird simultan zu der 2D-Karte von Abb. 5.1b über den Energieverlust bestimmt. Abb. 5.1d zeigt ein Tiefenprofil der Wasserstoffverteilung der Kapillare. Dabei wurde die Energiesumme jedes nachgewiesenen pp-Paares abhängig von der jeweiligen Position bestimmt und in Abhängigkeit der Position entlang der Grundlinie AB aufgetragen. Um die Statistik in dem Spektrum zu erhöhen, wurden die Pixel in dem markierten Bereich der Abb. 5.1b entlang der Kapillare auf diese Grundlinie projiziert. Das Energieverlustspektrum wurde unter Verwendung der tabellierten Werte für die Bremsvermögen bei den relevanten Protonenenergien in eine Tiefenskala umgerechnet.

Das Tiefenprofil gibt den Querschnitt der Kapillare wieder, zeigt aber ein Spektrum relativ zur Massenbelegung. Für die ausgetrocknete Kapillare bedeutet dies, man erhält für den masselosen, hohlen Bereich im Inneren keinen Energieverlust und die oberen und unteren Schichten der Röhre fallen auf denselben Energieverlust- bzw. Tiefenwert. Dieses Beispiel zeigt ein generelles Problem der pp-Streuung bei Proben, die nicht einen durchgehend homogenen Schichtaufbau parallel zur Oberfläche aufweisen: Die gestreuten Protonen durchdringen wegen den steilen Streuwinkeln von  $30^\circ$ – $60^\circ$  Bereiche weit außerhalb des bestrahlten Pixels, die abhängig von der Einschussposition und dem Streuwinkel bei gleicher Tiefe unterschiedliche Energieverluste erhalten und nach wie vor mit dem Weglängeneffekt korreliert sind, wie in Abschnitt 3.6.2 erklärt ist. Die Korrektur dieser Effekte stellt ein aufwendiges Tomographieproblem dar. Dabei kann die Energieinformation der einzelnen Protonen zusammen mit der Streuwinkelinformation genutzt werden, um die Massendichte in die gestreuten Richtungen zu berechnen. Da jedoch nur ein Teil des Raumwinkels abgedeckt ist, muss über eine Rotation der exakt ausgerichteten Probe eine vollständige tomographische Abbildung durchgeführt werden.



**Abbildung 5.1:** 3D-Wasserstoffmikroskopie an einem Insektenflügel [113]. (a) Schematische Zeichnung eines Flügels einer Eintagsfliege [114]. (b) 2D-Abbildung des Wasserstoffgehalts des Flügels in dem markierten Bereich von Abb. 5.1a. (c) Projektion des Wasserstoffgehalts aus dem in (b) markierten Bereich auf die Linie AB senkrecht zur Hauptkapillaren. Die Überhöhungen am Rand der Kapillare entstehen durch die Projektion der hohlen Röhre, wie rechts daneben schematisch dargestellt. (d) Wasserstofftiefenprofil des in Abb. 5.1b markierten Bereichs projiziert auf die Grundlinie AB. Das Bild zeigt eine Art Querschnitt durch die Kapillare, bei dem die leere Röhre nicht abgebildet werden kann, da der Energieverlust nur in den Wänden der Kapillare stattfindet, nicht aber innen (s. Text).

Das Beispiel zeigt allerdings die Möglichkeiten zur dreidimensionalen Abbildung von Wasserstoffverteilungen. Die Energie war auf 10 MeV begrenzt, da hier nur ein 300  $\mu\text{m}$  dicker Detektorprototyp zur Verfügung stand. Dennoch konnte ohne weitere Probenpräparation eine Mikroskopie an einer 50  $\mu\text{m}$  dicken organischen Struktur mit einer Orts- und Tiefenaufösung im Mikrometer-Bereich durchgeführt werden. Vor allem auch die kurze Messzeit von wenigen Minuten für eine Statistik von über 100 Ereignissen pro Bildpunkt zeigt die Vorteile der Methode und des aufwendigen Detektorsystems.

## 5.2 Wasserstoff an Korngrenzen in polykristallinen Diamantschichten

Die Abbildung von Wasserstoffverteilungen geringer Konzentration in polykristallinen Diamantschichten wurde in der Einleitung schon als eine große Herausforderung dargestellt. Nachdem die Funktionsfähigkeit der pp-Streuung zur Wasserstoffmikroskopie nachgewiesen war, wurde daher versucht, Wasserstoff in CVD-Diamantschichten abzubilden. Im Folgenden wird zunächst die Bedeutung des Nachweises von Wasserstoff in Diamant noch einmal im Detail diskutiert. Nach Erläuterung der Probenpräparation werden schließlich die Ergebnisse der 3D-Wasserstoffmikroskopie und die quantitative Auswertung präsentiert. Gleichzeitig mit der Bearbeitung der prinzipiellen Fragestellung zum Wasserstoff in Diamant können die Merkmale der 3D-Wasserstoffmikroskopie auf ideale Weise demonstriert werden.

### 5.2.1 Motivation und Problemstellung

Wie bereits in der Einleitung angedeutet, ist Diamant wegen seiner herausragenden physikalischen Eigenschaften ein sehr vielversprechendes Material für verschiedenste Anwendungen. Während die chemischen und mechanischen Eigenschaften schon zu einer weit verbreiteten Anwendung geführt haben, werden optische und elektronische Anwendungen immer noch durch Kristalldefekte limitiert [1]. Aktuelle Berichte einer hohen Beweglichkeit von Elektronen und Löchern in einkristallinen Schichten aus Plasma-Abscheidung [115] oder die Entdeckung einer n-Leitfähigkeit durch Donatoren auf flachen Energieniveaus in deuterierten Bor-dotierten Schichten [116] eröffnen hier neue Perspektiven [117]. Sowohl elektronische Bausteine [118] in aggressiven, Hochspannungs- [119] oder Hochtemperatur-Umgebungen [120, 121, 122], Diamantfenster für optische Anwendungen [123, 124], wie auch Strahlungsmonitore in der Medizin [125, 126, 127] oder strahlungsresistente Teilchendetektoren [128, 129] sind nur eine Auswahl von Anwendungen mit hohem Potential.

Die größte Herausforderung ist allerdings eine ökonomische Produktion dieses Materials mit zufrieden stellender Qualität und Reinheit, speziell für elektronische Anwendungen. Strukturelle Defekte und Verunreinigungen limitieren die elektronischen und optischen Eigenschaften heutiger Diamantschichten. Speziell Wasserstoff beeinflusst drastisch diese Eigenschaften [4, 5, 6, 7], z. B. durch Wechselwirkung mit Donatoren und Akzeptoren [116, 130, 131] oder der Absorption an C-H-Zentren [132], N-H- oder *a*:C-H-Komplexen [9, 133]. An unbehandelten Oberflächen von Diamantschichten sättigt Wasserstoff die freien Bindungen ab und man erhält eine Bedeckung von  $1.7 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> an einer (2 × 1):1H-rekonstruierten <100>-Oberfläche [11]. Die

entdeckte p-Leitfähigkeit der Oberfläche an verschiedenen Diamantarten steht mit dieser Bedeckung in Zusammenhang [134, 135], wobei verschiedene kontroverse Modelle diskutiert werden [7, 136, 137, 138, 139, 140].

Im Inneren der Schichten werden abhängig von der Art und Qualität bei unbehandelten Diamanten Wasserstoffkonzentrationen im Bereich oder unter der Nachweisgrenze der verwendeten Methoden von etwa 1 at–ppm angegeben, bis hin zu etwa 100 at–ppm, z. B. in polykristallinen Schichten, die mit ERD untersucht wurden [8]. Obwohl schon die Existenz von verschiedenen Wasserstoffkomplexen in dem Material bekannt ist [9, 132, 133], gibt es bisher zu wenig Information über die quantitative und räumliche Verteilung von diesen und anderen noch nicht entdeckten Arten von Wasserstoffkomplexen.

Speziell in heteroepitaktisch gewachsenen polykristallinen Schichten mittels CVD-Technik ist eine Frage bisher unbeantwortet: Ist der Großteil des Wasserstoffs, der in diesen Schichten nachgewiesen wurde, an den Korngrenzen oder anderen Defektclustern lokalisiert oder ist er mehr oder weniger homogen in den Kristallkörnern als atomarer Bestandteil von Defekten verteilt? Die Abnahme des Wasserstoffgehalts der Schichten mit zunehmender Größe der Kristallkörner und ähnliche Korrelationen, die Messungen mit IR-Spektroskopie [9] oder durch Elektronenspinresonanz-Studien [10] ergeben haben, führen wie in der Einleitung erwähnt zu der indirekten Annahme, dass ein Großteil des Wasserstoffs an den Korngrenzen konzentriert ist. Eine andere Erklärung ist jedoch auch eine mögliche reduzierte Defektdichte der Kristallkörner mit wachsender Schichtdicke. Um diese Frage ohne Zweifel zu klären und damit z. B. zu einem besseren Verständnis des Diamantwachstums und auch der Bandstruktur (vgl. [141]) zu gelangen, ist eine Information über die absolute Menge an Wasserstoff innerhalb der Körner im Vergleich zu dem Gehalt an den Korngrenzen nötig.

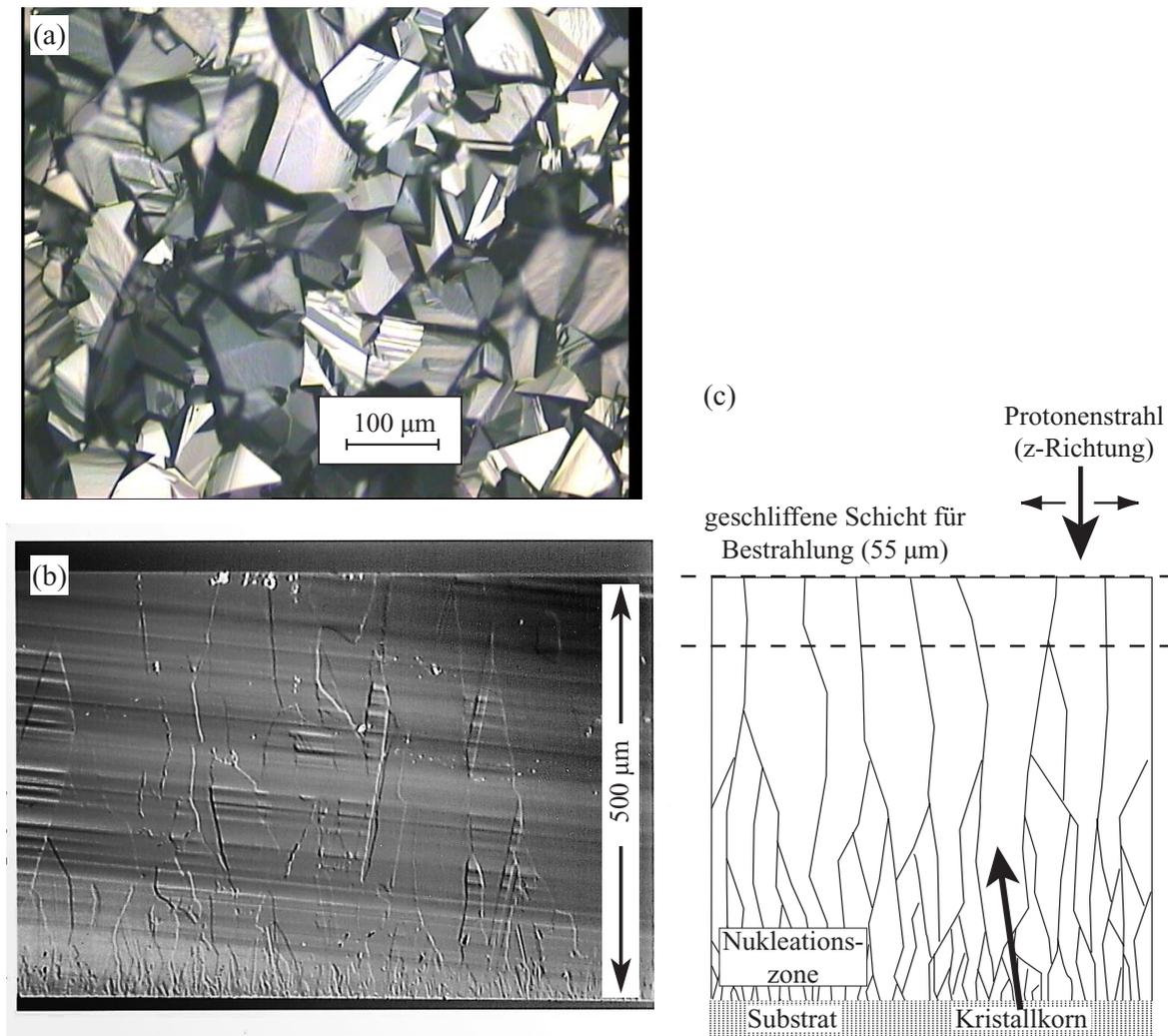
Bisher war, wie in Kapitel 2 erörtert, keine Analysetechnik in der Lage, den Wasserstoff mit der notwendigen Empfindlichkeit und lateralen Auflösung nachzuweisen. Mit der pp-Streuung und der Weiterentwicklung der Methode in dieser Arbeit wird es nun möglich, diese Fragestellung zu klären.

## 5.2.2 Probenpräparation und experimentelle Bedingungen

Für die Untersuchung wurde eine  $\langle 110 \rangle$ -texturierte CVD-Diamantschicht<sup>(2)</sup> verwendet, die schon in Abschnitt 4.2.2 zur Demonstration der Koinzidenzfilterung verwendet wurde. Abb. 5.2b zeigt die ursprünglich 500  $\mu\text{m}$  dicke, polierte Schicht im Querschnitt

---

<sup>(2)</sup>Die Probe wurde freundlicherweise von dem Fraunhofer Institut Angewandte Festkörperphysik in Freiburg hergestellt und präpariert.



**Abbildung 5.2:** (a) Rasterelektronenmikroskopie(REM)–Aufnahme der unpolierten Oberfläche der CVD–Diamantschicht. (b) REM–Aufnahme der beidseitig polierten 500 µm dicken Diamantschicht im Querschnitt. Die Schicht wurde auf einem Substrat von der Nukleationszone aus nach oben gewachsen, wie in der schematischen Zeichnung (c) verdeutlicht. Für die Untersuchung wurde die Schicht auf 55 µm Dicke poliert, wie durch die gestrichelten Linien angedeutet. (REM–Aufnahmen: Fraunhofer IAF, Freiburg)

mit einer kolumnaren Kristallitstruktur, die sich von der Nukleationszone auf einem Substrat ausbildet, wie in der schematischen Zeichnung von Abb. 5.2c verdeutlicht ist. Die mittlere Ausdehnung der Kristallkörner senkrecht zur Wachstumsrichtung ist etwa 50–70 µm, wie in der Rasterelektronenmikroskopie–Aufnahme der noch unpolierten Oberfläche der Schicht in Abb. 5.2a erkennbar ist.

Wie in der Skizze 5.2c mit den gestrichelten Linien angedeutet, wurde die ursprüngliche Schicht durch chemische Ätz– und mechanische Schleifverfahren beidseitig poliert,

um eine freitragende Schicht mit einer Dicke von etwa  $55\ \mu\text{m}$  und Korngrenzen nahezu senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet zu erhalten. Diese Dicke ist ausreichend, damit die Protonen bei  $17\ \text{MeV}$  pp–Streuung noch unter den nachgewiesenen Streuwinkeln transmittiert werden. Mit Rasterkraftmikroskopie wurde eine Oberflächenrauigkeit von etwa  $0.6\ \text{nm}$  (RMS) auf einer Fläche von  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  gemessen.

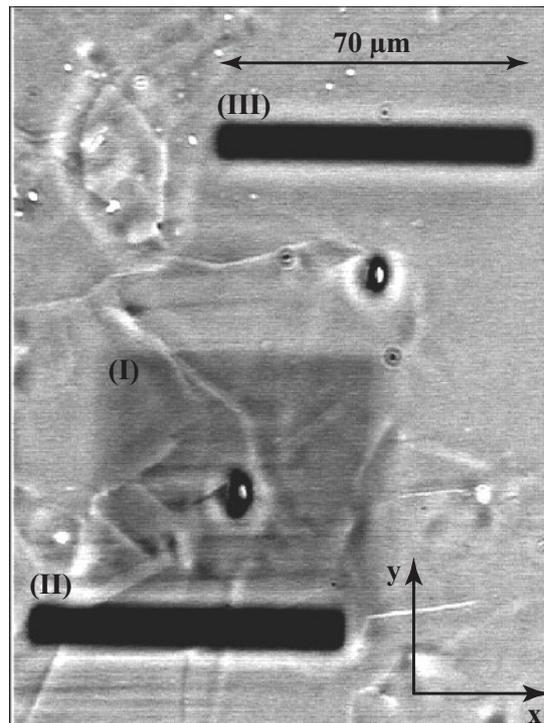
Abb. 5.3 zeigt die Bestrahlungsregion der Diamantschicht in Aufsicht mit einem optischen Phasenkontrastmikroskop. Mit dieser Technik erkennt man die Strukturen der Kristallkörner durch den erhöhten Kontrast der Korngrenzen an den Oberflächen. Die grau schattierten Flächen zeigen die Bereiche, die mit dem  $17\ \text{MeV}$ –Protonen–Mikrostrahl abgerastert wurden: Einen quadratischen Scan (I) über ein Gebiet von  $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$ , einen  $70\ \mu\text{m}$  langen Linienscan über ein Gebiet mit mehreren Korngrenzen (II) und einen Kontroll–Linienscan derselben Länge innerhalb eines Kornes (III). Die Linienscans wurden künstlich auf  $7\ \mu\text{m}$  verbreitert, um die Strahlenschädigungseffekte zu minimieren. Für den Strahl wurde bei diesen Experimenten in x–Richtung eine Auflösung von etwa  $0.6\ \mu\text{m}$ , in y–Richtung etwa  $2\ \mu\text{m}$  erreicht. Die Auswertung dieser Scans wird im Folgenden diskutiert.

### 5.2.3 Tiefenprofil

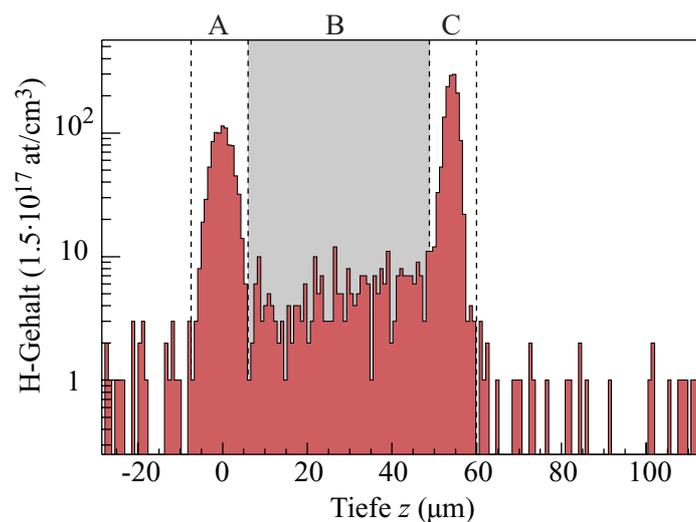
Die Energieanalyse der Level-5–gefilterten pp–Streueignisse aus Messung I ergibt das Tiefenprofil in Abb. 5.4. An den Oberflächen A und C findet man eine hohe Wasserstoffkonzentration, die zum Teil durch die Absättigung von freien Bindungen mit Wasserstoff entsteht, wie Bergmaier u. a. [11] mit ERD–Messungen an  $\langle 100 \rangle$ –Oberflächen gezeigt haben. Die ideale  $\langle 110 \rangle$ –Oberfläche rekonstruiert nicht [142] und man erwartet damit hier etwa  $2.2 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$  an freien Bindungen der Kohlenstoffatome, die mit Wasserstoff abgesättigt werden [11]. Die Messung mittels pp–Streuung ergibt  $(11.3 \pm 0.4 \pm 2.2) \cdot 10^{15}\ \text{at}/\text{cm}^2$  für die Oberseite C und  $(7.2 \pm 0.4 \pm 1.4) \cdot 10^{15}\ \text{at}/\text{cm}^2$  für die Unterseite A.<sup>(3)</sup> Noch nicht berücksichtigt ist ein möglicher Effizienzverlust für die Ereignisse von der Unterseite A, wie im Punkt ”Signalschwellen” in Abschnitt 4.4.1 erwähnt. Damit liegen diese Konzentrationen deutlich über der erwarteten Belegung durch Absättigung freier Bindungen. Adsorbierte Wasser– und Kohlenwasserstoffmoleküle ergeben jedoch einen zusätzlichen Beitrag [11], der insbesondere in Zusammenhang mit der Schleif– und Politurbehandlung der Probe unter Verwendung von kohlenwasserstoffhaltigen Substanzen zu dieser Oberflächenbelegung führen kann.

---

<sup>(3)</sup>Die zuerst angegebene Messunsicherheit ist die statistische, die zweite die systematische Unsicherheit. Im Folgenden wird diese Notation beibehalten.



**Abbildung 5.3:** Phasenkontrastbild der Diamantschicht mit den bestrahlten Bereichen (Aufsicht). Die optischen Kontraste zeigen die Struktur der Diamantschicht mit den Korngrenzen. Die von dem Mikrostrahl geschwärzten Bereiche zeigen einen quadratischen Scan mit  $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$  (I) und zwei Linienscans mit  $70\ \mu\text{m}$  Länge und  $7\ \mu\text{m}$  Breite über einen Bereich mit Korngrenzen (II) und einen Bereich innerhalb eines Korns (III).



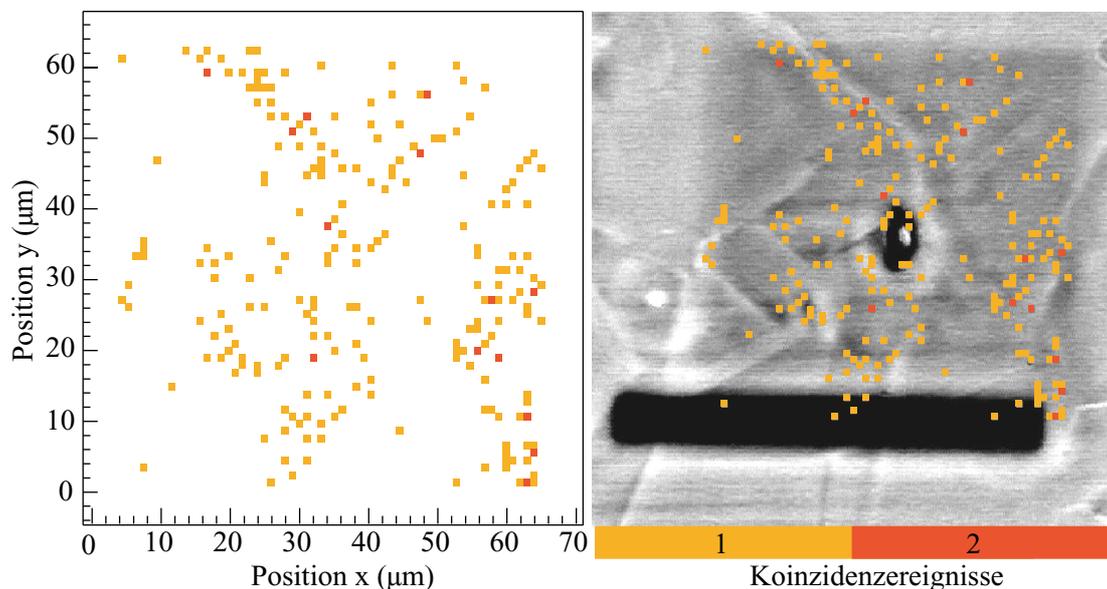
**Abbildung 5.4:** Wasserstofftiefenprofil des Diamanten (Messung I). Gekennzeichnet sind die Bereiche der Oberflächen (A und C) und der Bereich für die Analyse der inneren Diamantschicht (B).

Das Signal aus dem inneren Bereich B des Diamanten ist in Abb. 5.4 um zwei Größenordnungen geringer und entspricht einer mittleren Konzentration von etwa 3 at-ppm Wasserstoff. Um bei der ortsauflösenden Messung ein signifikantes Signal von dem Wasserstoff innerhalb der Schicht zu bekommen, müssen die Signale des Oberflächenwasserstoffs ausgeblendet werden. Dazu werden im Folgenden nur die Ereignisse aus dem grau hinterlegten Bereich B aus Tiefen zwischen  $z = 5 \mu\text{m}$  und  $z = 50 \mu\text{m}$  berücksichtigt.

### 5.2.4 Zweidimensionale Wasserstoffverteilung im Inneren

Für den quadratischen Scan I sind in Abb. 5.5a die Wasserstoffereignisse im Inneren in Abhängigkeit der jeweiligen Strahlposition dargestellt. Man erkennt eine signifikant inhomogene Verteilung. Diese ist mit den optisch sichtbaren Strukturen des Phasenkontrastbildes korreliert, wie die Überlagerung der Bilder in Abb. 5.5b zeigt. In den Bereichen mit strukturellen Inhomogenitäten bzw. der Korngrenzen und insbesondere in den Ecken der Körner mit Stoßpunkten mehrerer Linien können deutliche Akkumulationen der Ereignisse festgestellt werden, während größere Bereiche ohne Strukturen frei von Wasserstoffereignissen sind.

Diese Messung deutet schon eine Überhöhung des Wasserstoffgehalts an strukturellen Inhomogenitäten an. Die applizierte Strahlfluenz von  $6 \cdot 10^{16}$  Protonen/cm<sup>2</sup> bei



**Abbildung 5.5:** 2D-Wasserstoffverteilung des quadratischen Scans I. Eingezeichnet sind links die Level-5-gefilterten Ereignisse des inneren Bereichs B (vgl. Abb. 5.4). Rechts sind diese dem betreffenden Ausschnitt aus dem Phasenkontrastbild von Abb. 5.3 überlagert. Ein pp-Ereignis entspricht ungefähr  $5.3 \cdot 10^8$  H-Atomen.

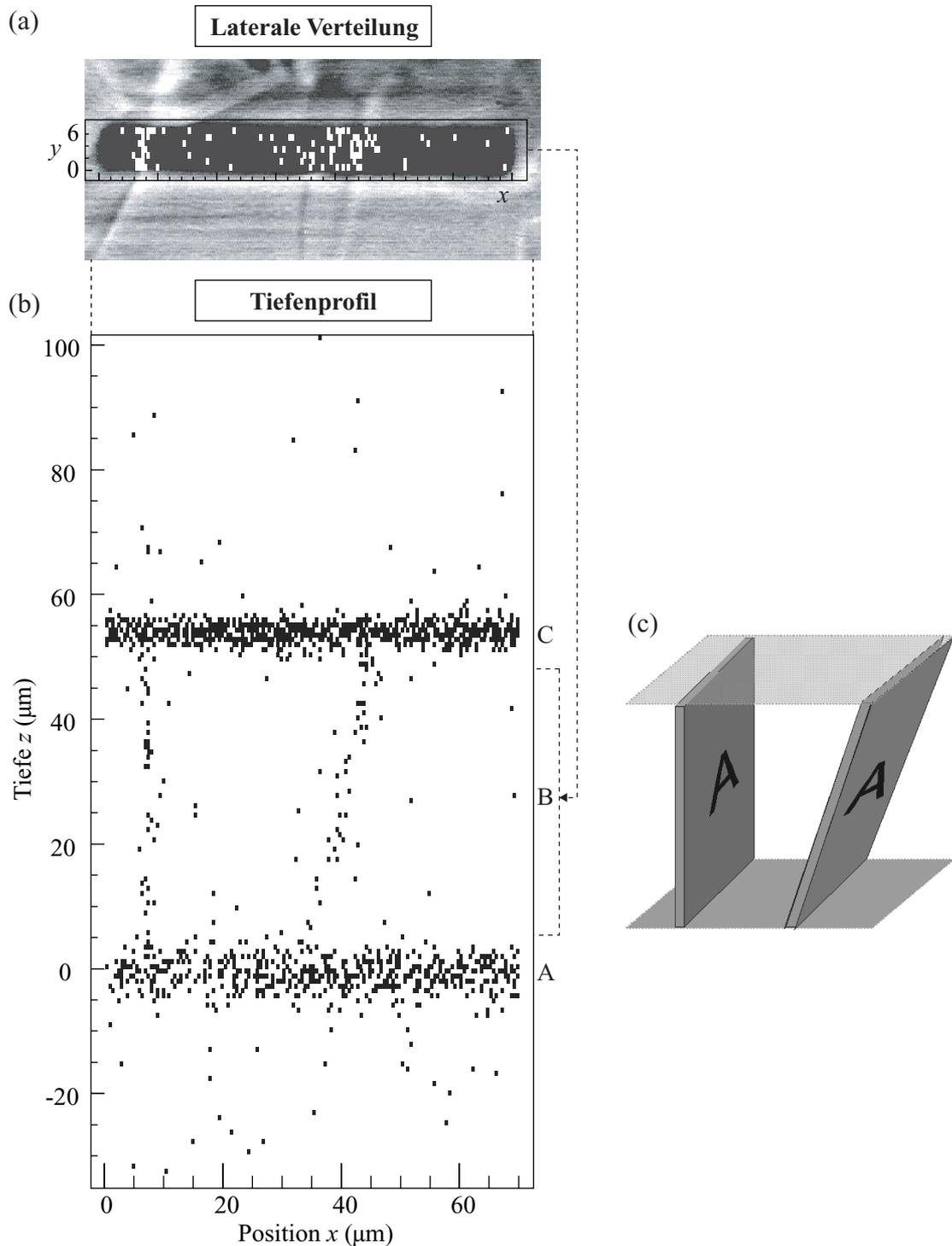
einem durchschnittlichen Strahlstrom von 15.6 pA reichte jedoch nicht aus, um ausreichend Zählstatistik für eine überzeugende Darstellung und quantitative Aussagen zu liefern.

### 5.2.5 Linienscan über Korngrenzen

Um die notwendige, 10-fach höhere Strahlfluenz von etwa  $6 \cdot 10^{17}$  Protonen/cm<sup>2</sup> zu erreichen, wurde deshalb ein schmaler Linienscan von  $70 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$  über das Gebiet II mit den vertikal verlaufenden Korngrenzen durchgeführt und zusätzlich der Strahlstrom um einen Faktor 3.5 auf 54 pA erhöht. Die mittlere Triggerrate in dem Detektor lag unter diesen Bedingungen bei 90 kHz.

Abb. 5.6a zeigt nochmals den betreffenden Ausschnitt aus dem Phasenkontrastbild 5.3 überlagert mit der lateralen 2D-Abbildung der detektierten Wasserstoffereignisse aus dem Inneren der Schicht ohne den Signalen von der Oberfläche. Man erkennt eine signifikante, etwa  $0.5 \mu\text{m}$  schmale Akkumulation an der Position der linken Korngrenze. Diese ist um etwa  $10^\circ$  gegen die  $y$ -Achse geneigt. Im Bereich der rechten optischen Strukturen erkennt man auch eine Anreicherung von Wasserstoff, allerdings nicht so scharf ausgeprägt. In den übrigen Bereichen ohne optische Struktur sind dagegen etwa eine Größenordnung weniger Ereignisse pro Längeneinheit als an der linken Korngrenze.

Eine definitive Aufklärung der tatsächlichen Wasserstoffverteilung im Inneren der Schicht ergibt sich in Abb. 5.6b, einem Querschnitt durch die Schicht, bei der das Tiefenprofil der Wasserstoffereignisse in Abhängigkeit der  $x$ -Position des Linienscans aufgetragen ist, wobei die  $y$ -Richtung auf die Zeichenebene projiziert wurde. Die beiden horizontalen Bänder repräsentieren wieder die natürliche Oberflächenbelegung mit 1–2 Monolagen Wasserstoff. Innerhalb der Schicht erkennt man zwei lokalisierte, schmale Bänder mit signifikant erhöhtem Wasserstoffgehalt. Das linke Band ist senkrecht zur Oberfläche, während das rechte Band etwa  $75^\circ$  dazu geneigt ist. Die  $x$ -Positionen dieser Wasserstoffüberhöhungen stimmen genau mit den Positionen der Korngrenzen in dem Phasenkontrastbild überein. Dabei erscheint die schiefe rechte Korngrenze in dem optischen Bild als doppelte Linie, da beim Austritt der Korngrenze an der Ober- und Unterseite der Schicht der Phasenkontrast maximal wird. Zusammen mit dem Spektrum ergibt dies einen klaren Beweis einer Wasserstoffüberhöhung an den Korngrenzen im Inneren des Materials. Aus der Messung erhält man einen Wasserstoffgehalt von  $(7.8 \pm 1.3 \pm 1.6) \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> für die linke und  $(8.5 \pm 1.3 \pm 1.7) \cdot 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> für die rechte Korngrenze, berechnet als Projektion auf die jeweilige Fläche "A" der Korngrenze, wie in Abb. 5.6c illustriert. Dies entspricht etwas weniger als einem Drittel einer Monolage an Wasserstoff, der zwischen den einkristallinen Bereichen der Schicht eingelagert ist.



**Abbildung 5.6:** Linienscan II über Korngrenzen. (a) Ausschnitt des Phasenkontrastbildes 5.3 überlagert mit der 2D-Verteilung der Wasserstoffereignisse aus dem inneren Bereich B (vgl. Abb. 5.4). (b) Querschnitt der Wasserstoffverteilung als Tiefenprofil in der Projektion der  $y$ -Achse auf die Zeichenebene. Man erkennt im Inneren des Diamanten deutlich zwei Wasserstoffüberhöhungen an den Korngrenzen, wobei eine Korngrenze um etwa  $75^\circ$  zur Oberfläche geneigt ist, wie die Schemazeichnung in (c) zeigt. Ein Eintrag in den Spektren entspricht  $6.5 \cdot 10^7$  H-Atome.

### 5.2.6 Gehalt innerhalb des Kristallkorns

In Abb. 5.7 ist das Wasserstofftiefenprofil des anderen Linienscans III (vgl. Abb. 5.3) mit gleichen Abmessungen unter ähnlichen Bedingungen wieder in Abhängigkeit der x-Position dargestellt. Dieser Scan erfasst einen einkristallinen Bereich ohne sichtbare strukturelle Inhomogenitäten im Phasenkontrastmikroskop. Neben den Bändern des Oberflächenwasserstoffs ist eine geringe Anzahl von Ereignissen über das Spektrum verteilt. Der Bereich der Diamantschicht zwischen den Oberflächen enthält im Mittel  $N_{\text{Innen}} = 10_{-3.2}^{+3.8}$  (4) pp-Ereignisse oder entsprechend  $(0.23_{-0.07}^{+0.09})$  at-ppm Wasserstoff. Äquivalente Bereiche außerhalb der Schicht ergeben im Mittel  $N_{\text{Aussen}} = 11_{-3.2}^{+3.8}$  zufällige Koinzidenzen, was mit einem Wert von  $(0.25_{-0.07}^{+0.09})$  at-ppm in etwa dem in Abschnitt 4.2.3 ermittelten Untergrund an Wasserstoff entspricht. Abzüglich dieses Untergrundes erhält man als physikalisch sinnvollen Wert 0 Ereignisse und eine "Sensitivität" von 4.2 Ereignissen nach der Definition in [143] im Konfidenzlevel von 68.27%. Damit kann in dieser Messung eine obere Grenze von 0.10 at-ppm Wasserstoff angegeben werden. Die zusätzliche systematische Unsicherheit aus der Quantifizierung entspricht für diesen Wert 0.02 at-ppm. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der in Abschnitt 4.2.3 ermittelten Nachweisgrenze von 0.08 at-ppm, die bei dem Linienscan II mit gleicher Gesamtzählrate von 90 kHz aber größerer Statistik ermittelt wurde.

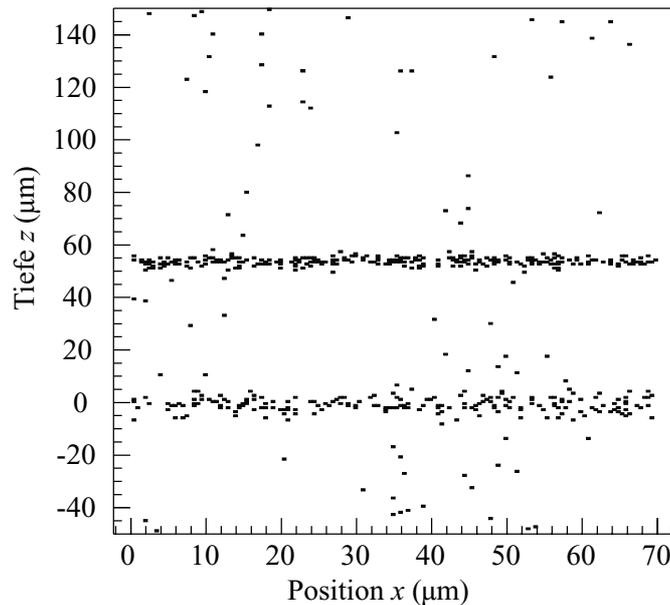
Bei genauerer Betrachtung des Spektrums ist der Untergrund nicht homogen verteilt, sondern erscheint im Inneren der Schicht an x-Positionen in vertikalen Bändern akkumuliert, an denen in der Messung II in Abb. 5.6 die Wasserstoffüberhöhungen liegen. Dies ist jedoch im Rahmen der Statistik nicht signifikant, während im Linienscan über die Korngrenzen in Messung II die Überhöhung ohne Zweifel über dem Untergrund von 0.08 at-ppm liegt und nicht durch ein Messartefakt zu erklären ist. Der Verlust von Wasserstoff durch Strahlenschädigungseffekte kann, wie in Abschnitt 3.4.1 gezeigt, ausgeschlossen werden. Damit ist bewiesen, dass der Großteil des Wasserstoffs im Inneren dieser Diamantschicht an den Korngrenzen bzw. allgemeiner formuliert, an strukturellen Inhomogenitäten, konzentriert ist.

### 5.2.7 Laterale Auflösung

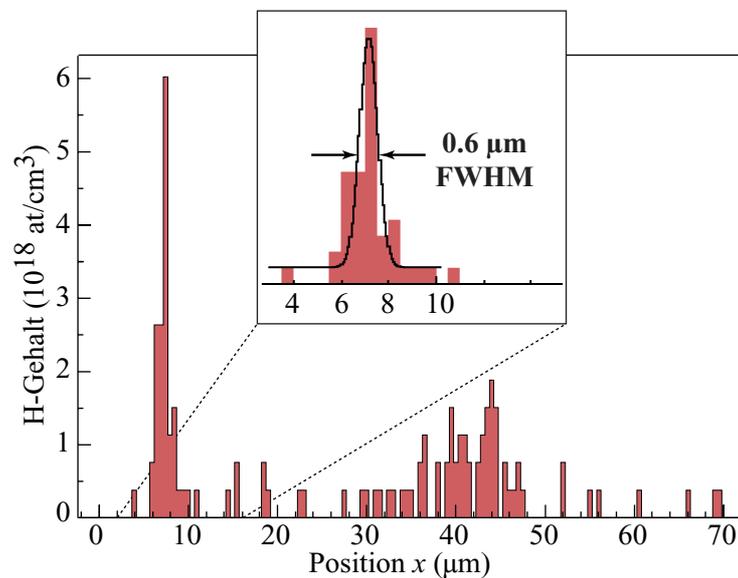
Diese Messung bestätigt zugleich die einzigartigen Potentiale der Methode und des Aufbaus an SNAKE: Zum einen kann mit der Mikrometer-Tiefenauflösung selektiv der Wasserstoffgehalt im Inneren der Probe analysiert werden, ohne von der Wasserstoffkontamination an den Oberflächen beeinflusst zu werden. Zum anderen demonstriert die schmale Verteilung des Wasserstoffs an den Korngrenzen die sub- $\mu\text{m}$  Auflösung in

---

(4) Für statistische Fehler bei kleinen Signalen vgl. [143].



**Abbildung 5.7:** Wasserstoffereignisse im Tiefenprofil entlang des Linienscans III mit Abmessungen  $70 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$  innerhalb eines Kristallkorns (vgl. Abb. 5.3). Die Breite des Scans ( $y$ -Achse) wurde auf die Zeichenebene ( $x$ -Achse) projiziert. Zwischen den Oberflächen ist keine signifikante Wasserstoffüberhöhung zu erkennen. Ein Ereignis entspricht etwa  $1 \cdot 10^8$  H-Atomen. Für den Gehalt im Inneren des Korns kann für diese Messung eine Obergrenze von  $0.10 \text{ at-ppm}$  Wasserstoff angegeben werden.



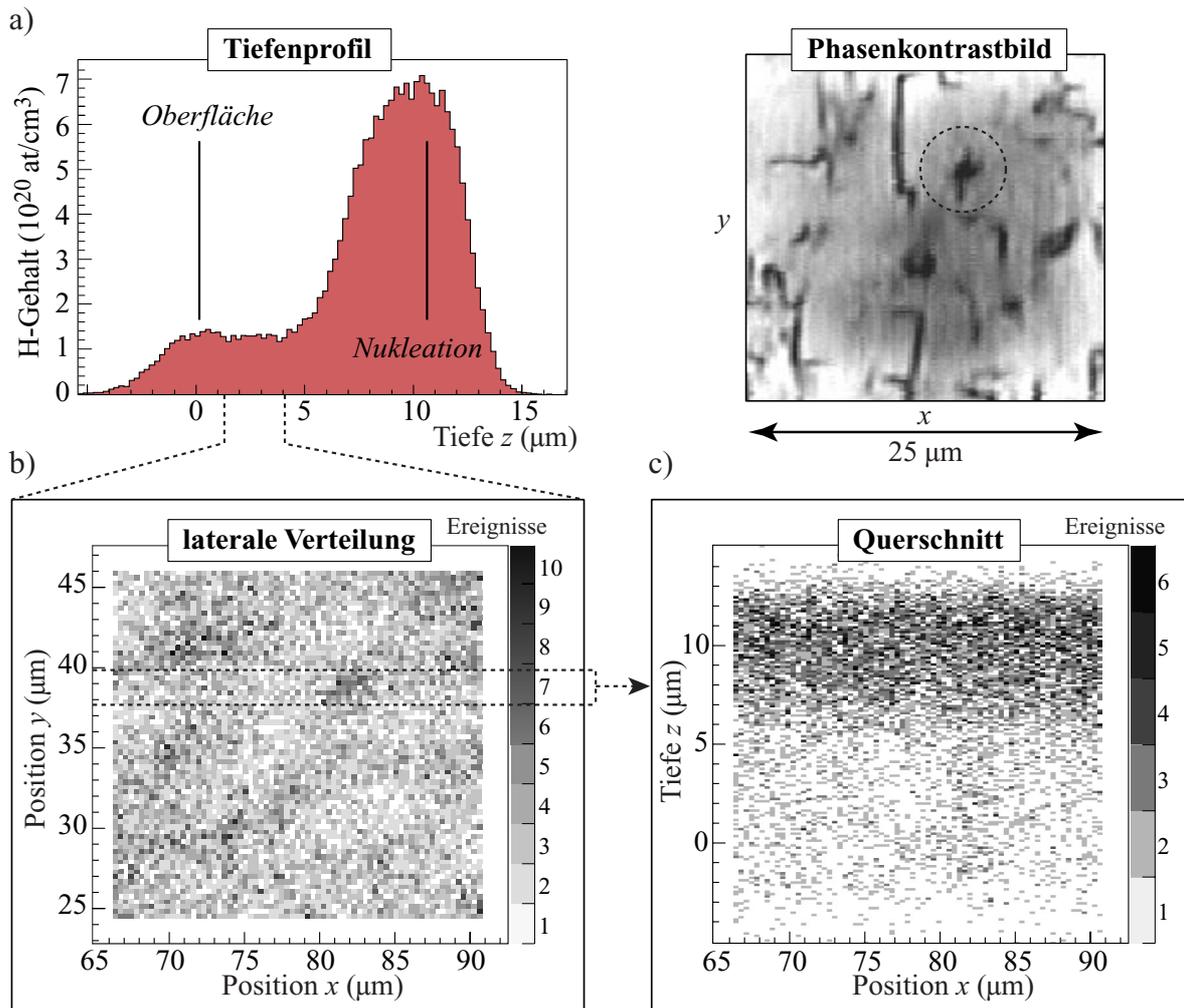
**Abbildung 5.8:** Projektion des Wasserstoffgehalts aus dem inneren Bereich B entlang der linken Korngrenze aus dem Linienscan II (vgl. Abb. 5.6a). Der linke Peak zeigt eine  $0.6 \mu\text{m}$  schmale Wasserstoffüberhöhung an der Position der Korngrenze und demonstriert zugleich die sub- $\mu\text{m}$ -Strahlaufösung.

lateralen Richtung: Projiziert man den Wasserstoffgehalt der lateralen Verteilung von Abb. 5.6a entlang der linken Korngrenze auf deren Senkrechte, die etwa  $10^\circ$  gegen die  $y$ -Achse geneigt ist, so erhält man das Spektrum in Abb. 5.8. Die Verteilung an der linken Korngrenze hat eine volle Halbwertsbreite von nur  $(0.61 \pm 0.18) \mu\text{m}$ . In diesem Wert sind alle Beiträge der Strahlaufösung samt parasitärer Effekte wie mechanische Driften, hoch- oder niederfrequente Strahlablenkungen (vgl. [16]) zusammen mit der Breite der Wasserstoffverteilung selbst enthalten. Dies zeigt, dass der Strahl auch über einen längeren Zeitraum von mehreren Stunden stabil mit dieser sub- $\mu\text{m}$ -Auflösung genutzt werden kann. Vor allem aber wird mit dieser Messung bewiesen, dass bei dieser Ortsauflösung eine Quantifizierung mit einer Sensitivität weit im sub-ppm-Bereich möglich ist, die von anderen Methoden selbst bei schlechteren Auflösungen nicht erreicht werden kann.

### 5.2.8 Wasserstoffverteilung in $\langle 100 \rangle$ -texturiertem Diamant

Für die Detektion des Wasserstoffs an Korngrenzen war die oben verwendete  $\langle 110 \rangle$ -texturierte,  $55 \mu\text{m}$  dick polierte Diamantschicht mit hoher Qualität ideal. Sollen jedoch dünnere Proben untersucht werden, ist eine Politur und die Entfernung der Nukleationszone nicht mehr möglich. Oft ist auch gerade der Wasserstoffgehalt der Nukleationszone interessant. Hier bietet die tiefenaufösende Messung die Möglichkeit, die Schichten getrennt zu beurteilen, wie anhand der folgenden Messung gezeigt wird.

Für die Messung an einem  $\langle 100 \rangle$ -texturiertem CVD-Diamanten stand eine etwa  $16 \mu\text{m}$  dicke, unpolierte Probe mit Nukleationszone zur Verfügung. Abb. 5.9 zeigt rechts oben das Phasenkontrastbild des untersuchten Bereichs mit den Strukturen der Korngrenzen. Über diesen Bereich wurde ein 2-dimensionalen Scan von  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  mit einer Strahlfluenz von  $9 \cdot 10^{17}$  Protonen/ $\text{cm}^2$  durchgeführt. Abb. 5.9a zeigt das Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts. Der rechte dominierende Peak an der Position der Nukleationszone wird durch den hohen Wasserstoffgehalt in dieser granularen Schicht erzeugt. Integriert über den Peak erhält man etwa  $4 \cdot 10^{17}$  at/ $\text{cm}^2$  an Wasserstoff. Die Breite des Peaks wird im Wesentlichen durch die begrenzte Tiefenaufösendung von einigen  $\mu\text{m}$  bestimmt. Die asymmetrische Flanke zur Oberfläche nach links deutet allerdings auf eine Wasserstoffüberhöhung in dem Bereich hin, in dem die Kristallkörner noch nicht voll ausgeprägt sind. Im Tiefenbereich zwischen  $z = 1.5 \mu\text{m}$  und  $z = 4 \mu\text{m}$  zeigt sich ein Plateau, das einem Wasserstoffgehalt von 700 at-ppm gemittelt über den Scanbereich entspricht. Links davon erscheint die Wasserstoffbelegung der Oberfläche mit etwa  $5 \cdot 10^{16}$  at/ $\text{cm}^2$  als kaum ausgeprägter Peak, bedingt durch dieses hohe Wasserstoffniveau und der begrenzten Tiefenaufösendung.



**Abbildung 5.9:** 3D-Wasserstoffanalyse der  $\langle 100 \rangle$ -texturierten Diamantschicht mit  $16 \mu\text{m}$  Dicke. (a) Tiefenprofil des Wasserstoffgehalts integriert über den untersuchten Bereich, der rechts daneben in einer Phasenkontrastabbildung in Aufsicht gezeigt ist. (b) Laterale Verteilung der Ereignisse aus dem in (a) markierten inneren Bereich ( $z = 1.5 \dots 4 \mu\text{m}$ ). Ein Ereignis in dem Spektrum entspricht  $4.8 \cdot 10^7$  H-Atomen oder  $1.2 \cdot 10^{20}$  at/cm<sup>3</sup> bezogen auf ein Pixel ( $0.3 \times 0.3 \mu\text{m}^2$ ) mit der Tiefe  $3.5 \mu\text{m}$ . (c) Querschnitt in dem in (b) markierten lateralen Bereich mit Projektion der  $y$ -Achse auf die Zeichenebene als Tiefenprofil. Ein Eintrag entspricht hier  $6.6 \cdot 10^{20}$  at/cm<sup>3</sup> bezogen auf ein Pixel ( $0.3 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ ) in der projizierten Breite von  $2 \mu\text{m}$ .

Informationen über die Inhomogenität der Verteilung im Inneren der Schicht liefert die 2-dimensionale Darstellung des Wasserstoffgehalts in Abb. 5.9b. In dieser sind nur die Wasserstoffereignisse aus dem in Abb. 5.9a markierten Tiefenbereich eingetragen. Man erkennt eine Korrelation der Wasserstoffüberhöhungen mit den strukturellen Inhomogenitäten aus dem optischen Phasenkontrastbild rechts oben in der Abbildung. Die

im optischen Bild markierte punktuelle Inhomogenität wurde weiter analysiert, indem das Tiefenprofil der Ereignisse des markierten schmalen Bandes in Abhängigkeit der  $x$ -Position aufgetragen wurde (Abb. 5.9c). Trotz des hohen Wasserstoffuntergrundes von 700 at-ppm in den Tiefen von  $z = 1.5 \mu\text{m}$  bis  $z = 4 \mu\text{m}$  erkennt man hier eine senkrecht bis zur Oberfläche verlaufende, etwa  $2 \mu\text{m}$  schmale Überhöhung von etwa einem Faktor 2. In der Annahme, dass es sich bei der Struktur um eine Korngrenze handelt, ergibt sich unter Abzug des Untergrundes eine Konzentration von  $2.3 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$  projiziert auf die Fläche dieser Korngrenze. Die systematische Unsicherheit von  $0.5 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$  aus Abschnitt 3.1 dominiert hier den Messfehler. Diese Analyse zeigt, dass auch bei Proben mit einem hohen Wasserstoffuntergrundlevel noch sensitive ortsauflösende Analysen an den strukturellen Inhomogenitäten durchgeführt werden können.

### 5.2.9 Ausblick

Die Methode der pp-Streuung liefert den absoluten und relativen Wasserstoffgehalt in einer Probe, ohne dass spezielle Eichstandards hergestellt werden müssen. Sie liefert jedoch keine Aussage über die Art der Wasserstoffbindungen, die chemische Umgebung oder ob es sich um molekularen oder atomaren Wasserstoff handelt. Wird diese Information zusätzlich zu der quantitativen und orts aufgelösten Verteilung benötigt, kann diese Methode z. B. mit IR-Spektroskopie, paramagnetischer Elektron-Spin-Resonanz (EPR) oder Kernresonanz-Analysen kombiniert werden. Insbesondere in Diamant vermutet man bei vielen IR-Absorptions- und Photolumineszenzsignalen einen Zusammenhang mit Wasserstoff und Effekte durch diesen auf das Verhalten von Dotieratomen wie Bor oder Phosphor. Bei CVD-gewachsenen Diamantschichten wird auch der Einbau des Wasserstoffs mit unterschiedlicher Konzentration für verschiedene kristallographische Oberflächen vermutet. Ortsauflösende Messungen bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen können hier wertvolle Informationen liefern. In diese Richtung sind weitere Experimente geplant:

Zum einen sollen Wasserstoff enthaltende, EPR-aktive Kristalldefekte untersucht werden, die vor kurzem als sogenannte NVH-Komplexe<sup>(5)</sup> identifiziert werden konnten [133]. Dieser Defekt tritt bei Diamantwachstum mit Stickstoffkonzentrationen im ppm-Bereich auf. In diesem Fall wird die Oberfläche rau und stufig, was einen Hinweis auf unterschiedliche Stickstoffinkorporation in die verschiedenen Wachstumssektoren von einkristallinem Material gibt. Mit der pp-Mikroskopie kann eine räumliche

---

<sup>(5)</sup>Nitrogen-Vacancy-Hydrogen-Komplex. Bei diesem Kristalldefekt befindet sich ein Wasserstoffatom an der Leerstelle eines Stickstoff-Leerstellen-Defektes und ist an das Stickstoffatom gebunden, um die trigonale Symmetrie des Zentrums zu erhalten.

Korrelation des Wasserstoffgehalts mit den Sektoren Aufschluss über die quantitative Verteilung des Komplexes liefern.

Zum anderen kann der Wasserstoffeinbau in Bor-dotierten einkristallinen Diamantschichten untersucht werden. Ausgangspunkt ist dabei die Suche nach geeigneten Donatoren an hochliegenden Niveaus, um eine hohe n-Leitfähigkeit zu erhalten. Ist diese Dotierung ausreichend kontrollierbar, könnte für Diamant ein Durchbruch als Halbleitermaterial mit großer Bandlücke erreicht werden. Diese Suche hat durch die kürzliche Entdeckung einer Konversion von p-leitenden Bor-dotierten Schichten in n-leitendes Material neuen Aufschwung erfahren [116]. Die Konversion entsteht bei starker Deuterierung durch Ausheizen der Schicht, aber sie ist nicht bei allen Proben reproduzierbar und der Mechanismus, der zu der n-Leitfähigkeit führt, ist nicht geklärt. Es ist bekannt, dass eine Deuterierung zur Bildung von Bor-Deuterium(BD)-Komplexen und damit zu einer Passivierung der Boratome führt [144]. Zusätzlich beobachtet man einen Überschuss an Deuterium im Vergleich zu Bor und man vermutet die Bildung anderer Deuterium-Komplexe, wie z. B. eines  $BD_2$ -Komplexes, die eine Konversion zur n-Leitfähigkeit verursachen. Der gemessene Wert der Leitfähigkeit steht allerdings im Widerspruch zu theoretischen Berechnungen, die für  $BD_2$ -Komplexe nur tiefere Niveaus in der Bandlücke ergeben. Deshalb wird nach anderen Komplexen oder auch Zusammenhängen zu anderen Zuständen gesucht, z. B. dem Einfang von Deuterium an strukturellen Defekten. Um den Mechanismus zu klären, werden Informationen zu den verschiedenen Formen von Deuterium bzw. dem chemisch äquivalenten Wasserstoff und insbesondere über die quantitativen Verhältnisse benötigt. Hier kann die pp-Mikroskopie mit der Möglichkeit zur absoluten Quantifizierung einen wertvollen Beitrag leisten, insbesondere bei der Aufklärung der Rolle des Wasserstoffs an mikroskopischen strukturellen Defekten.

In diesem Zusammenhang und auch im Hinblick auf Materialeigenschaften von polykristallinen CVD-Diamantschichten ist eine Recherche notwendig, die die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffgehalts an strukturellen Defekten bzw. Korngrenzen und Diffusionseffekte untersucht. Dazu wäre ohne weiteres der Einbau einer Probenheizung in die Experimentierkammer möglich, um ohne Probenwechsel die Diffusionsvorgänge zu untersuchen.

### 5.3 Wasserstoffverteilung an Grenzschichten

Eine Standardanwendung der Materialanalytik ist die Untersuchung von Grenzschichten innerhalb des Materials. Ein Problem stellt z. B. die Haftung von Schutzbeschichtungen auf Metallen und Legierungen dar. Man vermutet, dass Wasserstoff-

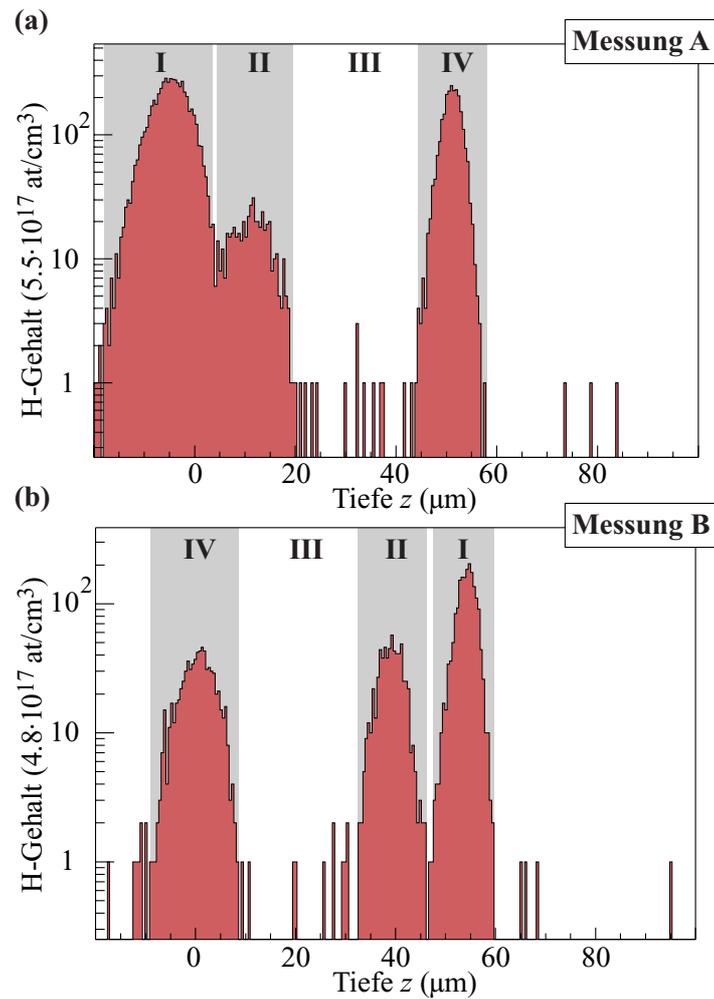
verunreinigungen in der Grenzschicht zur Instabilität in der Verbindung der Schichten führt. Die pp-Mikroskopie bietet hier die Möglichkeit, diesen Zusammenhang zu untersuchen, ohne dass die Probe zwischen der 1. und 2. Schicht metallographisch aufgeschlossen werden muss, wodurch der Wasserstoff entweichen bzw. es zu einer Kontamination kommen kann. Zudem können strukturelle Inhomogenitäten, in denen Wasserstoff angereichert ist, orts aufgelöst nachgewiesen werden.

Als Voruntersuchung und zum Test der Quantifizierung für diese Anwendung wurde eine  $50\ \mu\text{m}$  dicke Aluminiumschicht, in die nominell  $2.5 \cdot 10^{16}$  Protonen/ $\text{cm}^2$  durch Beschuss mit  $2\ \text{MeV}\ \text{H}_2^+$ -Ionen implantiert wurden, mit  $17\ \text{MeV}$  pp-Streuung untersucht. Die Probe wurde einmal implantationsseitig (Messung A) und an einer anderen Stelle umgekehrt (Messung B) vermessen.

Die Wasserstofftiefenprofile der beiden Messungen sind in Abb. 5.10 gezeigt. Für die Kalibrierung der Tiefenskala wurde das Bremsvermögen in Aluminium nach [60] verwendet. Die Spektren zeigen jeweils die Peaks an den Oberflächen und einen Peak in der Tiefe, bei der das Implantationsprofil erwartet wird. Die Position des Implantationsprofils stimmt im Rahmen der Tiefenauflösung sehr gut mit der tabellierten Reichweite nach [60] von  $14.3\ \mu\text{m}$  für  $1\ \text{MeV}$  Protonen überein. Die quantitative Auswertung der Ereignisse in den Bereichen I (Oberseite bzgl. der implantierten Seite), II (implantierter Bereich), III (unimplantierter Bereich) und IV (Rückseite) ergibt die Werte in Tabelle 5.1 zusammen mit deren statistischen und systematischen Unsicherheiten.

Der Untergrund durch zufällige Koinzidenzen außerhalb des Spektrums bei  $z \geq 60\ \mu\text{m}$  mit im Mittel 3.5 Ereignissen entspricht einem Wasserstoffgehalt von  $(0.35^{+0.25}_{-0.18})\ \text{at-ppm}$  (Unsicherheit nach [143]). Abzüglich dieses Untergrundes erhält man in der unimplantierten Schicht einen intrinsischen Wasserstoffgehalt um  $1\ \text{at-ppm}$ . Der gemessene Gehalt in der Implantationsschicht zeigt in beiden Messungen mit einem mittleren Wert von  $(1.45 \pm 0.14 \pm 0.3)\ \text{at/cm}^2$  eine Abweichung von etwa 40 % von dem nominellen Wert, die nicht durch die Messunsicherheiten erklärt werden können.

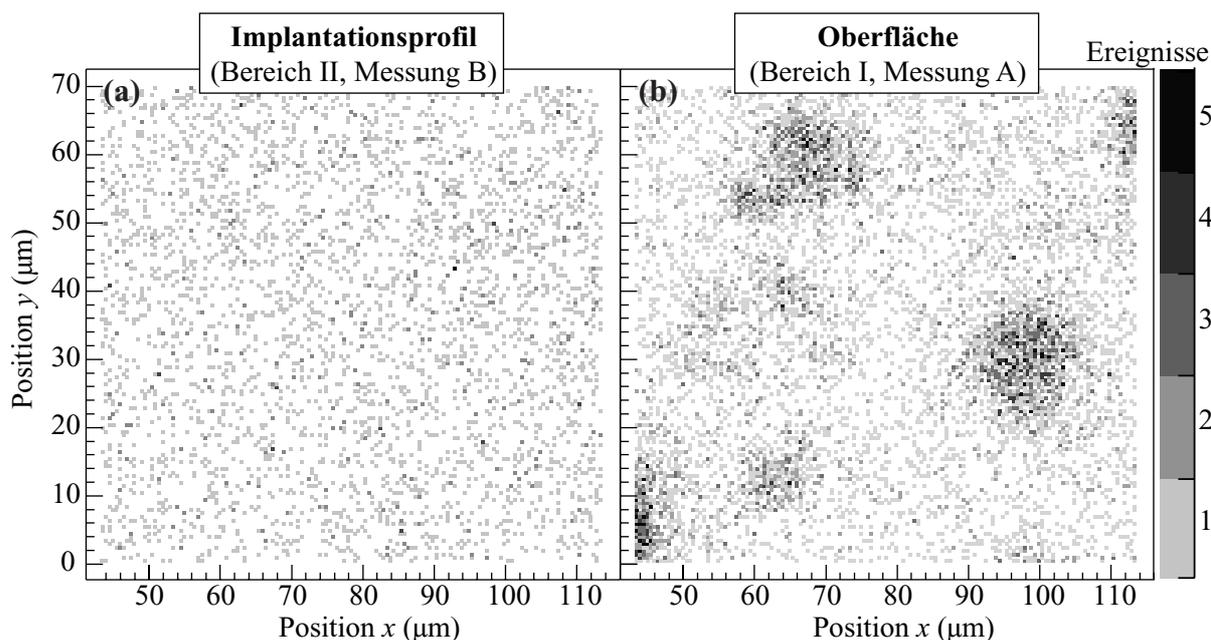
Zur Überprüfung der Homogenität des Implantationsprofils auf mikroskopischer Ebene wurde der Mikrostrahl bei der Messung über einen Bereich von  $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$  gerastert und die Wasserstoffereignisse aus der Tiefe des Implantationsprofils von Messung B in Abb. 5.11a in Abhängigkeit der Strahlposition aufgetragen. Im Rahmen der lateralen Auflösung von etwa  $2\ \mu\text{m}$  in beide Richtungen ist das Profil in diesem Ausschnitt homogen. An den Oberflächen ist der Wasserstoffgehalt bei der Messung A um einen Faktor 3.4 im Vergleich zur Messung B erhöht. Die Breite des Peaks auf der Oberseite ist unter Berücksichtigung der tiefenabhängigen Auflösung zudem vergrößert. Hier zeigt die zweidimensionale Verteilung des Wasserstoffgehalts bei Messung A auf



**Abbildung 5.10:** Wasserstofftiefenprofile der implantierten Aluminium-Probe (a) auf die implantierte Seite und (b) auf die unimplantierte Seite bestrahlt. Die Probe wurde jeweils etwa 1 h bei 50 pA mit einer gesamten Fluenz von  $2.3 \cdot 10^{16}$  Protonen/cm<sup>2</sup> bestrahlt.

Bereich	Messung A			Messung B		
	$\rho_{\text{H}} dx$ in $10^{16}$ at/cm <sup>2</sup>			$\rho_{\text{H}} dx$ in $10^{16}$ at/cm <sup>2</sup>		
	$\sigma_{\text{stat}}$	$\sigma_{\text{sys}}$		$\sigma_{\text{stat}}$	$\sigma_{\text{sys}}$	
Oberseite (I)	15.3	$\pm 0.3$	$\pm 3.1$	4.4	$\pm 0.1$	$\pm 0.9$
<b>Implantiert (II)</b>	<b>1.3</b>	$\pm 0.1$	$\pm 0.3$	<b>1.6</b>	$\pm 0.1$	$\pm 0.3$
Unterseite (IV)	6.6	$\pm 0.2$	$\pm 1.3$	1.8	$\pm 0.1$	$\pm 0.4$
Unimplant. (III)	c <sub>H</sub> in at-ppm			c <sub>H</sub> in at-ppm		
	2.1	$\pm 0.9$	$\pm 0.5$	0.9	$\pm 0.6$	$\pm 0.3$

**Tabelle 5.1:** Wasserstoffgehalt in den verschiedenen Schichten der Aluminium-Probe (vgl. Abb. 5.10) abzgl. des Untergrundes von etwa 0.4 at-ppm und den statistischen ( $\sigma_{\text{stat}}$ ) und systematischen ( $\sigma_{\text{sys}}$ ) Unsicherheiten.



**Abbildung 5.11:** Zweidimensionale Wasserstoffverteilungen in der Aluminium-Probe (a) in der Implantationsschicht und (b) an der Oberseite (Bereich I in Abb. 5.10).

der Oberseite (I) in Abb. 5.11b deutliche Inhomogenitäten, die auf eine Verschmutzung der Oberfläche zurückzuführen sind.

## 5.4 Bewertung der Ergebnisse

Diese vorgestellten Experimente demonstrieren, dass das 3D-Wasserstoffmikroskop zum Nachweis von Konzentrationen im ppm-Bereich einsatzbereit ist. Die Messung des Implantationsprofils in Aluminium zeigt, dass materialanalytische Untersuchungen von Wasserstoff an Grenzschichten bearbeitet werden können. Die Mikroskopie der Wasserstoffverteilung eines Insektenflügels mit 10 MeV Protonen belegt, dass eine schnelle dreidimensional ortsauflösende Abbildung von organischen Proben auch ohne komplizierte Probenpräparation möglich ist. Die Messung der Wasserstoffverteilung in CVD-Diamantschichten führt schließlich in idealer Weise die Kombination der Nachweisgrenze von 0.08 at-ppm zusammen mit einer lateralen Auflösung von  $0.6 \mu\text{m}$  und einer Tiefenauflösung von  $3 \mu\text{m}$  in dicken Proben vor. Die Zielsetzung, die eingangs gestellte und in der Diamantforschung bisher ungeklärte Frage nach dem Wasserstoff an Korngrenzen eindeutig zu beantworten, konnte damit erfüllt werden. Mit den erreichten Werten ist die pp-Streuung unter Einsatz des Detektoraufbaus am Rasterionenmikroskop SNAKE einzigartig unter allen abbildenden Methoden zum Wasserstoffnachweis.

# Kapitel 6

## Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Möglichkeiten und Grenzen der pp-Streuung für einen dreidimensionalen sensitiven Wasserstoffnachweis mit Mikrometer-Ortsauflösung diskutiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese hinsichtlich der Strahlenschädigung optimale Voraussetzungen bietet und in Verbindung mit den hohen Protonenenergien am Rasterionenmikroskop SNAKE die notwendige laterale Auflösung und analysierbare Probendicke erreicht wird. Mit den resultierenden Rahmenbedingungen wurde ein Detektor- und Analysesystem entwickelt und aufgebaut, mit dem unter realen Bedingungen erstmals laterale Auflösungen von  $0.6 \mu\text{m}$  mit einzigartiger Nachweisgrenze von  $0.08 \text{ at-ppm}$  demonstriert wurden.

Damit war es erstmals möglich, signifikant die Anreicherung von Wasserstoff an den Korngrenzen von polykristallinen CVD-Diamantschichten nachzuweisen und zu quantifizieren. Der Wasserstoffgehalt innerhalb der Kristallkörner lag unterhalb der Nachweisgrenze. Um hier signifikant den Wasserstoff nachzuweisen, muss der Untergrund durch zufällige Koinzidenzen in dem segmentierten Detektor weiter reduziert werden. Dies ist im begrenztem Umfang mit einer Verbesserung der Zeitauflösung möglich. Durch Optimierung der Zeitsignale und Filterbedingungen kann noch etwa ein Faktor 2 gewonnen werden, dann sind durch Detektoreffekte, aber auch durch die Anzahl der nachgewiesenen Ereignisse Grenzen gesetzt. Eine weitere Reduktion kann natürlich immer bei geringerer Teilchenrate erzielt werden, welche mit einer längeren Messzeit bzw. der Verkleinerung des Scanbereichs bis hinunter zu einer Punktmessung kompensiert werden kann. Ab einer bestimmten Strahlfluenz limitiert schließlich die Strahlenschädigung je nach Material die Nachweisgrenze, wie in Abschnitt 3.4 erläutert. Auf jeden Fall lassen sich mit der erreichten Sensitivität schon in unmittelbarer Zukunft interessante Fragestellungen auf dem Gebiet der Diamantforschung, aber auch in vielen anderen Bereichen der Materialforschung hinsichtlich Grundlagen und Anwendungen bearbeiten.

Die hohen Protonenenergien an SNAKE sind für die Analyse dicker freitragender Proben unabdingbar. Wie die Messung an dem Fliegenflügel beispielhaft zeigt, reicht

oft eine einfache Probenpräparation aus, wie sie z. B. in der optischen Durchlichtmikroskopie angewendet wird. Dies ermöglicht ein breites, interdisziplinäres Anwendungsfeld. Zwei Beispiele mit sehr unterschiedlichen Zielrichtungen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

## 6.1 Wasserstoffgehalt in Mineralien der Erdkruste

Für Geologen ist z. B. die Untersuchung von Wasserstoff in Mineralien der Erdkruste interessant: Wasser hat einen dramatischen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Erdmantels, wie z. B. die Schmelztemperatur, die Viskosität und elastische Eigenschaften, wie die seismische Geschwindigkeit [145, 146]. Der Wasserstoffgehalt von Gesteinsproben aus dem Erdmantel ist allerdings nur mit unzureichender Genauigkeit bekannt, da (1) Standardmethoden, wie IR–Absorptionsspektroskopie oder SIMS, unter der Notwendigkeit schwer herzustellender Eichstandards nur ungenaue quantitative Informationen in Bezug auf bestimmte Wasserstoffverbindungen liefern, (2) die sehr seltenen Mineralproben oft nur Abmessungen von Millimeterbruchteilen haben und mit zerstörungsfreien Methoden, wie z. B. NMR–Analysen, nicht ausreichend Signalstärke liefern und vor allem (3) die Mineralien oft eine inhomogene Struktur mit Einschlüssen von Flüssigkeiten und Gasen haben, die eine ortsauflösende Messung mit Mikrometer–Auflösung notwendig machen.

Ionenstrahlanalytische Methoden, insbesondere unter Verwendung von Mikrostrahlen, stellen hier wertvolle Alternativen bereit [147]. Bisherige Untersuchungen verwendeten makroskopische Strahlen oder fokussierte Strahlen geringer Energie [31, 148, 149, 150, 151]. Die Einschlüsse in den Proben haben jedoch Ausdehnungen zwischen 30 und 100  $\mu\text{m}$  und es müssen Probendicken über 100  $\mu\text{m}$  untersucht werden können, um die Einschlüsse nicht durch Schleif– und Polierprozesse zu zerstören. Die pp–Streuung bei hohen Energien stellt hier die einzige Alternative dar. Deshalb werden auch an anderen Labors mit Tandembeschleunigern Anstrengungen unternommen, die pp–Streuung bei Energien größer 10 MeV mit dem hier verwendeten Setup zu etablieren [152].

## 6.2 Wasserstoffverteilungen in Brennstoffzellenmembranen

Eine weitere interessante Anwendung, bei der vor allem Proben mit Dicken größer 100  $\mu\text{m}$  untersucht werden müssen, ist die Untersuchung von Brennstoffzellenmembranen (s. z. B. [153]): Die auf mikroskopischer Ebene stattfindenden Transport– und

Diffusionsprozesse der Protonenaustauschmembranen und Verunreinigungen der Katalysatorschichten sind bislang noch nicht ausreichend verstanden bzw. müssen optimiert werden, um für den industriellen Einsatz einen akzeptablen Wirkungsgrad bei langer Lebensdauer zu erzielen. Eine mikroskopische Untersuchung der chemischen Prozesse für Membran, Katalysator und Elektroden könnte entscheidende Erkenntnisse für die zielgerichtete Entwicklung neuer Materialien bringen.

Mit dem Potential, in kurzer Zeit ortsauflösend Wasserstoffverteilungen abzubilden, wäre die pp-Streuung hier eine geeignete Methode, um Diffusionsvorgänge und Protonenverteilungen z. B. in Abhängigkeit der Elektroden- oder Katalysatorstruktur in einer *In-Situ*-Messung, also während des Betriebes, zeitaufgelöst zu analysieren. Dazu wäre die Entwicklung eines speziellen Probenaufnehmers denkbar, der der Brennstoffzelle die benötigte Betriebsumgebung bietet. Um den Mikrostrahl und die gestreuten Protonen transmittieren zu lassen, würden bei senkrechter Bestrahlung der Membran z. B. mikroskopische Öffnungen in den Elektroden bzw. auch in der Katalysatorschicht ausreichen. Zusammen mit dünnen Ein- und Austrittsfenstern zur Vakuumkammer kann so auch die Betriebsatmosphäre erhalten bleiben.

## 6.3 Erweiterung des Detektorsystems

Für Untersuchungen wie der eben genannten, bei der Membranen mit üblicherweise mindestens  $200\ \mu\text{m}$  Dicke untersucht werden sollen, ist der Einsatz von Protonenenergien über  $20\ \text{MeV}$  erwünscht. Dies erfordert eine Umrüstung des bestehenden Detektors, um die Protonen unter allen Streuwinkeln zu stoppen. Der Einsatz von Restenergie-detektoren hinter dem bestehenden Zähler wäre die am schnellsten zu realisierende Lösung, allerdings nur mit Einschränkung des Raumwinkels und Verschlechterung der Energieauflösung.

Eine alternative Konstruktion mit  $1\ \text{mm}$  dicken Si-Detektoren bietet die Option, mit bis zu  $25\ \text{MeV}$  Protonen zu arbeiten, wenn die Detektorebene nicht senkrecht, sondern parallel zur Strahlachse ausgerichtet ist. Dann ergibt sich für die unter flachen Streuwinkeln ( $30^\circ$ ) gestreuten Protonen mit hoher Energie eine effektive Detektordicke von  $2\ \text{mm}$ . Mit einer Art Wabenstruktur aus mehreren solchen Detektorelementen hinter der Probe kann ein ausreichender Raumwinkel abgedeckt werden. Für die notwendige Winkelauflösung sind bisher noch keine Streifendetektoren geeigneter Geometrie handelsüblich verfügbar und PSD-Detektoren erreichen wie erwähnt nicht die erforderliche Zeitauflösung. Mit einer eingeschränkten Winkelanalyse (Tiefenauflösung) bzw. Zeitanalyse (Sensitivität) ist jedoch ein solches Detektorsystem bei den hohen Energien die einzige Alternative für die Untersuchung dicker Proben, da Detektoren in Dicken

über 1 mm aus Gründen, die in Abschnitt 4.1.2 erklärt wurden, in der erforderlichen Geometrie bisher nicht erhältlich sind.

Ein weiterer Aspekt der pp-Streuung sind tiefenauflösende Messungen, wodurch Messartefakte von Oberflächenkontaminationen eliminiert werden und z. B. Schichtsysteme, wie im Abschnitt 5.3 demonstriert, ohne metallographischen Aufschluss analysiert werden können. Die aus den theoretischen Abschätzungen vorhergesagte, optimal erreichbare Tiefenauflösung von 5–10 % der Probendicke wurde experimentell bestätigt. Sie ist für dickere Proben durch die Energieverluststreuung der Protonen und bei dünnen Proben durch die endliche Detektorenergieauflösung begrenzt. Bei Reduktion des Stromrauschens mit aufwendiger Kühltechnik des Detektors und Verringerung des kapazitiven Rauschens durch Verkürzung der Kabellänge zu den Vorverstärkern kann hier die Energieauflösung um ca. einen Faktor 2 verbessert werden. Dies ist nötig, um eine Tiefenauflösung von 1  $\mu\text{m}$  bei Proben dünner als 10  $\mu\text{m}$  zu erreichen.

Das Setup zur 3D-Wasserstoffmikroskopie komplettiert zusammen mit den anderen Messeinrichtungen [97, 93] die methodischen Möglichkeiten zur mikroskopischen Materialanalyse am Rasterionenmikroskop SNAKE. Mit den hohen verwendbaren Energien und der einmaligen Infrastruktur des Münchener Tandembeschleunigers stellt dies eine konkurrenzlose Möglichkeit zur Materialanalytik dar.

# Anhang A

## Tabellierte Streuquerschnitte

### Elastische Streuung an $^{12}\text{C}$ , $^{14}\text{N}$ und $^{16}\text{O}$

Streuwinkel $\theta_{\text{lab}}$ (Laborsystem)	$^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ $(d\sigma/d\Omega)_{\text{lab}}$ in mb/sr	$^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ $(d\sigma/d\Omega)_{\text{lab}}$ in mb/sr	$^{16}\text{O}(p,p)^{16}\text{O}$ $(d\sigma/d\Omega)_{\text{lab}}$ in mb/sr
10°		3585	4485
12°		2052	2494
15°	900.8	1220	1522
20°	601.2	786.6	850.1
25°	448.8		
30°	322.2	355.1	
40°	142.3		
45°	82.3	67.51	29.64
50°	44.4		
55°		27.52	
60°	14.1	28.45	
70°	13.6	37.39	52.52

**Tabelle A.1:** Elastische Streuquerschnitte im Laborsystem für  $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$  (16.194 MeV),  $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$  (16.152 MeV) und  $^{16}\text{O}(p,p)^{16}\text{O}$  (16.160 MeV) nach [112].

Weitere elastische Streuquerschnitte für 17 MeV Protonen sind z. B. in [154] für Be, C, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh, Ag, Pt und Au tabelliert. Für Sauerstoff sind weitere Daten der elastischen und inelastischen Streuquerschnitte bei Protonenenergien von 6.9 MeV bis 15.6 MeV in [155] zu finden. (Zur weiteren Recherche s. auch andere Bände von [59] oder bekannte Datenbanken der Kernphysik, z. B. EXFOR bzw. CSISRS [156].)

## Inelastische Streuung an $^{12}\text{C}$

Zur inelastischen Streuung von Protonen an stabilen Kernen existieren zahlreiche Publikationen und Daten (siehe z. B. NSR-Index in Brookhaven [157]). Eine kurze Referenzliste ist hier ohne Anspruch auf Vollständigkeit für die Streuung an  $^{12}\text{C}$  bei den für diese Arbeit relevanten Energien aufgeführt:

Autoren	Artikel	Energiebereich
A. C. L. Barnard et. al.	Nucl. Phys. 86 (1966) 130	2–12 MeV
J. B. Swint et. al.	Nucl. Phys. 86 (1966) 119	5–13 MeV
F. Hinterberger et. al.	Nucl. Phys. A253 (1975) 125	14 MeV
R. De Leo et. al.	Phys. Rev. C25 (1982) 107	15–40 MeV
R. De Leo et. al.	Nucl. Phys. A254 (1975) 156	16–38 MeV
D. K. Scaoot et. al.	Nucl. Phys. A99 (1967) 177	20–30 MeV
K. A. Amos et. al.	Phys. Lett. B52 (1974) 138	22-30 MeV(polar.)
J. J. Kolata et. al.	Phys. Rev. 182 (1969) 1073	26–40 MeV

**Tabelle A.2:** Publikationen zur inelastischen Streuung von Protonen an  $^{12}\text{C}$  (aus NSR-Index, Brookhaven [157]).

## pp-Streuquerschnitte für 10–25 MeV

$\theta_{\text{lab}}$	$E =$ 9.981 MeV	$E =$ 13.6 MeV	$E =$ 18.2 MeV	$E =$ 19.8 MeV	$E =$ 25.63 MeV
25°	185.9	134.0	99.6	90.6	67.7
30°	180.3	130.1	95.6	83.7	64.7
35°	172.4	123.1	90.5	81.4	61.4
40°	161.6	115.1	83.9	75.1	57.1
45°	148.4	102.4	77.5	69.8	52.6
rel. Fehler (%)	0.3–0.4	0.3–0.5 (45°: 1.2)	1	1.2–2.5	0.8

**Tabelle A.3:** pp-Streuquerschnitte  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{lab}}$  in mb/sr im Laborsystem bei den für diese Arbeit relevanten Energien und Streuwinkel  $\theta_{\text{lab}}$  (aus [59], Referenzen siehe dort). Siehe dazu auch z. B. [158].

# Anhang B

## Streuformel nach Mott

Für die Streuung ununterscheidbarer Teilchen am Coulomb-Potential mit Spin  $s$ , Masse  $m$ [amu] (in atomaren Masseneinheiten) und Ladung  $Z \cdot e$  ergibt sich nach Mott [63] der differentielle Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem zu (siehe z. B. [159, 160])

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{cm}}(\vartheta) = A \cdot \left( \sin^{-4} \frac{\vartheta}{2} + \cos^{-4} \frac{\vartheta}{2} + \frac{(-1)^{2s}}{2s+1} \cdot \frac{2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot \cos^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot \Phi(\vartheta) \right) \quad . \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist

$$A = \left( \frac{Z^2 e^2}{2m^* v^2} \right)^2 = 1.296 \text{ mb} \cdot \left( \frac{Z^2}{E_{\text{cm}}[\text{MeV}]} \right)^2 \quad \text{und}$$

$$\Phi(\vartheta) = \cos \left( \frac{Z^2 e^2}{\hbar v} \cdot \ln \left( \tan^2 \frac{\vartheta}{2} \right) \right) = \cos \left( 0.1575 \cdot Z^2 \sqrt{\frac{m[\text{amu}]}{2E_{\text{cm}}[\text{MeV}]}} \ln \left( \tan^2 \frac{\vartheta}{2} \right) \right) \quad ,$$

mit der reduzierten Masse  $m^* = m/2$ , Relativgeschwindigkeit  $v$ , Streuwinkel  $\vartheta$  und der kinetischen Energie  $E_{\text{cm}}$  jeweils im Schwerpunktsystem. Die Umrechnung ins Laborsystem bei ruhendem Targetteilchen und Projektilenergie  $E_0$  lautet in nichtrelativistischer Näherung mit  $E_{\text{cm}} = E_0/2$  und dem Streuwinkel im Laborsystem  $\theta = \vartheta/2$

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{lab}}(\theta) = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{cm}}(\vartheta) \cdot 4 \cos \theta \quad .$$

Somit erhält man für die pp-Streuung am Coulomb-Potential im Laborsystem

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{lab}}(\theta) = A \cdot 4 \cos \theta \left( \frac{1}{\sin^4 \theta} + \frac{1}{\cos^4 \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta} \cdot \Phi(\theta) \right) \quad , \quad (\text{B.2})$$

$$\text{mit} \quad A = 5.184 \text{ mb} \cdot E_0[\text{MeV}]^{-2} \quad \text{und} \quad \Phi(\theta) = \cos \left( \frac{0.1575}{\sqrt{E_0[\text{MeV}]}} \cdot \ln(\tan^2 \theta) \right) \quad .$$



# Literaturverzeichnis

- [1] B. Dischler, C. Wild (Hrsg.), *Low-pressure Synthetic Diamond*, Springer, Berlin, 1998.
- [2] J. C. Angus, C. C. Hayman, *Science Magazine* **241** (1988) 913.
- [3] P. K. Bachmann, D. Leers, D. U. Wiechert, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 683.
- [4] H. Kawarada, *Surf. Sci. Rep.* **26** (1996) 205.
- [5] A. M. Stoneham, *Diamond: Recent advances in theory*, in J. E. Field (Hrsg.), *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, S. 4–34, Academic Press, New York, 1992.
- [6] M. I. Landstrass, K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 975,1392.
- [7] S. Albin, L. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1454.
- [8] G. Dollinger, A. Bergmaier, C. M. Frey, M. Roesler, H. Verhoeven, *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) 591.
- [9] B. Dischler, C. Wild, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Physica B* **185** (1993) 217.
- [10] D. F. Talbot-Ponsonby, M. E. Newton, J. M. Baker, G. A. Scarsbrook, R. S. Sussmann, A. J. Whitehead, S. Pfenninger, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 2264.
- [11] A. Bergmaier, G. Dollinger, A. Aleksov, P. Gluche, E. Kohn, *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) 591.
- [12] B. L. Cohen, C. L. Fink, J. H. Degnan, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 19.
- [13] G. Hinderer, G. Dollinger, G. Datzmann, H.-J. Körner, *Nucl. Instr. and Meth. B* **130** (1997) 51.

- [14] G. Datzmann, G. Dollinger, G. Hinderer, H.-J. Körner, Nucl. Instr. and Meth. B **158** (1999) 74.
- [15] G. Datzmann, G. Dollinger, C. Goeden, A. Hauptner, H.-J. Körner, P. Reichart, O. Schmelmer, Nucl. Instr. and Meth. B **181** (2001) 20.
- [16] G. Datzmann, *Aufbau und Charakterisierung des Hochenergie-Rasterionenmikroskops SNAKE*, Doktorarbeit, Fakultät für Physik, TU München, 2002.
- [17] H. Hantsche, Scanning **11** (1989) 257.
- [18] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC-Press, Boca Raton, 1996.
- [19] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie*, Springer, Berlin, 1989.
- [20] H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- [21] P. C. Lauterbur, Nature **242** (1973) 190.
- [22] S. J. Blackband, D. L. Buckley, J. D. Bui, M. I. Phillips, Magnetic Resonance Materials in Biology, Physics and Medicine **9** (1999) 112.
- [23] E. M. Haacke, R. W. Brown, M. R. Thompson, R. Venkatesan, *Magnetic Resonance Imaging*, Wiley-InterScience, 1999, ISBN 0-471-35128-8.
- [24] B. Schillinger, *Neue Entwicklungen zu Radiographie und Tomographie mit thermischen Neutronen und zu deren routinemäßigem Einsatz*, Doktorarbeit, Fakultät für Physik, TU München, 1999.
- [25] R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry: a practical handbook for depth profile and bulk impurity analysis*, Wiley, New York, 1989.
- [26] W. A. Lanford, Nucl. Instr. and Meth. B **66** (1992) 65–82.
- [27] W. A. Lanford, Nuclear Reactions for Hydrogen Analysis, in J. R. Tesmer, M. Nastasi (Hrsg.), *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, S. 193–204, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.
- [28] J. Tirira, P. Trocellier, J. P. Frontier, Ph. Massiot, J. M. Costantini, V. Mori, Nucl. Instr. and Meth. B **50** (1990) 135.

- [29] B. P. Doyle, R. D. Maclear, S. H. Connell, P. Formenti, I. Z. Machi, J. E. Butler, P. Schaaff, J. P. F. Sellschop, E. Sideras-Haddad, K. Bharuth-Ram, Nucl. Instr. and Meth. B **130** (1997) 204.
- [30] C. L. Churms, V. M. Prozesky, T. K. Marias, R. Pretorius, W. F. van-der Weg, W. Sinke, AIP-Conference-Proceedings **392** (1997) 719.
- [31] J. Maldener, *Wasserstoff als Spurenelement in Mineralen — Eichung IR-spektroskopischer Messungen mit der  $^{15}\text{N}$ -Methode*, Doktorarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt a. M., 1999, www.dissertation.de.
- [32] X. Zhou, P. C. Lauterbur, NMR Microscopy Using Projection Reconstruction, in B. Blümich, W. Kuhn (Hrsg.), *Magnetic Resonance Microscopy: Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine*, S. 3–27, VCH Publishers, New York, 1992.
- [33] P. Mansfield, P. G. Morris, NMR imaging in biomedicine, in *Advances in Magnetic Resonance, Suppl. 2*, Academic Press, New York, 1982.
- [34] R. Bowtell, P. Mansfield, J. C. Sharp, G. D. Brown, M. McJury, P. M. Glover, NMR Microscopy at 500 MHz: Cellular Resolution in Biosystems, in B. Blümich, W. Kuhn (Hrsg.), *Magnetic Resonance Microscopy: Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine*, S. 427–439, VCH Publishers, New York, 1992.
- [35] W. S. Veeman, High-Resolution NMR Imaging of Solids, in B. Blümich, W. Kuhn (Hrsg.), *Magnetic Resonance Microscopy: Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine*, S. 29–47, VCH Publishers, New York, 1992.
- [36] V. V. Kvardakov, H. H. Chen-Mayer, D. F. R. Mildner, V. A. Somenkov, J. Appl. Phys. **83** (1998) 3876.
- [37] V. F. Sears, Neutron News **3** (1992) 26.
- [38] R. L. Paul, H. M. Privett III, R. M. Linstrom, W. J. Richards, R. R. Greenberg, Metall. Mater. Trans. A **27** (1996) 3682.
- [39] B. Schillinger, E. Lehmann, P. Vontobel, Physica B **276–278** (2000) 59.
- [40] E. W. McFarland, J. Leigh, R. C. Lanza, J. Adv. Mater. **26** (1995) 3.

- [41] M. B. H. Breese, D. N. Jamieson, P. J. C. King, *Materials analysis using a nuclear microprobe*, Wiley–InterScience, 1996, ISBN 0-471-10608-9.
- [42] H. Gnaser, H. Oechsner, Nucl. Instr. and Meth. B **1–4** (1992) 646.
- [43] H. Züchner, B. Hüser, Zeitschr. für Phys. Chem. **147** (1986) 35.
- [44] H. Gnaser, H. Oechsner, Surface and Interface Analysis **17** (1991) 646.
- [45] C. W. Magee, E. M. Botnick, J. Vac. Sci. Technol. **19** (1981) 47.
- [46] A. Benninghoven, F. G. Rüdener, H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley, New York, 1987.
- [47] H. Liebl, Scanning Electron Microscopy **2** (1984) 519.
- [48] R. Levi-Setti, G. Crow, Y. L. Wang, Scanning Electron Microscopy **2** (1985) 535.
- [49] P. Willich, R. Bethke, Quantitative SIMS of hydrogen in a-C:H and Metal-C:H coatings utilizing  $\text{HCs}^+$  and  $\text{CCs}^+$  secondary ions, in A. Benninghoven (Hrsg.), *SIMS: Secondary ion mass spectrometry*, Band X, S. 609–612, Chichester, 1997, ISBN: 0-471-95897-2.
- [50] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K. Kajimura, J. Appl. Phys. **81** (1997) 744.
- [51] D. Endisch, H. Sturm, F. Rauch, Nucl. Instr. and Meth. B **84** (1994) 380.
- [52] A. Bergmaier, *Quantitative Elementanalytik an Diamantschichten mittels elastischer Vorwärtsstreuung (ERD) hochenergetischer schwerer Ionen*, Doktorarbeit, Fakultät für Physik, TU München, 1999.
- [53] A. Bergmaier, G. Dollinger, A. Aleskov, P. Gluche, E. Kohn, Surf. Sci. **481** (2001) L433.
- [54] R. Behrisch, V. M. Prozesky, H. Huber, W. Assmann, Nucl. Instr. and Meth. B **118** (1996) 262.
- [55] C. H. M. Marée, A. Kleinpenning, A. M. Vredenberg, F. H. P. M. Habraken, Nucl. Instr. and Meth. B **118** (1996) 301.
- [56] D. Grambole, F. Herrmann, R. Behrisch, W. Hauffe, Nucl. Instr. and Meth. B **158** (1999) 647.

- [57] D. Dujmić, M. Jakšić, N. Soić, T. Tadić, I. Bogdanović, Nucl. Instr. and Meth. B **111** (1996) 126.
- [58] K. A. Sjöland, P. Kristiansson, M. Elfman, K. G. Malmqvist, J. Pallon, R. J. Utui, C. Yang, Nucl. Instr. and Meth. B **124** (1997) 639.
- [59] J. Bystricky, F. Lehar et al., Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, in K.-H. Hellwege, H. Schopper (Hrsg.), *Elastic and Charge Exchange Scattering of Elementary Particles*, Band 9a of *Landolt-Börnstein (New Series – Group I)*, S. 110 ff, Springer, Berlin, 1980.
- [60] J. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, Pergamon Press, New York, 1985.
- [61] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics. Vol. III, Quantum Mechanics*, Kapitel 3, Addison-Wesley Publishing Company, 1965.
- [62] J. W. Burkig, J. R. Richardson, G. E. Schrank, Phys. Rev. **113** (1959) 290.
- [63] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (London) A **126** (1930).
- [64] P. Reichart, *Entwicklung eines Detektors zur 3-dimensional ortsauflösenden Wasserstoffanalytik mittels Proton-Proton-Streuung*, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, TU München, 1999.
- [65] F. Seitz, J. S. Köhler, Solid State Phys. **2** (1956) 305.
- [66] M. Toulemonde, E. Paumier, C. Dufour, Radiat. Eff. Def. Solids **126** (1993) 201.
- [67] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, J. Appl. Phys. **36** (1965) 3645.
- [68] D. Lesueur, A. Dunlop, Radiat. Eff. Def. Solids **126** (1993) 163.
- [69] B. Cookson, Nucl. Instr. and Meth. B **30** (1985) 324.
- [70] Goodfellow Materialinformation, [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com).
- [71] M. E. Adel, O. Amir, R. Kalish, L. C. Feldman, J. Appl. Phys. **66** (1989) 3248.
- [72] C. H. M. Marée, A. M. Vredenberg, F. H. P. M. Habraken, Mater. Chem. and Phys. **46** (1996) 198.
- [73] M. P. de Jong, A. J. H. Maas, L. J. van Ijzendoorn, S. S. Klein, M. J. A. de Voigt, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1058.

- [74] G. Leibfried, Introduction into Radiation Damage Theory, in R. Struman, J. Nihoul, R. Gevers, S. Amelinckx (Hrsg.), *The Interaction of Radiation with Solids*, S. 1–32, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1963.
- [75] G. H. Kinchin, R. S. Pease, Rep. Progr. Phys. **18** (1955) 1.
- [76] H. Ermer, O. Pfaff, W. Straub, M. Geoghegan, R. Brenn, Nucl. Instr. and Meth. B **134** (1998) 237.
- [77] G. Dollinger, *Kohlenstofffolien als Stripper für schwere Ionen*, Doktorarbeit, Fakultät für Physik, TU München, 1990.
- [78] M. Hacke, J. Meijer, A. Stephan, H. H. Bukow, M. Höfert, C. Rolfs, Zeit. f. Phys. A **346** (1993) 309.
- [79] H. Baumann, Th. Rupp, K. Bethge, P. Koidl, Ch. Wild, European Mater. Res. Soc. Conf. Proc. **17** (1987) 343.
- [80] S. R. Walker, J. A. Davies, J. S. Foster, S. G. Wallace, A. C. Kockelkoren, Nucl. Instr. and Meth. B **136–138** (1998) 707.
- [81] E. H. C. Ullersma, P. Ullersma, F. H. P. M. Habraken, Phys. Rev. B **61** (2000) 10133.
- [82] J. P. F. Sellschop, C. C. P. Madiba, H. J. Annegarn, Nucl. Instr. and Meth. B **168** (1980) 529.
- [83] O. Schmelmer, G. Dollinger, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner, P. Maier-Komor, P. Reichart, Nucl. Instr. and Meth. B **179** (2001) 469.
- [84] N. Jarmie, J. H. Jett, J. L. Detch Jr., R. L. Hutson, Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 34.
- [85] D. J. Knecht, S. Messelt, E. D. Berners, L. C. Northcliffe, Phys. Rev. **114** (1959) 550.
- [86] G. Dollinger, T. Faestermann, P. Maier-Komor, Nucl. Instr. and Meth. B **64** (1992) 422.
- [87] D. Miller, G. C. Phillips, Phys. Rev. **112** (1958) 2043.
- [88] P. Reichart, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner, Nucl. Instr. and Meth. B **197** (2002) 134.

- [89] P. Reichart, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner, R. Krücken, Nucl. Instr. and Meth. B (2004), im Druck.
- [90] P. Sigmund, K. B. Winterbon, Nucl. Instr. and Meth. **119** (1974) 541–557.
- [91] A. D. Marwick, P. Sigmund, Nucl. Instr. and Meth. **126** (1975) 317–323.
- [92] H. Ernst, *ENELOSS (Routine to calculate the differential energyloss of ionising radiation in matter)*, 1981, modifiziert von K. Lesko, 1984.
- [93] A. Hauptner, *Der  $\theta^\circ$ -Spektrograph am Rasterionenmikroskop SNAKE*, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, TU München, 1999.
- [94] N. Bohr, Math. Fys. Medd. an. Vid. Selstr. **8** (1948) 18.
- [95] H. A. Bethe, Ann. Physik **5** (1930) 325.
- [96] O. Schmelmer, G. Dollinger, G. Datzmann, C. Goeden, H.-J. Körner, Nucl. Instr. and Meth. B **158** (1999) 107.
- [97] O. Schmelmer, *Ein Rasterionenmikroskop für hochenergetische Ionen*, Doktorarbeit, Fakultät für Physik, TU München, 2001.
- [98] G. Dollinger, G. Datzmann, A. Hauptner, R. Hertenberger, H.-J. Körner, P. Reichart, B. Volckaerts, Nucl. Instr. and Meth. B **210** (2003) 6.
- [99] R. Hertenberger, Y. Eisermann, A. Metz, P. Schiemenz, G. Graw, AIP Conf. Proc. **570** (2001) 825.
- [100] P. Reichart, G. Dollinger, G. Datzmann, A. Hauptner, R. Hertenberger, H.-J. Körner, Nucl. Instr. and Meth. B **210** (2003) 135.
- [101] W. R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [102] J. Kemmer, Nucl. Instr. and Meth. B **45** (1990) 247.
- [103] M. Krammer et al., Diamond Relat. Mater. **10** (2001) 1778.
- [104] Micron Semiconductor Ltd., Lancing, England  
[www.micronsemiconductor.co.uk](http://www.micronsemiconductor.co.uk)
- [105] J. L. Blankenship, IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS7(2-3)** (1960) 190.
- [106] MESYTEC Gbr, Putzbrunn, Germany, [www.mesytec.com](http://www.mesytec.com).

- [107] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*, Wiley, New York, 1989.
- [108] F. Ajzenberg-Selov, Nucl. Phys. A **460** (1986) 1.
- [109] F. Ajzenberg-Selov, Nucl. Phys. A **506** (1990) 1.
- [110] P. Marmier, *Kernphysik I/II*, Verlag der Fachvereine an der ETH, Zürich, 1973.
- [111] J. L. Yntema, M. G. White, Phys. Rev. **95** (1954) 1226.
- [112] N. Jarmie, J. H. Jett, R. J. Semper, Phys. Rev. C **10** (1974) 1748.
- [113] G. Dollinger, P. Reichart, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 148.
- [114] Mit freundl. Genehmigung von J. Gaul (<http://home.knuut.de/juergen.gaul/>).
- [115] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johannsson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook, Science Magazine **297** (2002) 1670.
- [116] Z. Teukam, J. Chevallier, C. Saguy, R. Kalish, D. Ballutaud, M. Barbé, F. Jomard, A. Tromson-Carli, C. Cytermann, J. E. Butler, M. Bernard, C. Baron, A. Deneuille, Nat. Mat. **929** (2003) 482.
- [117] G. A. J. Amaratunga, Science Magazine **297** (2002) 1657.
- [118] G. Müller, G. Krötz, J. Schalk, Phys. Stat. Sol. A **185** (2001) 1.
- [119] P. Gluche, A. Aleksov, A. Vescan, W. Ebert, E. Kohn, IEEE Electron Device Lett. **18** (1997) 547.
- [120] A. Vescan, I. Daumiller, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, Diamond Relat. Mater. **7** (1998) 581.
- [121] W. Ebert, M. Adamschik, P. Gluche, A. Flöter, Diamond Relat. Mater. **8** (1999) 1875.
- [122] A. M. Zaitsev, M. Burchard, J. Meijer, A. Stephan, B. Burchard, W. R. Fahrner, W. Maresch, Phys. Stat. Sol. A **185** (2001) 59.
- [123] E. Woerner, C. Wild, W. Mueller-Sebert, P. Koidl, Diamond Relat. Mater. **10** (2001) 557.
- [124] E. Pace, A. Pini, G. Corti, F. Bogani, A. Vinattieri, C. S. J. Pickles, R. Sussmann, Diamond Relat. Mater. **10** (2001) 736.

- [125] B. Planskoy, *Phys. Med. Biol.* **25** (1980) 519.
- [126] C. Manfredotti, A. Lo Giudice, C. Ricciardi, C. Paolini, E. Massa, F. Fizzotti, E. Vittone, *Nucl. Instr. and Meth. A* **458** (2001) 360.
- [127] A. J. Whitehead, R. Airey, C. M. Buttar, J. Conway, G. Hill, S. Ramkumar, G. A. Scarsbrook, R. S. Sussmann, S. Walker, *Nucl. Instr. and Meth. A* **460** (2001) 20.
- [128] E. Berdermann, K. Blasche, P. Moritz, H. Stelzer, B. Voss, *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001) 1770.
- [129] P. Bergonzo, D. Tromson, C. Mer, B. Guizard, F. Foulon, A. Brambilla, *Phys. Stat. Sol. A* **185** (2001) 167.
- [130] J. Chevallier, F. Jomard, Z. Teukam, S. Koizumi, H. Kanda, Y. Sato, A. Deneuve, M. Bernard, *Diamond Relat. Mater.* **11** (2002) 1566.
- [131] S. P. Mehandru, A. B. Anderson, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 383.
- [132] F. Fuchs, C. Wild, K. Schwarz, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 177.
- [133] C. Glover, M. E. Newton, P. Martineau, D. J. Twitchen, J. M. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 185507.
- [134] C. E. Nebel, C. Sauerer, F. Ertl, M. Stutzmann, C. F. O. Graeff, P. Bergonzo, O. A. Williams, R. Jackmann, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4541.
- [135] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 376.
- [136] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 3472.
- [137] J. Shirafuji, T. Sugino, *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996) 706.
- [138] R. I. S. Gi, T. Mizumasa, Y. Akiba, H. Hirose, T. Kurosu, M. Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 5550.
- [139] T. Maki, S. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta, T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1446.

- [140] H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, M. Iida, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1446.
- [141] B. N. Davidson, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 11253.
- [142] F. Maier, R. Graupner, M. Hollering, L. Hammer, J. Ristein, L. Ley, *Surf. Sci.* **443** (1999) 177.
- [143] G. J. Feldman, R. D. Cousins, *Phys. Rev. D* **57** (1998) 3872.
- [144] R. Zeisel, C. E. Nebel, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 1875.
- [145] B. Jamtveit, R. Brooker, K. Brooks, L.-M. Larsen, T. Pedersen, *Earth and Planetary Science Letters* **186** (2001) 401.
- [146] D. R. Bell, P. D. Ihinger, G. R. Rossman, *Science Magazine* **255** (1992) 1391.
- [147] C. G. Ryan, *Nucl. Instr. and Meth. B* (2004), Proceedings of the 16th International Conference on Ion Beam Analysis, Albuquerque, New Mexico USA, im Druck.
- [148] M. Mosbah, R. Clocchiatti, J. Tirira, J. Gosset, P. Massiot, P. Trocellier, *Nucl. Instr. and Meth. B* **54** (1991) 298.
- [149] S. H. Sie, G. F. Suter, A. Chekhmir, T. H. Green, *Nucl. Instr. and Meth. B* **104** (1995) 261.
- [150] R. D. Verda, J. R. Tesmer, C. J. Maggiore, M. Nastasi, R. W. Bower, *Nucl. Instr. and Meth. B* **183** (2001) 391.
- [151] H. Bureau, P. Trocellier, C. Shaw, H. Khodja, N. Bolfan-Casanova, S. Demouchy, *Nucl. Instr. and Meth. B* **210** (2003) 449.
- [152] K. Sasa, K. Furuno, Y. Yamato, H. Ohshima, S. Ishii, T. Komatsubara, M. Kurosawa, *Nucl. Instr. and Meth. B* **210** (2003) 48.
- [153] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* **1** (2001) 5.
- [154] I. E. Dayton, G. Schrank, *Phys. Rev.* **101** (1956) 1358.
- [155] S. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jap.* **15** (1960) 1164.
- [156] EXFOR-Database, <http://dbd.nst.pku.edu.cn/exfor/>.
- [157] National Nuclear Data Center, Berkley National Lab, USA, [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov).

- 
- [158] M. J. Moravcsik, *The two-nucleon interaction*, Clarendon Press, Oxford, 1963.
- [159] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik III (Quantenmechanik)*, Kapitel 7, Akademie-Verlag Berlin, 1974.
- [160] D. A. Bromley, J. A. Kuehner, E. Almqvist, Phys. Rev. **123** (1961) 878.



# Publikationsliste

1. ENTWICKLUNG EINES DETEKTORS ZUR 3-DIMENSIONAL ORTSAUFLÖSENDEN WASSERSTOFFANALYTIK MITTELS PROTON-PROTON-STREUUNG  
**P. Reichart**, Diplomarbeit, TU München, 1999.
2. PARTICLE-INDUCED X-RAY EMISSION USING HIGH ENERGY IONS WITH RESPECT TO MICROPROBE APPLICATION  
O. Schmelmer, G. Dollinger, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner, P. Maier-Komor, **P. Reichart**, Nucl. Instr. and Meth. B **179** (2001) 469.
3. THE MUNICH MICROPROBE SNAKE: FIRST RESULTS USING 20 MEV PROTONS AND 90 MEV SULFUR IONS  
G. Datzmann, G. Dollinger, C. Goeden, A. Hauptner, H.-J. Körner, **P. Reichart**, O. Schmelmer, Nucl. Instr. and Meth. B **181** (2001) 20.
4. DESIGN OF THE MUNICH MICROPROBE FACILITY FOR SINGLE ION IRRADIATION OF CELLS  
A. Hauptner, G. Datzmann, G. Dollinger, H.-J. Körner, **P. Reichart**, O. Schmelmer, Radiation Research **158** (2002) 376.
5. SENSITIVE 3D HYDROGEN MICROSCOPY BY PROTON PROTON SCATTERING  
**P. Reichart**, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner, Nucl. Instr. and Meth. B **197** (2002) 134.
6. THREE-DIMENSIONAL HYDROGEN MICROSCOPY USING A HIGH-ENERGY PROTON PROBE  
G. Dollinger, **P. Reichart**, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 148.
7. THE MUNICH ION MICROPROBE: CHARACTERISTICS AND PROSPECT  
G. Dollinger, G. Datzmann, A. Hauptner, R. Hertenberger, H.-J. Körner, **P. Reichart**, B. Volckaerts, Nucl. Instr. and Meth. B **210** (2003) 6.

8. SENSITIVE 3D HYDROGEN MICROSCOPY USING HIGH ENERGY PROTONS AT SNAKE  
**P. Reichart**, G. Dollinger, G. Datzmann, A. Hauptner, R. Hertenberger, H.-J. Körner, Nucl. Instr. and Meth. B **210** (2003) 135.
9. MICROIRRADIATION OF CELLS WITH ENERGETIC HEAVY IONS  
A. Hauptner, S. Dietzel, G. A. Drexler, **P. Reichart**, R. Krücken, T. Cremer, A. A. Friedl, G. Dollinger, Radiat. Environ. Biophys. **42** (2004) 237.
10. 3D HYDROGEN MICROSCOPY WITH SUB-PPM DETECTION LIMIT  
**P. Reichart**, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner, R. Krücken, Nucl. Instr. and Meth. B (2004) im Druck.

# Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Hans-Joachim Körner für sein Interesse an meiner Arbeit und die freundliche Aufnahme am Institut bedanken. Leider ist er zu früh verstorben, um die Vollendung dieser Doktorarbeit mitzuerleben. Seine Begeisterung für die Methoden der angewandten Kernphysik haben mich seit dem Studium inspiriert und werden mir zusammen mit seiner freundlichen Art stets in guter Erinnerung bleiben.

Im Besonderen danke ich Günter Dollinger für die kompetente Betreuung meiner Arbeit. Beeindruckend waren vor allem seine Fähigkeit, in kürzester Zeit Zusammenhänge zu erkennen, die wissenschaftliche Erfahrung gemischt mit gesundem Optimismus und seine Leidenschaft, die er für unser Projekt aufgebracht hat. Dies und zahlreiche internationale Konferenzen, die er mir ermöglicht hat, waren eine wichtige Motivation für mich.

Vielen Dank an die ehemaligen SNAKEler, Gerd Datzmann, Olli Schmelmer und die "ESD-Gruppe" Christian Goeden für die kameradschaftliche Teamarbeit und den nicht nur wissenschaftlichen Erfahrungsaustausch. Speziellen Dank natürlich an den letzten treuen Übrigen der ursprünglichen SNAKE-Gefährten HERRN Hauptner für die kurzweiligen Nachtschichten, die inhaltsvollen Diskussionen und die Hilfen, meine NIM/TTL-Logik-Knoten im Gehirn zu lösen. Großer Dank gilt auch meinen Zimmergenossen Lutz Görgens und Andi Bergmaier für die Aufarbeitung der Mess- und Analysetechnik-Probleme, die Nachhilfen in Halbleiterphysik sowie andere zahlreiche Diskussionen. An dieser Stelle auch Dank an ihre Frauen Eva und Anja, uns gelegentlich an den Feierabend und die aktuelle Gefahr der Schneeglätte erinnert zu haben! Schließlich ist auch noch die "AD-Gruppe" zu erwähnen, allen voran Dr. Görgens, mit Dank für die unzähligen und nicht enden wollenden RAM- und PP-Pausen im "Freizeitzentrum KIMM" (natürlich nur nach Feierabend), ohne die die Zeit nur halb so fröhlich und kurz(weilig) geworden wäre.

Spezieller Dank geht an Robert Schneider & Co. für die kompetente und rasche Elektronikentwicklung. Seine Erfahrungen waren mir eine große Hilfe zum Verständnis der Detektortechnik und im Kampf gegen die Störsignale. Auch ohne das Engagement

von Ralf Hertenberger wären die sensitiven Messungen wohl nicht durchführbar gewesen. Vielen Dank besonders für die geopferte Freizeit während unserer Strahlzeiten, in denen er das letzte  $H^-$ -Ion aus der ECR-Quelle gekitzelt hat. Vielen Dank auch an Christoph Wild für die Herstellung und Präparation der Diamantschicht und die REM-Bilder von dieser. Weiteren Dank schulde ich auch Tobias Graf für die REM- und AFM-Untersuchungen nach der Bestrahlung.

Besonderen Dank auch an die Rechnergruppe des Beschleunigerlabors, Rudi Lutter, Otto Schaile und Klaus Steinberger, für die prompte Problemlösung auch außerhalb der Arbeitszeit und natürlich für das DDA-Scanprogramm mit der geduldigen Umsetzung unserer Spezialwünsche. Auch an Mario Schubert vielen Dank für die Implementierung und Wartung der Manipulator-Steuerung und an Florian Grüner für nice-Level 19.

Bei allen Mitarbeitern des Beschleunigerlabors und Ehemaligen möchte ich mich ganz herzlich für das familiäre Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft bedanken. Insbesondere hat mich die Zusammenarbeit mit Sigi Koschartz, sein selbstloses Engagement für unser "Linserl" und ebenso das Interesse von Walter Carli und Herbert Welzenbach an unserem Projekt gefreut. Hervorheben möchte ich auch den guten Kaffee unserer Reinigungsfachkräfte, die mehr oder weniger klaglose Beseitigung unserer Strahlzeit-Müllberge und den frischen Wind am Morgen nach den Nachtschichten.

Herzlichen Dank auch an die E12-Werkstatt Ralf Lang und Michael Klöckner für die schnelle Bearbeitung vieler Kleinteile auch bei nicht normgerechten Zeichnungen, an Sonja Winkler für das sicher nicht lustige "Multibonden" des Streifenzählers, an Herrn Peter Maier-Komor und Frau Katharina Nacke für diverse "pp-Targets", und natürlich allen weiteren E12-Mitarbeitern und Ehemaligen für die nette Atmosphäre am Institut. Nicht zu vergessen auch Frau Margit Dreiseitl, der ich für ihre kompetente Organisation im Hintergrund besonders danken möchte.

Sehr wichtig ist mir vor allem der Dank für die Stütze, die mir meine Mutter während der ganzen Jahre meiner Ausbildung und Promotion war, für die finanziellen Hilfen meines Vaters und für das Selbstvertrauen, dass sie und meine Großeltern mir in dieser Zeit mitgegeben haben. Auch Reini und Elke möchte ich an dieser Stelle danken, dass sie mich zum Studium der Physik ermutigt haben.

Schließlich gehört mein ganz persönlicher Dank meiner Freundin Angelika für die bedingungslose Unterstützung besonders in der Endphase, ihre Sorge um meine geregelten Mahlzeiten und die Rationierung meines Schokoladenkonsums. Hoffentlich bleibt nach dem abschließenden Korrekturmarathon ihre Bezeichnung "Detektor" für unseren Wasserkocher nicht die Regel und ihre Allergie gegen Koinzidenz, Streuquerschnitt und Diamant legt sich bald wieder.