

# **Grenzflächendurchmischung in Dünnschichtsystemen durch Hochenergie–Ionenbestrahlung**

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Beate Schattat**  
aus Weilburg an der Lahn

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Bolse  
Mitberichter: Prof. Dr. G. Schütz

Tag der Einreichung: 15.07.2003  
Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2003

Institut für Strahlenphysik der Universität Stuttgart  
2003

## Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung ionenstrahlinduzierter Grenzflächendurchmischung in Dünnschichtsystemen. Dabei sollte insbesondere geklärt werden, inwieweit Atomtransportprozesse über die Grenzfläche eines Schichtsystems in einer hoch angeregten Ionenspur stattfinden. Grundlage bildeten keramische Systeme, die sich in verschiedene Gruppen einteilen lassen. Betrachtet wurden Oxide (NiO, Cu<sub>2</sub>O, CuO, ZnO) auf amorphem SiO<sub>2</sub>, NiO und Ni<sub>3</sub>N auf verschiedenen Substraten (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sowie Metalle (Ni, Cu) auf SiO<sub>2</sub>. Die Präparation der etwa 100 nm dicken Deckschichten erfolgte mittels (reaktivem) Magnetronsputtern.

Die Grenzflächendurchmischung wurde in Abhängigkeit der deponierten Energiedichte des Ions betrachtet. Dazu wurden die Proben mit Ar<sup>-</sup>, Ni<sup>-</sup>, Kr<sup>-</sup>, Xe<sup>-</sup> und Au<sup>-</sup>-Ionen von 90 MeV bis zu 350 MeV bei  $T \approx 80$  K bestrahlt. In diesem Energiebereich (MeV/amu) verlieren die Ionen ihre Energie primär über Anregungs- und Ionisationsprozesse im Elektronensystem (*elektronischer Energieverlust*  $S_e$ ). Zum Vergleich wurden einige Systeme mit 0.9 MeV Xe bestrahlt, da hier (keV/amu) der *nukleare Energieverlust* über elastische Stöße zwischen Ion und Targetatomen dominiert. Wichtigste Analysetechnik bildete die Rutherford Rückstreuungsspektrometrie (RBS), mit deren Hilfe die Konzentrationstiefenprofile an der Grenzfläche bestimmt werden konnten.

Es zeigte sich bei allen untersuchten Schichtsystemen, dass Grenzflächendurchmischung erst oberhalb einer materialabhängigen Schwelle  $S_{ec}$  einsetzt. Wird die Schwelle  $S_{ec}$  jedoch deutlich überschritten, fällt die Mischrate um Größenordnungen höher aus als im Bereich nuklearer Energiedeposition. Es konnte eine Korrelation zwischen dem Einsetzen der Durchmischung und dem Auftreten von Ionenspuren in den einzelnen Materialien nachgewiesen werden. Danach setzt die Grenzflächendurchmischung erst ein, wenn die Spurbildungsschwellen in beiden Materialien des Dünnschichtsystems überschritten sind. Ähnlich wie bei der Spurbildung fällt die Schwelle für Isolatoren am geringsten aus. Bei höherem elektronischen Energieverlust wurde auch Grenzflächendurchmischung in Si-Schichtsystemen beobachtet. Für die untersuchten Metallschichten auf SiO<sub>2</sub> konnte selbst bei der größten deponierten Energiedichte (Au-Bestrahlung) kein Mischeffekt beobachtet werden. Nach dem *Thermal Spike Modell* findet der Energieübertrag vom Elektronensystem auf das Gitter über Elektron-Phonon-Kopplung statt. Im Rahmen dieser Arbeit

konnte eine Korrelation zwischen den Schwellen der Grenzflächendurchmischung und den für dieses Modell wichtigsten Parametern (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Schmelztemperatur und Bandlücke) gefunden werden. Entsprechend dem Thermal Spike Modell kommt es in Folge der Ionenbestrahlung zur Temperaturerhöhung im Gitter, die nahe der Ionenbahn sogar die Schmelztemperatur des Materials überschreiten kann. Diese gaussförmige Temperaturverteilung verbreitert sich aufgrund der Wärmeleitung im Verlauf der Zeit und erreicht nach einigen 10 bis 100 ps wieder die Umgebungstemperatur. Abschätzungen von Diffusionskonstanten aus den beobachteten Mischraten stützen die These, dass die Grenzflächendurchmischung in flüssiger Phase erfolgt.

Ein anderes theoretisches Modell basiert auf der Coulombabstoßung ionisierter Targetatome entlang der Ionenbahn. Nach dem *Coulomb Explosions Modell* ist eine Korrelation zwischen dem Elastizitätsmodul und der Schwelle der Grenzflächendurchmischung zu erwarten. Da ein solcher Zusammenhang nicht gefunden wurde, ist die Coulomb Explosion als dominierender Prozess auszuschließen.

Oberhalb der Schwelle wächst die Mischrate quadratisch mit dem elektronischen Energieverlust. Ein solches Verhalten ist nach dem *Global Thermal Spike Modell* zu erwarten. Das Global Thermal Spike Modell geht von einer nahezu eindimensionalen instantanen Energiedeposition entlang der Ionenbahn aus, die sich anschließend in Form von Wärmeenergie radial zur Ionenbahn verteilt und so die Ausbildung zylindrischer Spuren erklärt. Dieses Modell wurde ursprünglich für den Bereich des nuklearen Energieverlusts entwickelt, konnte jedoch dort nicht bestätigt werden. Die grundlegende Annahme einer eindimensionalen instantanen Energiedeposition ist im Bereich des elektronischen Energieverlusts sehr viel besser erfüllt als für nuklearen Energieverlust. Tatsächlich wird hier der entsprechende Zusammenhang zwischen Mischrate und elektronischer Energiedeposition beobachtet.

Die Wurzel der Mischrate wächst demnach oberhalb der Schwelle linear mit dem elektronischen Energieverlust, wobei die Geradensteigung als Mischeffizienz interpretiert werden kann. Im Gegensatz zu den Schwellen der Grenzflächendurchmischung konnte hier kein Zusammenhang zwischen den Mischeffizienzen und den Festkörpereigenschaften der Schichtsysteme gefunden werden. Da nach obiger Betrachtung von einer Grenzflächendurchmischung in flüssiger Phase ausgegangen wird, sind Festkörpereigenschaften hier allerdings nur noch bedingt aussagekräftig.

Neben den Untersuchungen an Dünnschichtsystemen wurde die Ionenstrahlinduzierte Spurbildung in NiO-Einkristallen analysiert. Dazu wurden die Proben im gleichen Energiebereich bestrahlt und anschließend mit einem Transmissions Elektronen Mikroskop untersucht. Neben kugelförmigen Ausscheidungen an der Probenoberfläche wurden Hohlräume entlang der Ionenbahn gefunden. Ein Erklärungsansatz des Phänomens basiert auf Dichteänderungen der flüssigen gegenüber der kristallinen Phase, was zu Ausscheidungen an der Probenoberfläche führt. Rekristallisationsprozesse in Folge der Spurbildung könnten das Aufreißen entlang der Ionenbahn erklären.

## Summary

The aim of this work was the investigation of atomic transport processes induced by swift heavy ion irradiation in thin layer systems.

If an ion penetrates a solid, it loses its energy by nuclear and electronic energy deposition. In the energy range of keV/amu, nuclear energy deposition is dominating, where elastic collisions between the ion and the target atoms take place. Electronic excitation and ionization processes slow down the ion in the electronic energy loss regime of MeV/amu, where nuclear stopping is negligible. During the last three decades many experiments were performed in the nuclear stopping regime. Interface mixing in thin layer systems has been examined in detail and theoretical models have been developed to describe the transport of atoms. These processes induced by elastic collisions are now quite well understood [Che90], [Nas94], [Bol94].

Defect creation and amorphous track formation caused by swift heavy ion irradiation (MeV/amu) demonstrate that part of the deposited electronic energy is transferred to the lattice. Two models, namely *Coulomb explosion model* [Fle75] and *thermal spike model* [Sei56], [Wan94], [Tou96a], [Tou96b], which try to explain these phenomena, are under discussion. The ion irradiation leads to ionization of the target atoms along the ion path. In the *Coulomb explosion model*, due to the repulsive Coulomb force, these ionized atoms are pushed out of the track and generate a cylinder of reduced atomic density along the ion path, surrounded by a densified zone. This unstable structure then relaxes by initiating vivid atomic motion towards the center of the track. The Coulomb explosion process is completed after about  $10^{-13}$  s. It is mainly determined by the electrical and mechanical properties of the target. In the *thermal spike model* the energy is transferred to the lattice via electron phonon coupling, which leads to an increase in the lattice temperature along the ion path. As a consequence, of sufficiently high energy deposition, the material could even melt. After rapid quenching within about  $10^{-11}$  s amorphous tracks may finally have left as it has been observed in several swift heavy ion irradiation experiments especially in insulators [Tou94]. The thermal spike effect is determined by the thermal and electronic properties of the target. Although these models were developed some time ago, a debate is still going on, about which of the two models is applicable under given experimental conditions. Our systematic studies of intermixing due to ion irradiation in thin layer systems should help to

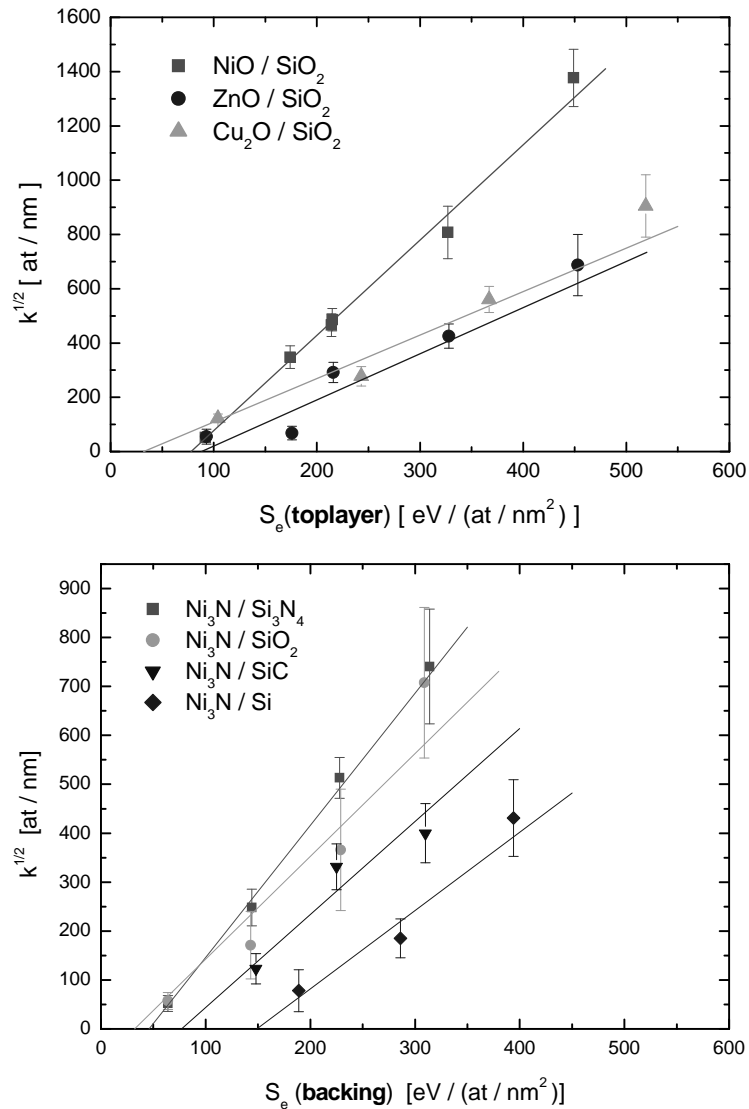
get a better understanding of the atomic transport processes in this energy range. Former experiments on track formation have shown that, in particular, insulators are very sensitive in terms of the effects due to electronic energy deposition [Sig77], [Tou96a], [Tou96b]. Therefore, ceramic thin layer systems have primarily been investigated in this thesis. The analyzed bilayer systems may be classified into four groups:

- Oxides (NiO, Cu<sub>2</sub>O, CuO and ZnO) on thermally grown SiO<sub>2</sub>
- NiO on different substrates (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Ni<sub>3</sub>N on Si-compounds (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, Si)
- Metals (Ni, Cu) on thermally grown SiO<sub>2</sub>

The top layers of about 100 nm thicknesses have been produced by (reactive) magnetron sputtering. Irradiations with swift heavy ions were performed using the cyclotron of the Ionenstrahllabor (ISL) at the Hahn–Meitner–Institut, Berlin [ISL]. To investigate the dependence of the interface mixing on the electronic stopping power  $S_e$ , the samples were irradiated with Ar, Kr, Xe and Au ions at energies varying from 90 MeV up to 350 MeV. Ion fluences  $\Phi$  from  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> up to  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> and ion fluxes in the order of  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> to  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> were used. To prevent global heating the samples were fixed with silver paint onto a copper block which was cooled by liquid nitrogen. The temperature during irradiation, monitored by a thermocouple, did not increase above  $T \approx 80$  K. Only half of each sample was exposed to the ion beam. To analyze the interface mixing Rutherford backscattering (RBS) measurements were performed on the irradiated and non-irradiated part of each sample using the 0.9 MeV  $\alpha$ -particle beam of the IONAS ion implanter [Uhr85] at Göttingen University or the 1 MeV He<sup>+</sup>-particle beam of the tandemron accelerator JULIA [Jul03] at Friedrich-Schiller University Jena. The concentration profiles extracted from the RBS data were fitted by a Gaussian error function. The interface broadening  $\Delta\sigma^2(\Phi) = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$ , defined by the difference of the variances of the interface concentration profiles after and before irradiation with ion fluence  $\Phi$ , is a measure of the mixing effect, and the mixing rate is given by  $k = d\sigma^2(\Phi)/d\Phi$ . As surface roughening may falsify the concentration profiles derived from RBS, the roughness  $R_a$  was measured by a mechanical profiler and was found to vary within 1 nm<sup>2</sup>. It can therefore be neglected.

As a general observation we found that mixing due to electronic energy deposition only occurs above a material threshold  $S_{ec}$ . Above this threshold, a nonlinear increase in the mixing effect with increasing  $S_e$  is visible. The mixing rate  $k$  is found to scale with the square of  $S_e$ , as is predicted by the global thermal spike model [Vin76], [Joh85] developed for low energy mixing, which is based on one dimensional instantaneous energy deposition along the ion path. This finally leads to a cylindrical global thermal spike where the lattice attains a very high temperature. To display this in figure 0.1, the square root of the mixing rate is plotted against the electronic stopping power, and the data are fitted by  $k^{1/2} = \eta(S_e - S_{ec})$ . The threshold of intermixing,  $S_{ec}$ , and the mixing efficiency,  $\eta$ , are so determined. An overview of their values is given in appendix C. It is evident that the thresholds for intermixing differ for different systems. Low thresholds are observed for ceramic/ceramic bilayers, while higher values are determined for ceramic/Si bilayers. On the other hand no mixing was found for Ni/SiO<sub>2</sub> and Cu/SiO<sub>2</sub> even after irradiation with 350 MeV Au ions.

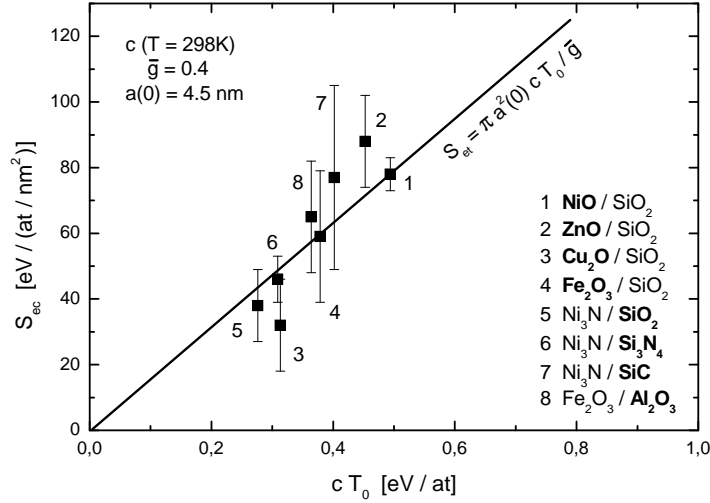
A correlation between the appearance of intermixing and defect or track formation in bulk materials is considered. Although the track formation threshold of SiO<sub>2</sub> is known to be rather low of the order of  $S_{et}(\text{SiO}_2) \approx 15 - 30 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ , mixing in most bilayers with a SiO<sub>2</sub> backing starts at much higher  $S_e$  values. For instance, the onset of intermixing in NiO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/SiO<sub>2</sub> are of the order of the experimentally or theoretically determined track formation thresholds in NiO and ZnO, respectively. The observation leads to the assumption that the threshold of intermixing is determined by the less  $S_e$ -sensitive component of the bilayer, and that efficient mixing can occur only if  $S_e$  exceeds the track formation threshold for both components forming the interface. A similar behavior is observed for other systems, also investigated in this work. At least no contradiction to the assumption is found for the other systems, but it should be mentioned that in some systems (Si, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) amorphous tracks were observed only at higher  $S_{ec}$ -values as compared to the onset of intermixing. It is imaginable that track formation occurs already at lower  $S_e$  values but is hidden by subsequent recrystallization effects and defect annealing at room temperature or even higher temperatures (e.g. during TEM sample preparation). Interface mixing, however, can be considered as an irreversible process. If the threshold for intermixing is specified by the less  $S_e$ -sensitive component the investigation of different bilayer combinations can be applied as a method to determine the track formation threshold even for materials where the tracks in the homogeneous bulk material are not stable



**Figure 0.1:** The square root of mixing rate  $k^{1/2}$  versus electronic stopping power  $S_e$  for oxide/SiO<sub>2</sub> (top) and Ni<sub>3</sub>N/Si<sub>x</sub>A<sub>1-x</sub> (bottom)

at room temperature conditions.

In figure 0.2 the experimentally found thresholds for intermixing,  $S_{ec}$ , are compared with the semi-empirical thresholds for track formation,  $S_{et}$ , predicted by the Szenes model [Sze96], [Sze02a], [Sze02b]. The model is based on the thermal spike approximation and assumes that for track formation the lattice temperature along the ion path must exceed the melting point  $T_m$ , i.e. that track formation occurs by rapid quenching of the molten ion track. The good agreement between the prediction of the model and the values found experimentally for the mixing process substantiates

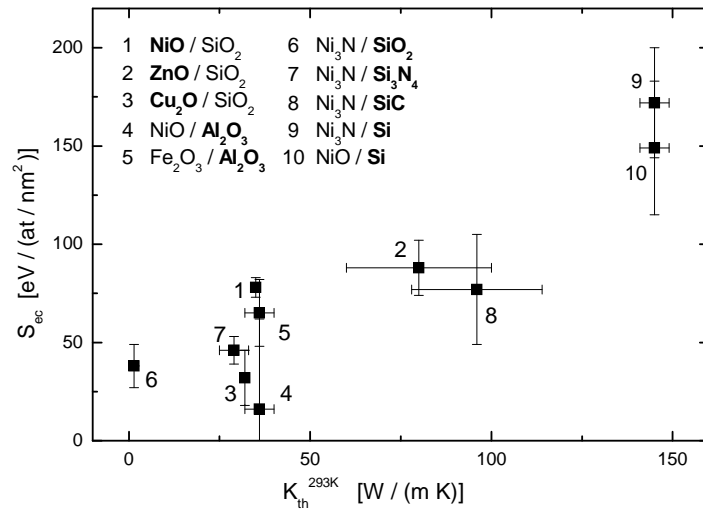


**Figure 0.2:** Experimentally determined thresholds of intermixing  $S_{ec}$  plotted versus the product of heat capacity  $c$  (at  $T = 25^\circ\text{C}$ ) and  $T_0 = T_m - T_{irr}$  of the layer determining the threshold (bold face). The straight line corresponds to the prediction by the model after Szenes.

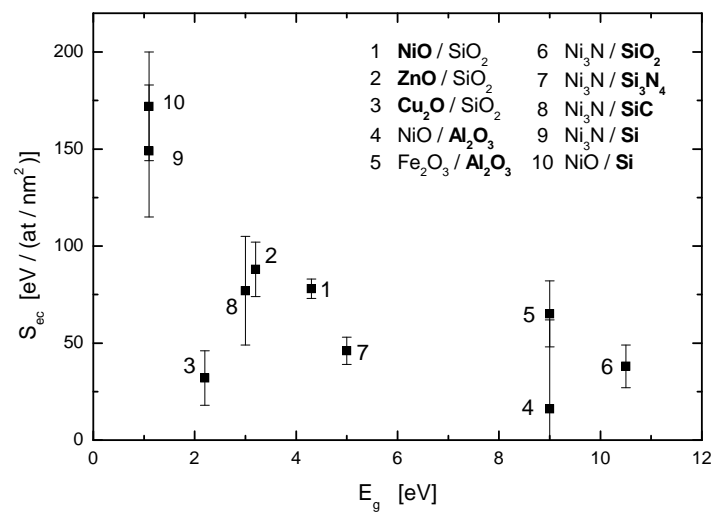
the assumption that  $S_{ec}$  is determined by the layer with the higher track formation threshold.

In addition, the thresholds for intermixing are compared with other parameters related to the thermal spike model. In figure 0.3, the thresholds of intermixing determined for the bold faced layer is plotted versus the thermal conductivity  $K_{th}$  of the layer. As expected by the thermal spike model, the threshold is increasing with increasing thermal conductivity. It is also checked if the threshold decreases with increasing band gap  $E_g$ , since the mean diffusion length of the deposited energy on the electrons should decrease when the band gap increases. As visible in figure 0.4, where the threshold of intermixing is plotted versus the band gap, this predicted relationship is observed, too. However it should be mentioned, that the correlation is not as clear as compared to the correlation between the threshold of intermixing  $S_{et}$  and the thermal conductivity  $K_{th}$ .

The consideration of the Coulomb explosion model, on the other hand, would lead to expect low thresholds of intermixing for low values of the Young moduli  $E$  of the layer determining the threshold. In figure 0.5 a plot of  $S_e$  versus  $E$  is shown. No correlation between the onset of intermixing and the elastic module is observed. This denotes that the short duration ( $\approx 10^{-13}$  s) Coulomb explosion at least is not the dominating process, it is rather superposed by the thermal spike which stays about



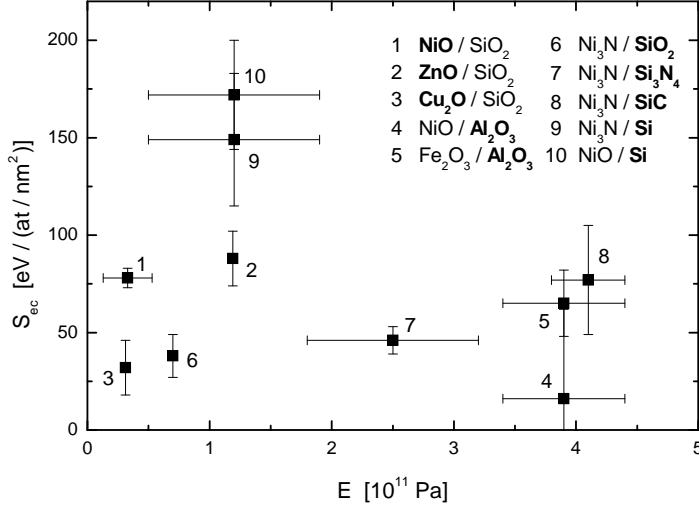
**Figure 0.3:** Threshold of intermixing  $S_{ec}$  plotted versus the thermal conductivity  $K_{th}$  of the layer determining the threshold (bold face).



**Figure 0.4:** Threshold of intermixing  $S_{ec}$  plotted versus the band gap  $E_g$  of the layer determining the threshold (bold face).

two orders of magnitude longer.

In addition to the irradiations at high ion energies (1 – 2 MeV/amu), low energy ion irradiations with 0.9 MeV Xe were performed at the heavy ion implanter IONAS [Uhr85] at Göttingen University. Here, the mixing rates (normalized by the nuclear stopping) observed for NiO/SiO<sub>2</sub>, CuO/SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>N/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ni<sub>3</sub>N/SiO<sub>2</sub> are found to be more than two orders of magnitude smaller than those for the irra-



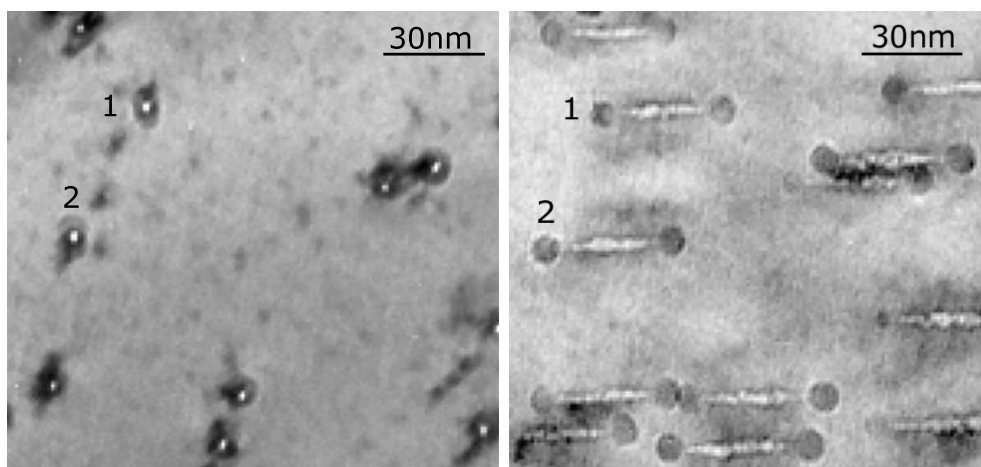
**Figure 0.5:** Threshold of intermixing  $S_{ec}$  plotted versus the elastic module  $E$  of the layer determining the threshold (bold face).

diations with 230 MeV Xe. Thus, at high ion energies, the contribution of nuclear energy deposition to the mixing effect can be fully neglected.

Based on the high mixing rate  $k$  due to swift heavy ion irradiation, and on the assumption that the mixing is due to interdiffusion during the lifetime of the excited track zone, diffusion constants were estimated. The interface broadening  $\Delta\sigma_{SI}^2$  caused by a single ion in this track is given by  $\Delta\sigma_{SI}^2 = k/(\pi R^2) = 2Dt$ , where  $R$  is the radius of the ion track and  $t$  is the diffusion time, which is assumed to be of the order of the thermal spike duration ( $\sim 10^{-11}$  s). Diffusion constants from  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s to  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s suggest a diffusion process in the liquid phase rather than solid state diffusion.

Further, plotting the mixing efficiency  $\eta$  versus the product of heat capacity  $c$  and  $T_0 = T_m - T_{irr}$ , the thermal conductivity  $K_{th}$ , the band gap  $E_g$  or the elastic module  $E$ , respectively, did not reveal any correlation between the mixing efficiency and these solid state properties. This observation supports the assumption that mixing occurs in a molten track and therefore solid state properties do not play a role, in contrast to the intermixing threshold where those properties are of interest.

To estimate the track formation threshold in NiO, single crystals of NiO were irradiated at low fluences ( $2 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup> –  $4 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>) of Ar, Kr, Xe and Au ions at energies varying from 90 MeV up to 350 MeV. Track formation was investigated by using a 200 kV transmission electron microscopy (TEM). In the first attempt TEM



**Figure 0.6:** TEM-images taken with 200 kV of NiO single crystal irradiated with  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  350 MeV Au. left: top view of the sample, right: sample tilted by  $40^\circ$ . 1, 2 are corresponding tracks.

sample preparation was performed after the irradiation. No tracks could be observed even for the crystal irradiated with 230 MeV Xe ions. To avoid recrystallization effects during the sample preparation, in a second experiment, TEM sample preparation was done therefore prior to irradiation. In this case no tracks were observed for the irradiation with 90 MeV Ar ions, but some discontinuous tracks were visible after the irradiation with 140 MeV Kr ions. Continuous tracks, with their number density being in agreement with the ion fluence, were formed during irradiation with 230 MeV Xe or 350 MeV Au, respectively.

It was mentioned before that interface mixing only occurs if the track formation thresholds on both sides of the bilayer are exceeded. For NiO-coated samples no mixing is observed by 90 MeV Ar irradiation, although the track formation threshold e.g. for  $\text{SiO}_2$  is already exceeded. Indeed the investigation of NiO single crystal has shown that the track formation threshold of NiO at 90 MeV Ar is not yet exceeded. Figure 0.6 shows a TEM image of a NiO single crystal irradiated with  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  350 MeV Au. On the left side, the top view of the sample is shown, while on the right side the sample was tilted by  $40^\circ$ , displaying continuous tracks. Furthermore, spherical nanoparticles have been formed at the end of these tracks. EELS (electron energy loss spectrometry) measurements have shown that the nanoparticles contain nickel and oxygen. Fresnel contrasts, which evidence voids, were observed along the tracks and denote that the center of the tracks is empty. The void formation conforms with the nanoparticle formation at the surface.

If a molten track is formed due to irradiation it can be assumed that the density of the liquid material is lower than that of the solid crystal. The higher volume of the liquid material leads to the segregation on the surface of the sample. Fast recrystallization from the matrix at the boundary of the track generate stress along the ion path, as the density of the liquid material in the track is reduced compared to the recrystallized material. As a consequence of the stress the material cracks along the ion path and a void is formed. This process could be an explanation of the observed phenomena, but up to now it is unsure that recrystallization in NiO takes place immediately. In situ XRD measurements in future at  $T = 80$  K may answer this question.

Although this work is a significant step towards a complete understanding of ion–solid interaction due to electronic energy deposition, further combinations of different experiments and different analytic methods have to be carried out to reach this aim.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation . . . . .	1
2	Theoretische Grundlagen und Modelle . . . . .	3
2.1	Ion–Festkörper–Wechselwirkung . . . . .	3
2.2	Bildung von Ionenspuren . . . . .	8
2.3	Grenzflächendurchmischung . . . . .	14
3	Experimentelles . . . . .	22
3.1	Probenpräparation . . . . .	22
3.2	Experimenteller Aufbau und Bestrahlung . . . . .	23
3.3	Untersuchungsmethoden . . . . .	26
4	Ergebnisse . . . . .	38
4.1	Grenzflächendurchmischung in NiO/SiO <sub>2</sub> . . . . .	38
4.2	Grenzflächendurchmischung in oxidischen Schichten auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	43
4.3	Grenzflächendurchmischung in NiO auf verschiedenen Substraten . . . . .	47
4.4	Grenzflächendurchmischung in Ni <sub>3</sub> N auf verschiedenen Substraten . . . . .	51
4.5	Grenzflächendurchmischung in Metallen auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	58
4.6	Einzelspuren in NiO-Einkristallen und in NiO–Schichten . . . . .	60
4.7	Grenzflächendurchmischung bei nuklearer Energiedeposition . . . . .	68
5	Diskussion . . . . .	70
5.1	Mischeffekte bei nuklearer Energiedeposition . . . . .	70
5.2	Schwellenverhalten bei elektronischer Energiedeposition . . . . .	74
5.3	Vergleich der experimentellen Mischrate mit theoretischen Modellen . . . . .	89
5.4	Abschätzung von effektiven Diffusionskonstanten . . . . .	92
5.5	Mischeffizienzen . . . . .	95
5.6	Bestrahlung mit moderierten Ionen . . . . .	100

5.7	Spurbildung in NiO . . . . .	103
5.8	NiO – Das etwas andere Material . . . . .	106
	Anhang . . . . .	
A	Durchgeführte Bestrahlungen . . . . .	110
B	Mischraten . . . . .	118
C	Mischschwellen und Mischeffizienzen . . . . .	124
D	Materialkonstanten . . . . .	126
	Literaturverzeichnis . . . . .	127

# Abbildungsverzeichnis

0.1	$k^{1/2}$ versus $S_e$ . . . . .	vii
0.2	$S_{ec}$ versus $cT_0$ (by Szenes) . . . . .	viii
0.3	$S_{ec}$ versus $K_{th}$ . . . . .	ix
0.4	$S_{ec}$ versus $E_g$ . . . . .	ix
0.5	$S_{ec}$ versus $E$ . . . . .	x
0.6	TEM–image of NiO irradiated with 350 MeV Au . . . . .	xi
2.1	Ion–Festkörper–Wechselwirkung . . . . .	3
2.2	Abbremsquerschnitt in NiO . . . . .	7
2.3	Spurmorphologie in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlusts . . . . .	12
2.4	Schemazeichnung der Grenzflächendurchmischung . . . . .	15
2.5	Temperaturprofil in einem Thermal Spike . . . . .	19
3.1	RBS–Schemazeichnung . . . . .	26
3.2	RBS–Spektren von NiO/SiO <sub>2</sub> /Si . . . . .	28
3.3	Ni–Konzentrationsprofile . . . . .	29
3.4	ERDA–Schemazeichnung . . . . .	30
3.5	NiO/SiO <sub>2</sub> –Oberflächenprofile . . . . .	32
3.6	Schemazeichnung der TEM–Probenpräparation . . . . .	35
3.7	Schemazeichnung des TEM–Strahlengangs . . . . .	36
4.1	$\Delta\sigma^2$ von $\Phi$ für NiO/SiO <sub>2</sub> (350 MeV Au) . . . . .	39
4.2	$\Delta\sigma^2$ von $\Phi$ für NiO/SiO <sub>2</sub> (230 MeV Xe) . . . . .	39
4.3	$k$ über $S_e$ in NiO/SiO <sub>2</sub> . . . . .	41
4.4	$k^{1/2}$ über $S_e$ in NiO/SiO <sub>2</sub> . . . . .	42
4.5	$k$ über $S_e$ in oxidische Schichten auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	44
4.6	RBS–Spektren von CuO/SiO <sub>2</sub> /Si . . . . .	44
4.7	$k^{1/2}$ über $S_e$ in oxidische Schichten auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	46
4.8	$k$ über $S_e$ in NiO auf verschiedenen Substraten . . . . .	47

4.9	$k^{1/2}$ über $S_e$ in NiO auf verschiedenen Substraten . . . . .	48
4.10	RBS-Spektren von NiO/Si . . . . .	50
4.11	Ausschnitt aus RBS-Spektren von NiO/Si . . . . .	51
4.12	$k$ über $S_e$ in Ni <sub>3</sub> N auf verschiedenen Substraten . . . . .	53
4.13	$k^{1/2}$ über $S_e$ in Ni <sub>3</sub> auf verschiedenen Substraten . . . . .	54
4.14	N- und O-Konzentrationen in Ni <sub>3</sub> N/SiO <sub>2</sub> . . . . .	55
4.15	RBS-Spektren von Ni <sub>3</sub> N/SiO <sub>2</sub> . . . . .	56
4.16	Ni-Konzentration in Ni <sub>3</sub> N/SiO <sub>2</sub> . . . . .	57
4.17	Ni-, N-, Si- und O-Konzentration in Ni <sub>3</sub> N/Si . . . . .	58
4.18	RBS-Spektren von Ni/SiO <sub>2</sub> . . . . .	59
4.19	RBS-Spektren von Cu/SiO <sub>2</sub> . . . . .	60
4.20	TEM-Aufnahme von NiO bestrahlt mit 140 MeV Kr . . . . .	61
4.21	Fresnelkontraste in NiO bestrahlt mit 230 MeV Xe . . . . .	62
4.22	Versetzungen in NiO bestrahlt mit 230 MeV Xe . . . . .	63
4.23	TEM-Aufnahme von NiO bestrahlt mit 350 MeV Au . . . . .	64
4.24	Fresnelkontraste in NiO bestrahlt mit 350 MeV Au . . . . .	65
4.25	HREM-Aufnahme von NiO bestrahlt mit 350 MeV Au . . . . .	65
4.26	AFM-Aufnahme von NiO bestrahlt mit 350 MeV Au . . . . .	67
4.27	TEM-Aufnahme von NiOSiO <sub>2</sub> bestrahlt mit 2.4 GeV Bi . . . . .	68
4.28	Mischraten bei Bestrahlung mit 0.9 MeV Xe bzw. mit 230 MeV Xe . . . . .	69
5.1	Vergleich der Mischraten mit dem ballistischen Modell . . . . .	70
5.2	Mischraten in Abhängigkeit der Kohäsionsenergie $\Delta H_{coh}$ . . . . .	72
5.3	Vergleich Niederenergie – Hochenergie . . . . .	73
5.4	Spurbildungsschwellen von SiO <sub>2</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	75
5.5	$k^{1/2}$ über $S_e$ in NiO/ $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> bzw. NiO/SiO <sub>2</sub> -Quarz . . . . .	78
5.6	$S_{ec}$ über $cT_0$ (nach Szenes) (1) . . . . .	83
5.7	$S_{ec}$ über $cT_0$ (nach Szenes) (2) . . . . .	84
5.8	$S_{ec}$ über $\Delta H_m$ . . . . .	85
5.9	$S_{ec}$ über $K_{th}$ . . . . .	87
5.10	$S_{ec}$ über $E_g$ . . . . .	88
5.11	$S_{ec}$ über $E$ . . . . .	89
5.12	Mischrate $k(S_e)$ (nach Szenes) (1) . . . . .	90
5.13	Mischrate $k(S_e)$ (nach Szenes) (2) . . . . .	92
5.14	Mischrate $k$ in Abhängigkeit des Ionenflusses $d\Phi/dt$ . . . . .	94

---

5.15 $\eta$ über $c$ , $K_{th}$ bzw. $E_g$ . . . . .	97
5.16 $m$ über $c$ , $K_{th}$ bzw. $E_g$ . . . . .	98
5.17 Mischeffizienz $\eta$ bzw. $m$ über $E$ . . . . .	99
5.18 Mischrate moderierter Ionen in NiO/SiO <sub>2</sub> und ZnO/SiO <sub>2</sub> . . . . .	100
5.19 Spurbildung in NiO, Schemazeichnung . . . . .	103
5.20 Au-Marker in NiO . . . . .	105
5.21 TEM-Aufnahme von NiO/SiO <sub>2</sub> (unbestrahlt) . . . . .	106
5.22 TEM-Aufnahme von NiO/SiO <sub>2</sub> (bestrahlt mit 230 MeV Xe) . . . . .	107
5.23 Oberflächenstrukturen auf NiO . . . . .	108



# Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über die untersuchten Proben . . . . .	22
5.1	Schwellen der Grenzflächendurchmischung in $\text{Ni}_3\text{N}$ auf verschiedenen Substraten . . . . .	79
5.2	Geradensteigungen aus Abb. 5.12 bzw. 5.13 . . . . .	92
5.3	Abschätzung der Diffusionskonstanten . . . . .	94
A.1	$\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	110
A.2	$\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	111
A.3	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	112
A.4	$\text{CuO}/\text{SiO}_2$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	113
A.5	$\text{NiO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	113
A.6	$\text{NiO}/\text{Si}$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	114
A.7	$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	114
A.8	$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	115
A.9	$\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	115
A.10	$\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiC}$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	116
A.11	$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	116
A.12	$\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	117
A.13	$\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , Bestrahlungsparameter . . . . .	117
B.1	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ . . . . .	118
B.2	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ . . . . .	118
B.3	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . . . . .	119
B.4	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ . . . . .	119
B.5	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{NiO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	120
B.6	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	120
B.7	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{NiO}/\text{Si}$ . . . . .	120
B.8	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	121

B.9	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{Ni}_3/\text{SiO}_2$ . . . . .	121
B.10	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiC}$ . . . . .	122
B.11	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}$ . . . . .	122
B.12	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ . . . . .	122
B.13	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ . . . . .	123
C.1	Schwellen der Grenzflächendurchmischung . . . . .	124
C.2	Mischeffizienzen . . . . .	125
D.1	Materialkonstanten . . . . .	126

---

# 1 Einleitung und Motivation

Bestrahlt man einen Festkörper mit Ionen, so verlieren diese aufgrund von Ion–Festkörper–Wechselwirkungen ihre Energie an das Targetmaterial. Liegt die Ionenenergie im Bereich einiger keV/amu, wird der Prozess durch nuklearen Energieverlust dominiert, bei dem elastische Stöße zwischen Ion und Targetatomen sowie zwischen den Targetatomen stattfinden. Als Folge der Stoßkaskaden kommt es in der Regel zur Grenzflächendurchmischung in Dünnschichtsystemen. Umfangreiche Untersuchungen der letzten 30 Jahre haben zu einem guten Verständnis der Atomtransportprozesse in diesem Energiebereich geführt.

Bei höheren Ionenenergien von einigen MeV/amu ist die nukleare Energiedeposition vernachlässigbar, und der Energieverlust findet primär über Anregungs– und Ionisationsprozesse im Elektronensystem des Targets statt. Dies führt zu einer hohen Anregung innerhalb eines schmalen Zylinders ( $\varnothing \approx 5 - 10$  nm) mit stark ionisierten Targetatomen entlang der Ionenbahn. Defektbildung und die Beobachtung von amorphen Spuren als Folge der Ionenbestrahlung zeugen davon, dass die im Elektronensystem deponierte Energie auch auf das Targetgitter übertragen wird. Auch in diesem Energiebereich gibt es erste Modelle, die versuchen, den Energieübertrag auf das Gitter zu beschreiben, wobei insbesondere das *Coulomb Explosions Modell* (CE) und das *Thermal Spike Modell* (TS) kontrovers diskutiert werden. Bei der Coulomb Explosion führt die Abstoßung der ionisierten Targetatome zu einer reduzierten Dichte im Zentrum und einer erhöhten Dichte am Rand des Zylinders. Der instabile Zustand kollabiert daraufhin, die Atome fallen zurück in das Zentrum der Spur und nach etwa  $10^{-13}$  s ist die Coulomb Explosion abgeschlossen. Beim Thermal Spike Modell geht man von einer Thermalisierung des Elektronensystems aus, wobei ein Teil der Energie durch Elektron–Phonon–Kopplung auf das Gitter übertragen wird. Die damit verbundene gaussförmige Temperaturerhöhung des Gitters kann nahe der Ionenbahn sogar die Schmelztemperatur des Materials übersteigen. Durch Wärmeleitung wird nach einigen 10 ps die Umgebungstemperatur wieder erreicht. In beiden Modellen kommt es in Folge der Ionenbestrahlung zu starker atomarer Bewegung. In den letzten Jahren wurden intensive Untersuchungen zur ionenstrahlinduzierten Defekt– und Spurbildung durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Spurbildung insbesondere in Isolatoren häufig beobachtet wird, diese aber erst oberhalb einer materialabhängigen Schwelle der elektronischen Energiedeposition einsetzt. Aufgrund der bisherigen Experimente konnte jedoch nicht geklärt werden, welcher

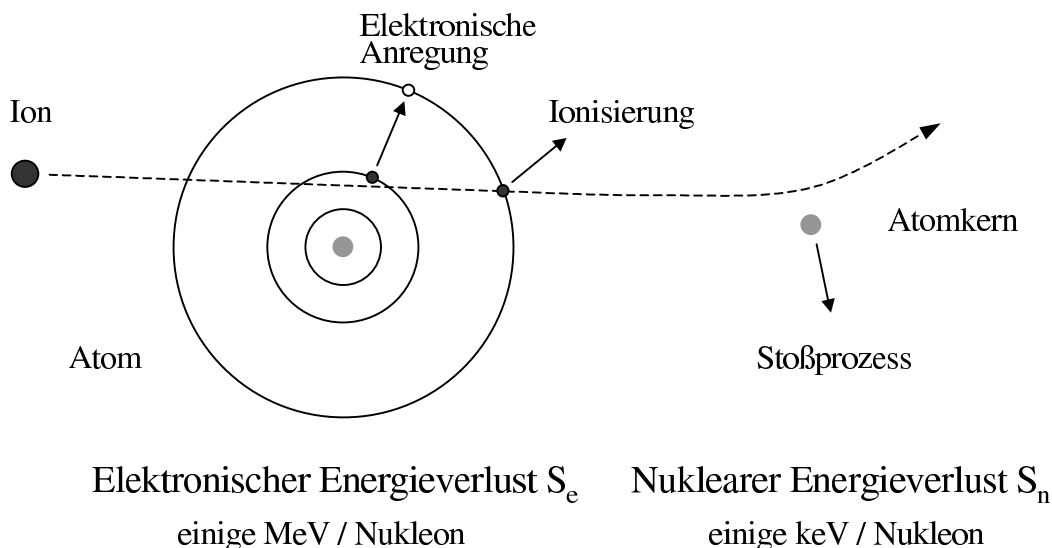
Prozess (CE oder TS) abhängig von welchen Materialeigenschaften dominiert. In den letzten Jahren wurden erste Experimente durchgeführt, bei denen der Nachweis von Teilchenemission (Auger-Elektronen und Ionen) direkt aus der hoch angeregten Ionenspur gelang. Anhand der Energieverteilung der Teilchen sind Rückschlüsse auf den dominierenden Anregungsprozess möglich. Dabei wurden sowohl Hinweise für eine Coulomb Explosion (Spurpotenzial, Verschiebung der Auger-Kante) als auch für einen Thermal Spike (Verbreiterung der Auger-Kante) gefunden. Dennoch ist es bisher nicht möglich, Materialien aufgrund ihrer Eigenschaften bezüglich des vorherrschenden Anregungsprozesses zu klassifizieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, weitere Informationen zu Atomtransportprozessen im Bereich elektronischer Energiedeposition zu gewinnen, um damit eventuell Rückschlüsse auf die Anregungsmechanismen bei der Spurbildung ziehen zu können. Dazu wurden erstmals systematische Untersuchungen zur Ionenstrahlinduzierten Grenzflächendurchmischung in Dünnschichtsystemen in Abhängigkeit der elektronischen Energiedeposition durchgeführt. Der entscheidende Vorteil gegenüber Untersuchungen zur Spurbildung im Bulkmaterial, wo Defektausheilung oder Rekristallisation die Analyse erschweren können, liegt darin, dass es sich bei der Durchmischung von Grenzflächen in der Regel um einen irreversiblen Prozess handelt. Da Isolatoren besonders sensitiv auf die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen reagieren, wurden hier überwiegend keramische Dünnschichtsysteme untersucht. Um die Grenzflächendurchmischung in Abhängigkeit der deponierten Energiedichte zu untersuchen, wurden die Schichtsysteme mit Ionen unterschiedlicher Masse und Energie bestrahlt. Rutherford Rückstreu-spektrometrie ermöglichte eine zerstörungsfreie Bestimmung der Konzentrationstiefenprofile und damit die Analyse der Durchmischung. Neben der Untersuchung von Atomtransportprozessen im Bereich elektronischer Energiedeposition eignet sich die Analyse der Grenzflächendurchmischung in Dünnschichtsystemen auch sehr gut zur indirekten Bestimmung von Spurbildungsschwellen, da Defektausheilung und Rekristallisation hier keine Rolle spielen.

## 2 Theoretische Grundlagen und Modelle

### 2.1 Ion–Festkörper–Wechselwirkung

Bestrahlt man einen Festkörper mit Ionen der Energie  $E$ , so führen Ion–Festkörper–Wechselwirkungen zu einem Energieverlust  $\frac{dE}{dx}$  der Ionen. Dabei werden zwei verschiedene, auf Coulomb–Wechselwirkung basierende und in erster Näherung unabhängige, Mechanismen unterschieden. Im Bereich einiger keV/amu dominieren elastische Stöße zwischen dem Ion und den Targetatomen (nuklearer Energieverlust). Überschreitet der Energieübertrag die Gitterbindungsenergie  $E_d$  im binären Stoßprozess, kommt es zu direkten Atomverlagerungen in Form von Ersetzungsstößen oder Leerstellenerzeugung. Ab einer Ionenenergie in der Größe von MeV/amu ist dieser Prozess praktisch vernachlässigbar und Elektronenanregung und Ionisationsprozesse sind die dominierenden Mechanismen. Im Gegensatz zum nuklearen Energieverlust, bei dem diskrete elastische Stoßprozesse stattfinden, geht man beim elektronischen (inelastischen) Energieverlust von einem quasi kontinuierlichen Prozess aus. In Abbildung 2.1 sind beide Mechanismen schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Ion–Festkörper–Wechselwirkung: Darstellung von elektronischem und nuklearem Energieverlust eines Ions.

Der gesamte Energieverlust des Ions setzt sich also aus nuklearem und elektronischem Energieverlust zusammen [Nas96]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}\Big|_n + \frac{dE}{dx}\Big|_e \quad (2.1)$$

Teilt man den Energieverlust durch die atomare Dichte  $N$  des Targetmaterials, so erhält man als weitere gängige Größe den Abbremsquerschnitt:

$$\frac{-dE/dx}{N} = S = S_n + S_e \quad (2.2)$$

Die Dichten der Targets werden der Literatur entnommen und können deshalb von den tatsächlichen Dichten abweichen. In dieser Arbeit werden wenn möglich *dichtefreie* Größen, wie der Abbremsquerschnitt, verwendet. Die dichtefreien Größen beziehen sich auf die atomare Flächenbelegung, wie sie beispielsweise bei der Rutherford Rückstreu-spektrometrie (RBS) bestimmt wird, und nicht auf die geometrische Dichte des Targets. Da RBS eine wesentliche Analyse-methode dieser Arbeit ist, wäre die Verwendung von Größen, die auf der geometrischen Dichte der Targets basieren, somit nur eine unnötige Fehlerquelle.

### 2.1.1 Nuklearer Energieverlust

Bei niedriger Ionenenergie findet elastische Streuung an einem teilweise abgeschirmten Atomkern statt. Geht man von einem Thomas-Fermi-Potential und einem Thomas-Fermi-Abschirmradius aus, folgt, dass in diesem Energiebereich  $S_n \sim E^{1/3}$  ist [Nas96]. Eine korrekte Behandlung des Problems in diesem Energiebereich ist schwierig, da sich das Potential eines teilweise abgeschirmten Atomkerns nicht trivial darstellen lässt.

Genauere Ergebnisse liefern Rechnungen von Ziegler, Biersack und Littmark (ZBL) [Bie80], die auf einem universellen Potential  $V(R)$  nach Molière beruhen:

$$V(R) = \left( \frac{Z_I Z_T e^2}{aR} \right) \Phi(R) \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\Phi(R)$  die Molière'sche Abschirmfunktion,

$$\Phi(R) = 0.35 \exp(-0.3R) + 0.55 \exp(-1.2R) + 0.1 \exp(-6R) \quad (2.4)$$

$a$  der Abschirmradius

$$a = \frac{0.8853 a_0}{\left(Z_I^{1/2} + Z_T^{1/2}\right)^{2/3}} \quad (2.5)$$

$R = r/a$  und  $a_0 = 0.529\text{\AA}$  der Bohr'sche Radius ( $I$ : Ion,  $T$ : Target).

Bei höheren Energien werden die Verhältnisse einfacher, denn dort geht die Streuung immer mehr in elastische Streuung am unabgeschirmten Kern, also Rutherfordstreuung, über. Entsprechend gilt  $S_n \sim E^{-1}$ .

### 2.1.2 Elektronischer Energieverlust

Zwischen den diskreten elastischen Stößen des Ions mit den Targetatomen verliert das Ion kontinuierlich Energie an das Elektronensystem. Schon bei Ionenenergien von etwa 10 keV/amu ist der elektronische Energieverlust bereits in ähnlicher Größenordnung wie der nukleare Energieverlust.

Im Wesentlichen lässt sich der elektronische Energieverlust in zwei Bereiche unterteilen, die von der effektiven Ladung  $Z^*$  des Ions abhängen. Dabei ist nach Bohr (unter der Annahme, dass die Anzahl der Elektronen im Grundzustand  $Z_I$  ist)

$$Z^* = Z_I \cdot \left( \frac{v_I}{v_0 Z_I^{2/3}} \right), \quad (2.6)$$

wobei  $v_I$  die Ionengeschwindigkeit,  $v_0 \approx 2.2 * 10^8$  cm/s die Bohr'sche Geschwindigkeit (des Elektrons im Wasserstoffatom in der innersten Schale) und  $Z_I$  die Kernladungszahl des Ions ist. Eine etwas bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefert folgende Abschätzung [Nas96]:

$$Z^* = Z_I \cdot \left[ 1 - \exp \left( -0.92 \cdot \left( \frac{v_I}{v_0 Z_I^{2/3}} \right) \right) \right] \quad (2.7)$$

Ist die Ionengeschwindigkeit sehr groß gegen die Elektronenorbitalgeschwindigkeit  $v_I \gg v_0 Z_I^{2/3}$ , kann man davon ausgehen, dass das Ion annähernd vollständig ionisiert ist. Die Coulomb–Wechselwirkung zwischen Ion und Targetelektronen lässt sich dann relativ einfach berechnen [Nas96]. Für nicht relativistische Ionen ist der elektronische Abbremsquerschnitt nach Bethe–Bloch [Bie80]:

$$S_{e_H}(E) = \frac{2\pi M_I Z_I^2 Z_T e^4}{m_e E} \ln \frac{4m_e E}{M_I Z_T I_0} = \frac{8\pi Z_I^2 e^4}{I_0 \epsilon_B} \ln \epsilon_B \quad (2.8)$$

Dabei ist

$$\epsilon_B = \frac{2m_e v_I^2}{Z_T I_0}, \quad (2.9)$$

$m_e$  die Elektronenmasse,  $v_I$  die Ionengeschwindigkeit und  $I_0$  das mittlere Anregungspotential, mit  $I_0 = 12 + 7Z_T^{-1}$  [eV], falls  $Z_T < 13$  und  $I_0 = 9.76 + 58.5Z_T^{-1.19}$  [eV], falls  $Z_T \geq 13$ .

Ist die Ionengeschwindigkeit klein gegen die Elektronenorbitalgeschwindigkeit, also  $v_I < v_0 Z_I^{2/3}$ , so ist das Ion nur teilweise ionisiert und die Kernladung des Ions wird teilweise abgeschirmt. Unterschiede bei der Abschätzung des elektronischen Energieverlusts folgen in erster Linie aus der Wahl der Abschirmfunktion und des zwischenatomaren Potentials. Nach Lindhard und Scharff ist der elektronische Abbremsquerschnitt [Nas96]:

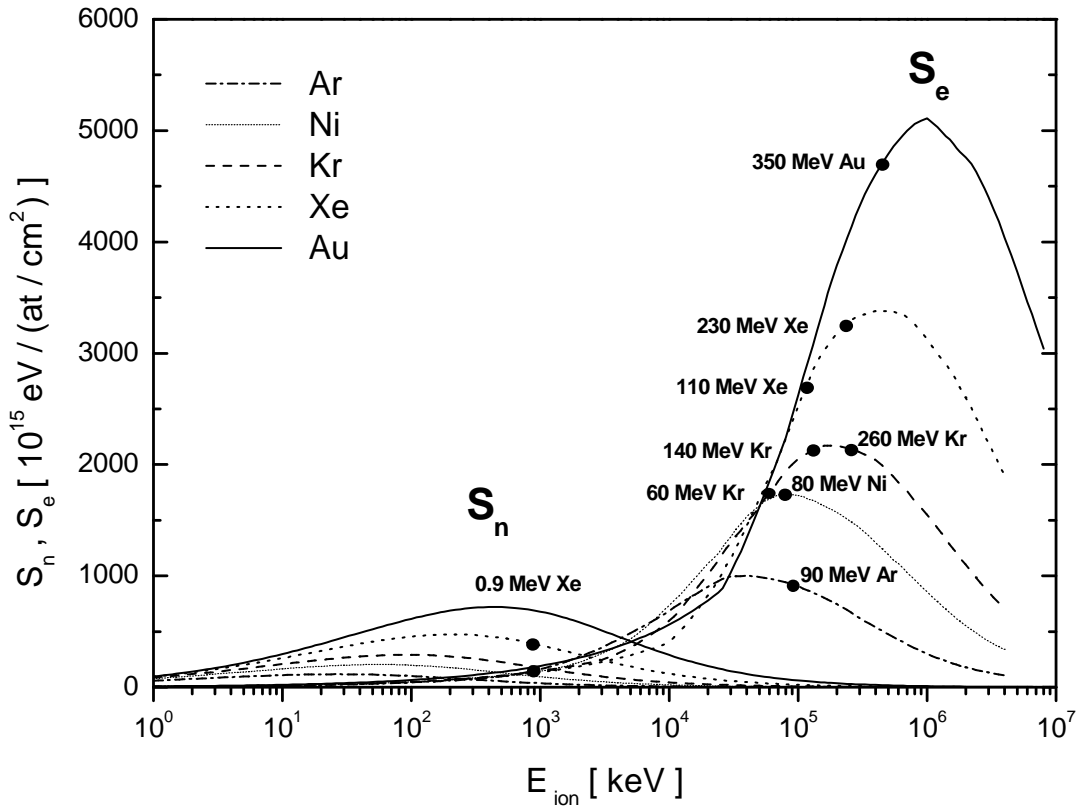
$$S_{e_L}(E) = k_L E^{1/2} = 3.83 \frac{Z_I^{7/6} Z_T}{(Z_I^{2/3} + Z_T^{2/3})^{3/2}} \left( \frac{E}{M_I} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

Bei niedriger Ionenenergie nimmt der elektronische Abbremsquerschnitt proportional zur Ionengeschwindigkeit zu, da die effektive Ladung und damit auch die (abgeschirmte) Coulombkraft mit  $v_I$  wächst. Ist das Ion vollständig ionisiert, ändert sich die Coulombkraft nicht weiter. Allerdings nimmt die Wechselwirkungszeit zwischen Ion und Targetelektronen und damit auch der elektronische Abbremsquerschnitt mit wachsender Ionengeschwindigkeit ab ( $S_e \sim (Z_I^2/v_I^2)$ ). Um den elektronischen Abbremsquerschnitt zwischen den beiden Bereichen abzuschätzen, verwendet Biersack [Bie80] folgende Interpolation:

$$S_e(E) = (S_{e_L}^{-1}(E) + S_{e_{H^*}}^{-1}(E))^{-1} \quad (2.11)$$

$S_{e_{H^*}}$  ist gegenüber  $S_{e_H}$  geringfügig verändert:

$$S_{eH^*}(E) = \frac{8\pi Z_I^2 e^4}{I_0 \epsilon_B} \ln \left( \epsilon_B + 1 + \frac{5}{\epsilon_B} \right) \quad (2.12)$$



**Abbildung 2.2:** Abbremsquerschnitt für Ar-, Ni-, Kr-, Xe- und Au-Ionen in NiO in Abhängigkeit der Ionenenergie

Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme wurde der Energieverlust der Ionen im Festkörper mit Hilfe des Computer-Programms TRIM [Bie80] abgeschätzt. Die Monte Carlo Simulationen von TRIM basieren auf den oben behandelten Modellen. Abbildung 2.2 zeigt als Beispiel den nuklearen und elektronischen Abbremsquerschnitt in NiO in Abhängigkeit der Ionenenergie für verschiedene Ionensorten. Die in den Experimenten verwendeten Energien sind durch Punkte gekennzeichnet und liegen in der Nähe des Maximums und damit im Interpolationsbereich, der mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet ist.

## 2.2 Bildung von Ionenspuren

Bei der Untersuchung von Atomtransportprozessen in dem vom elektronischen Energieverlust dominierten Bereich stellt sich insbesondere die Frage nach dem Energietransfer vom Elektronensystem auf das Gitter. Es gibt verschiedene Modelle zu dieser Fragestellung, die letztendlich versuchen, die Ausbildung von Ionenspuren, so genannten *Tracks*, im Festkörper zu beschreiben. Die Modelle berücksichtigen dabei ganz unterschiedliche Materialeigenschaften des Targets.

Der Begriff *Track* wird in der Literatur leider uneinheitlich verwendet. Einerseits wird damit der Bereich entlang der Ionenbahn bezeichnet, in dem es aufgrund des Energieübertrags auf das Gitter zu Atomverlagerungen kommt. Hier sollte besser von *latenten Tracks* gesprochen werden. Andererseits wird von der Analyseseite oft nur das als Track bezeichnet, was sich mit der entsprechenden Analysemethode als ausgedehnte Spur nachweisen lässt. Da *latente Tracks* durch Ausheil- oder Rekristallisationsprozesse auch wieder verschwinden können, ist die Beobachtung von *stabilen Tracks* naturgemäß abhängig von der Analysemethode und dem untersuchten Material.

### 2.2.1 Coulomb Explosion

Bewegt sich ein schnelles Ion (im Bereich elektronischer Energiedeposition) durch den Festkörper, so werden entlang der Ionenbahn Targetatome ionisiert, die sich dann aufgrund der Coulombkraft abstoßen. Auf diesem Ansatz beruht das Modell der *Coulomb Explosion* (auch *Ionic Spike* Modell genannt) [Fle65], [Fle75]. Damit die Targetionen ihren Platz verlassen, muss die Coulomb-Abstoßung zwischen ihnen stärker sein als die Gitterbindung. Fleischer et al. [Fle75] führen die Bedingung auf elektrostatische und mechanische Materialeigenschaften zurück.

$$n^2 e^2 / \epsilon a_0^4 > E/10 \quad (2.13)$$

( $n$ : mittlere Ionisierung,  $e$ : Elementarladung,  $\epsilon$ : Dielektrizitätskonstante,  $a_0$ : atomarer Abstand,  $E$ : Elastizitätsmodul)

Damit sich tatsächlich ein Track ausbilden kann, dürfen freie Elektronen die Targetionen nicht zu schnell neutralisieren. Die Ionisierungsdauer muss größer sein als die Diffusionszeit der Targetionen ( $\approx 10^{-14}$  s –  $10^{-13}$  s). Diese Bedingung lässt sich

ebenfalls auf die Materialeigenschaften des Targets zurückführen.

$$n_e < \frac{en_a}{\pi a_0 \mu_e k_B T t} \quad (2.14)$$

( $n_e$ : Dichte der freien Elektronen,  $n_a$ : Anzahl der Ionisationen pro Atomlage,  $\mu_e$ : Elektronen-Mobilität,  $k_B$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : Temperatur,  $t$ : Zeit)

Die Trackbildung aufgrund von Coulomb Explosion basiert in erster Linie auf den elektrischen Materialeigenschaften des Targets. Da die Elektronenbeweglichkeit in Metallen deutlich höher ist als die in Halbleitern und insbesondere als die in Isolatoren, lässt sich auch erklären, dass Tracks bisher vor allem in Isolatoren und in einigen Halbleitern beobachtet wurden.

### 2.2.2 Thermal Spike

Einen anderen Ansatz der Track Bildung verfolgt das *Thermal Spike* Modell [Wan94], [Tou96a], [Tou96b], das auf Arbeiten von Seitz und Koehler [Sei56] zurückgeht. Ausgangspunkt ist auch hier, dass das schnelle Ion im Festkörper seine Energie primär an das Elektronensystem abgibt. Die Energiedeposition erfolgt innerhalb von  $t \approx 10^{-15}$  s. In einem zweiten Schritt wird die Energie über Elektron-Phonon Kopplung auf das Gitter übertragen, was zu einer Erhöhung der Gittertemperatur führt. Dabei kann die Schmelztemperatur lokal kurzzeitig überschritten werden.

Betrachtet man das Elektronensystem als quasifreies Elektronengas und das atomare Gitter ebenfalls als kontinuierliches Medium, so lassen sich die beiden Systeme und deren Kopplung durch zwei gekoppelte partielle Differentialgleichungen beschreiben.

$$C_e(T_e) \partial T_e / \partial t = \nabla(K_e(T_e) \nabla T_e) - g(T_e - T_l) + A(r, t) \quad (2.15)$$

$$C_l(T_l) \partial T_l / \partial t = \nabla(K_l(T_l) \nabla T_l) + g(T_e - T_l) \quad (2.16)$$

Dabei ist  $C_e, C_l$ : die spezifische Wärme,  $T_e, T_l$ : die Temperatur,  $K_e, K_l$ : die Wärmeleitfähigkeit des Elektronensystems ( $e$ ) bzw. des Gitters ( $l$ ) und  $g$ : die Elektron-Phonon Kopplungskonstante.  $A(r, t)$  gibt die durch das Ion im Elektronensystem deponierte Energiedichte zum Zeitpunkt  $t$  im Abstand  $r$  von der Ionenbahn an. Es gilt also die Normierungsbedingung:

$$\int \int 2\pi r A(r, t) dr dt = S_e \quad (2.17)$$

In Metallen lassen sich die Größen  $C_e$ ,  $K_e$  und  $A(r, t)$  aus der Theorie des freien Elektronengases herleiten. Auch die thermodynamischen Materialgrößen des Gitters sind meist experimentell bestimmt worden und in entsprechenden Standardwerken tabelliert (z. B. [Wea83]). Die Elektron–Phonon Kopplungskonstante lässt sich ebenfalls abschätzen zu:

$$g = \frac{\pi^4 (k_B n_e v)^2}{18 K_l (T_l)} \quad (2.18)$$

Dabei ist

$$v = \frac{k_B T_D}{(h/2\pi)(6\pi^2 n_l)^{1/3}} \quad (2.19)$$

die Schallgeschwindigkeit im Gitter,  $n_e$  die Elektronendichte und  $n_l$  die atomare Dichte. Das Differentialgleichungssystem lässt sich damit numerisch lösen und man erhält die Temperaturverteilung des Elektronensystems  $T_e(r, t)$  und insbesondere die des Gitters  $T_l(r, t)$ .

Schwieriger sind die Verhältnisse in Halbleitern und Isolatoren. Geht man davon aus, dass sich die angeregten (heißen) Elektronen hier ähnlich verhalten wie in Metallen, so lassen sich die Größen  $C_e$ ,  $K_e$  und  $A(r, t)$  ebenfalls abschätzen. Sind auch die entsprechenden Gitterparameter bekannt, so lässt sich das Differentialgleichungssystem im Prinzip analog lösen. Die Elektron–Phonon Kopplungskonstante ist jedoch nur bis auf einen freien Parameter  $\lambda$  (mittlere Diffusionslänge der deponierten Energie im Elektronensystem) bekannt ( $C_e \approx 1 \text{ J}/(\text{cm}^3\text{K})$ ,  $D_e \approx 2 \text{ cm}^2/\text{s}$ : thermische Diffusivität).

$$g = \frac{D_e C_e}{\lambda^2} \quad (2.20)$$

$\lambda$  lässt sich nur als Fitparameter aus experimentellen Daten, wie dem Ionenspurradius in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlusts, gewinnen. Toulemonde et

al. [Tou96b] vermuten, dass  $\lambda$  mit zunehmender Bandlücke  $E_g$  des Targetmaterials monoton abnimmt.

Das unterschiedliche Verhalten von Metallen und Isolatoren ist auch mit dem Thermal Spike Modell verständlich. Kann die Energie der "heißen" Elektronen nahe der Ionenbahn in Metallen schnell über freie Elektronen am Rand der angeregten Zone dissipieren, so gibt es in Isolatoren keine freien Elektronen außerhalb der angeregten Zone. Die Energie kann also nur über die Anregung von Valenzelektronen ins Leitungsband abgegeben werden. Damit sollte  $\lambda$  tatsächlich mit wachsender Bandlücke  $E_g$  kleiner werden, was schließlich zu höheren Gittertemperaturen nahe der Ionenbahn führt.

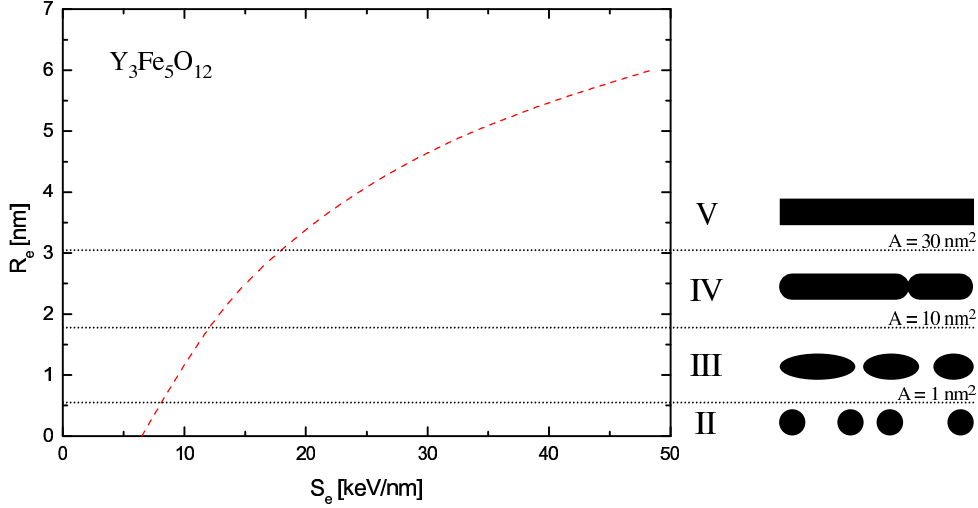
Sowohl mit der Coulomb Explosion als auch mit dem Thermal Spike Modell lässt sich das unterschiedliche Verhalten von Metallen und Isolatoren also erklären. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings in den Zeitskalen der Prozesse. Spielt sich die Coulomb Explosion innerhalb von etwa  $10^{-13}$  s ab, ist die Thermalisierung des Gitters erst nach etwa  $10^{-11}$  s abgeschlossen.

Sehr hohe Abkühlraten von  $10^{13} - 10^{14}$  K/s führen dazu, dass das Material in der kurzen Zeit oft nicht rekristalisieren kann. Die zurückbleibenden amorphen Tracks lassen sich beispielsweise durch (hochauflösende) Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) nachweisen [Bur90], [Stu97].

Untersuchungen zur Defektbildung entlang der Ionenbahn wurden an  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) mittels Transmissions Mössbauer Spektrometrie und TEM [Stu91] sowie Rutherford Rückstreuung in Channelinggeometrie [Mef93] durchgeführt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich bei kleinerem  $S_e$  zunächst kugelförmige amorphe Gebiete entlang der Ionenbahn bilden, die mit steigendem  $S_e$  über Ellipsoide schließlich zu kontinuierlichen zylindrischen amorphen Spuren anwachsen.

Abbildung 2.3 zeigt die Spurmorphologie in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlusts. Es fällt auf, dass die Trackbildung erst oberhalb einer Schwelle  $S_{et}$  einsetzt. Nach dem Thermal Spike Modell ist die Spurbildung erst möglich, wenn die Gittertemperatur entlang der Ionenbahn die Schmelztemperatur  $T_m$  des Materials übersteigt. Demnach handelt es sich bei den Spuren um Zonen, in denen die Schmelztemperatur überschritten wurde. Die hohen Abkühlraten verhindern oft eine Rekristallisation, so dass amorphe Bereiche, wie in Abbildung 2.3 angedeutet, zurückbleiben. Eine Vielzahl von Experimenten hat gezeigt, dass diese Schwelle materialabhängig ist, wobei die Schwellen für Isolatoren in der Regel deutlich niedriger

liegen als die für Metalle, wobei in Metallen bisher meist nur Defektbildung und keine amorphen Spuren beobachtet wurden.



**Abbildung 2.3:** Spurbildungsmorphologie nach [Mef93]. Dabei ergibt sich der effektive Trackradius  $R_e$  aus dem Wirkungsquerschnitt der Defektbildung  $A = \pi R_e^2$

An das Thermal Spike Modell knüpft Szenes's semi-empirisches Modell an [Sze96], in dem er eine Abschätzung für die Trackradien  $R_0$  und die Schwellen  $S_{et}$  der Trackbildung in Isolatoren gibt. Dabei gehen zwei wesentliche Annahmen in das Modell ein.

1. Die Temperaturerhöhung des Gitters  $\Delta T(r, t)$  ist gaussverteilt.

$$\Delta T(r, t) = \frac{\tilde{g}S_e}{\pi c a^2(T, t)} \exp\left(\frac{-r^2}{a^2(T, t)}\right) \quad (2.21)$$

Dabei entspricht  $\tilde{g}$  dem Bruchteil des elektronischen Energieverlusts, der auf das Gitter übertragen wird,  $c$  der spezifischen Wärme und  $a^2(T, t)$  der doppelten Varianz der Gauss-Verteilung.

2. Der Trackradius  $R_0$  entspricht dem maximalen Radius  $r_m$ , an dem die Schmelztemperatur  $T_m$  noch überschritten wurde.

Sind zum Zeitpunkt  $t = 0$ :  $T(0, 0) = T_{max}$  und die Breite der Gauss-Verteilung  $a(0)$ , erhält man nach kurzer Rechnung näherungsweise folgende Abschätzung der Trackradien (der Einfluss der Schmelzwärme wird vernachlässigt, siehe [Sze02a], [Sze02b]):

$$R_0^2 = a^2(0) \ln \frac{S_e}{S_{et}} \quad 2.7 \geq S_e/S_{et} \geq 1 \quad (2.22)$$

$$R_0^2 = \frac{a^2(0)}{2.7} \frac{S_e}{S_{et}} \quad S_e/S_{et} \geq 2.7 \quad (2.23)$$

Auch für die Schwelle  $S_{et}$  ergibt sich eine verblüffend einfache Abschätzung:

$$S_{et} = \pi a^2(0) c T_0 / \tilde{g} \quad (2.24)$$

Nach dem Modell von Szenes sind der Trackradius  $R_0$  und die Trackbildungsschwelle  $S_{et}$  damit nur noch abhängig von der Schmelztemperatur  $T_m$  ( $T_0 = T_m - T_{irr}$ ,  $T_{irr}$ : Bestrahlungstemperatur) und der Wärmekapazität  $c$  des Targets.  $a(0) \approx 4.5$  nm lässt sich als Fitparameter (nach Gleichung 2.22) aus experimentellen Daten gewinnen. Er scheint für alle Isolatoren annähernd konstant zu sein und nicht von der Ionen­geschwindigkeit abzuhängen. Auch  $\tilde{g}$  lässt sich aus experimentellen Daten ableiten. Dabei ergibt sich zwar für alle untersuchten Isolatoren etwa derselbe Wert für  $\tilde{g}$ , allerdings variiert der Wert mit der Ionengeschwindigkeit im Bereich  $0.17 < \tilde{g} < 0.5$  [Sze00]. Dies wird auf den so genannten *Geschwindigkeitseffekt* (siehe Abschnitt 2.2.3) zurückgeführt.

Im Gegensatz zum Thermal Spike Modell nach Wang, Toulemonde et al. geht Szenes nur von einem geringen Einfluss der Bandlücke  $E_g$  auf die Trackbildung aus.

### 2.2.3 Geschwindigkeitseffekt

Zur Untersuchung ionenstrahl-induzierter Effekte im Festkörper wird in der Regel die deponierte Energiedichte durch das Ion variiert. Dabei lässt sich der gleiche elektronische Abbremsquerschnitt  $S_e$  erreichen, indem man entweder unterschiedliche Ionen mit unterschiedlicher Energie oder auch gleiche Ionen mit unterschiedlicher Energie verwendet. Dies würde den Schnittpunkten einer Horizontalen mit den Energieverlustkurven in Abbildung 2.2 entsprechen. Trotz gleicher deponierter Energiedichte

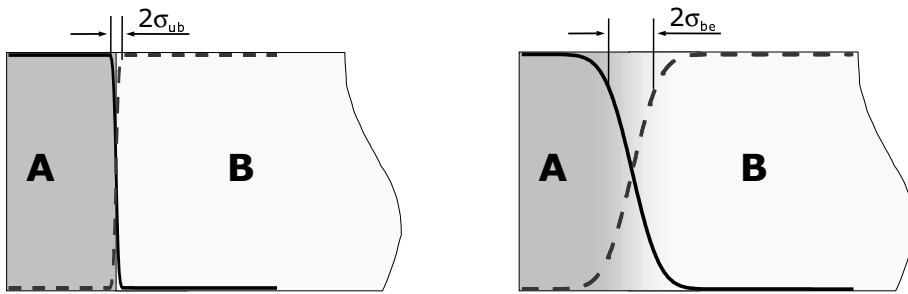
wurden in verschiedenen Experimenten deutlich unterschiedliche Ergebnisse beobachtet. Dies wird auf den so genannten *Geschwindigkeitseffekt* zurückgeführt. Durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen kommt es zur Anregung von Elektronen im Festkörper. Die dabei erzeugten  $\delta$ -Elektronen bewegen sich aufgrund ihrer kinetischen Energie von der Ionenbahn weg, wobei die maximale Reichweite der  $\delta$ -Elektronen mit der Ionengeschwindigkeit wächst. Das hat wiederum Einfluss auf die Energiedichteverteilung  $A(r, t)$ , die das Ion im Elektronensystem erzeugt [Wal86]. Bei geringer Ionengeschwindigkeit ist die Energiedichte nahe der Ionenbahn damit höher. Entsprechend ist auch der Anteil der elektronischen Energiedichte  $\tilde{g}S_e$ , der in einem bestimmten Volumen nahe der Ionenbahn auf das Gitter übertragen wird, bei kleiner Ionengeschwindigkeit größer. Szenes [Sze00] gibt hierfür einen Bereich von  $0.17 < \tilde{g} < 0.5$  an. Allgemein lässt sich sagen, dass Effekte wie Defektbildung und Trackbildung bei geringerer Ionengeschwindigkeit früher einsetzen und stärker ausgeprägt sind als bei hoher Ionengeschwindigkeit [Tou94], [Wan94], [Wan96], [Sze97], [Sze02a], was unmittelbar auf die Energiedichteverteilung zurückzuführen ist. Zwar ist der Effekt qualitativ gut bekannt, eine Quantifizierung ist jedoch schwierig, da der Geschwindigkeitseffekt meist nicht in Reinform vorliegt. Will man den Geschwindigkeitseffekt ohne Variation von  $S_e$  untersuchen, so kann man bei einer festen Ionensorte jeweils nur eine Ionengeschwindigkeit oberhalb und unterhalb des maximalen elektronischen Energieverlusts wählen (siehe Abbildung 2.2), wobei sich hier bereits die mittleren Ladungszustände der Ionen unterscheiden. Die Ionengeschwindigkeit lässt sich zwar auch variieren, indem man andere Ionensorten oder andere Abbremsquerschnitte  $S_e$  verwendet, allerdings ist es dann noch schwieriger zu beurteilen, inwieweit einer der Parameter den beobachteten Effekt verursacht.

### 2.3 Grenzflächendurchmischung

In den letzten Jahren wurden viele Experimente zur Trackbildung in Bulkmaterialien durchgeführt. Dabei wurde primär untersucht, unter welchen Bestrahlungsbedingungen Defektbildung oder die Ausbildung von amorphen Spuren in einer kristallinen Matrix stattfinden. Prinzipiell ist es jedoch auch möglich, dass Veränderungen im Bulk von reversibler Natur sind. Ausheilung von Defekten und Rekristallisation kann also die Beobachtung der hohen Anregung des Festkörpers entlang der Ionenbahn und damit die Untersuchung strahleninduzierter Effekte erschweren. Transportprozesse sind nur in eingeschränktem Maße beobachtbar, falls sie nicht durch (Isotopen–)

Marker oder Traceratome sichtbar gemacht werden.

Einen anderen Zugang zu diesen Fragestellungen bietet die Untersuchung von Doppelschichtsystemen. Ionenstrahl-induzierte Transportprozesse lassen sich durch Mischprozesse an der Grenzfläche des Schichtsystems nachweisen. Dabei handelt es sich in der Regel, insbesondere bei auch thermisch mischbaren Systemen, um einen irreversiblen Prozess. Die Grenzflächendurchmischung hängt allerdings von der Kombination der Schichten ab. Um den Einfluss des einzelnen Materials auf den Mischprozess zu untersuchen, ist es daher sinnvoll, die Schichtsystemkombinationen zu variieren.



**Abbildung 2.4:** links: unbestrahltes Doppelschichtsystem mit scharfer Grenzfläche; rechts: bestrahltes Doppelschichtsystem mit diffuser Grenzfläche. Das Konzentrationsprofil lässt sich durch eine Gauss'sche Fehlerfunktion beschreiben, wobei  $\sigma_{ub}$  bzw.  $\sigma_{be}$  die jeweilige Standardabweichung angibt.

In dieser Arbeit wurden primär Doppelschichtsysteme untersucht. Die Grenzflächendurchmischung lässt sich an der Änderung des Konzentrationsprofils der bestrahlten Probe im Vergleich zur unbestrahlten Probe beobachten. In Abbildung 2.4 ist dies schematisch dargestellt. Mathematisch ist das Konzentrationsprofil der Deckschicht A meist durch eine Gauss'sche Fehlerfunktion (2.25) beschreibbar [Cra76]:

$$C(x) = \frac{C_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) \right] \quad (2.25)$$

Dabei ist  $C_0$  die als konstant betrachtete Konzentration an der Oberfläche von A. Die Annahme eines unendlichen Reservoirs ist jedoch nur bei hinreichender Schichtdicke von A möglich.  $\mu$  gibt die Lage der Grenzschicht an und  $\sigma^2$  ist die Varianz der Fehlerfunktion (siehe auch Abbildung 2.4).

Die Differenz der Varianzen der bestrahlten und der unbestrahlten Probe  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$  ist ein Maß für die Grenzflächendurchmischung. Entsprechend lässt

sich auch eine Mischrate definieren:

$$k = \frac{d(\Delta\sigma^2)}{d\Phi} \quad (2.26)$$

Nach Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit scheint die Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2$  linear von der Ionenfluenz  $\Phi$  abzuhängen, womit sich eine noch einfachere Darstellung der Mischrate ergibt:  $k = \Delta\sigma^2/\Phi$ .

Geht man davon aus, dass der Änderung des Konzentrationsprofils ein Diffusionsprozess zu Grunde liegt, so wird die Varianz des Profils durch die effektive Diffusionskonstante  $D$  und die effektive Diffusionszeit  $t$  bestimmt:

$$\Delta\sigma^2 = 2Dt \quad (2.27)$$

Als Diffusionszeit  $t$  kann das Zeitintervall von der ioneninduzierten Anregung des Gitters bis zur Gitterrelaxation betrachtet werden. Nach dem Thermal Spike Modell ist die Gitterrelaxation typischerweise nach einigen 10 ps abgeschlossen. Entsprechend ist  $D$  der Mittelwert der orts- und zeitabhängigen Diffusionskonstanten  $D(r, t)$ , wobei über die Querschnittsfläche der angeregten Spur im Gitter gemittelt wird. Geht man davon aus, dass die gesamte Grenzflächendurchmischung auf einer unabhängigen Überlagerung einzelner Mischprozesse in einzelnen Ionenspuren basiert, so gibt die Mischrate  $k$  gerade die Grenzflächendurchmischung eines einzelnen Ions an. Berücksichtigt man die Querschnittsfläche  $\pi r^2$  der Ionenspur, in der sich der Mischprozess abspielt, so ergibt sich unter der Annahme eines Diffusionsprozesses (mit Gleichung 2.27) folgender Zusammenhang:

$$k/(\pi r^2) = 2Dt \quad (2.28)$$

Ist die Querschnittsfläche  $\pi r^2$  und die Diffusionszeit  $t$  hinreichend genau bekannt, lässt sich somit eine mittlere Diffusionskonstante für den Mischprozess abschätzen.

### 2.3.1 Grenzflächendurchmischung im Bereich nuklearen Energieverlusts

Im Energiebereich, in dem die nukleare Energiedeposition dominiert ( $\sim \text{keV}/\text{amu}$ ), ist ionenstrahlinduzierte Grenzflächendurchmischung in den letzten 20 Jahren ausführlich untersucht worden [Pai85], [Che90], [Nas94], [Bol94].

Im **ballistischen Modell** tragen nur elastische Zweiteilchenstöße zur Grenzflächendurchmischung bei. Dabei werden sowohl Stöße zwischen Ion und Targetatomen, aber auch die deutlich zahlreicheren Folgestöße zwischen den Targetatomen berücksichtigt, die schließlich zu einer Kollisionskaskade führen. Ist der Energieübertrag dabei größer als  $2E_d$  ( $E_d$  ist die Gitterverlagerungsenergie, die zur Erzeugung eines stabilen Frenckel–Paares notwendig ist), so kann durch den Stoß eine Fehlstelle im Gitter erzeugt werden. Ist die Energie größer als  $E_d$ , so sind zumindest Ersetzungsstöße möglich. Der so genannte Schadensenergiequerschnitt ist (nach Bolse [Bol94]) demnach

$$F_D = E_d (2n_v + n_d), \quad (2.29)$$

wobei  $n_v$  die Anzahl der Fehlstellen und  $n_d$  die Anzahl der Ersetzungsstöße pro atomare Flächenbelegung ist. Eine Abschätzung der Mischrate  $k$  aufgrund des ballistischen Modells ist von Sigmund und Gras–Marti [Sig81] vorgenommen worden. In dichte-freien Einheiten ergibt sich daraus:

$$k_b = 0.2 \xi \left[ \frac{(R_d N)^2}{E_d} \right] F_D \quad (2.30)$$

$N$  ist die atomare Dichte des Targets,  $R_d \approx 1 \text{ nm}$  ist der minimale Abstand für ein stabiles Frenckel–Paar. Da die meisten Stöße zwischen den Targetatomen stattfinden, ist

$$\xi = \sqrt{\frac{4M_1M_2}{M_1 + M_2}} \approx 1 \quad (2.31)$$

Für kleine Targetkernladungszahlen  $Z_T < 20$  liefert das **ballistische Modell** unabhängig von der Ionenmasse recht gute Vorhersagen. An dieser Stelle sei aber be-

merkt, dass  $E_d$  oft nicht gut bekannt ist, weshalb meist ein Wertebereich ( $10 \text{ eV} < E_d < 50 \text{ eV}$ ) angenommen wird.

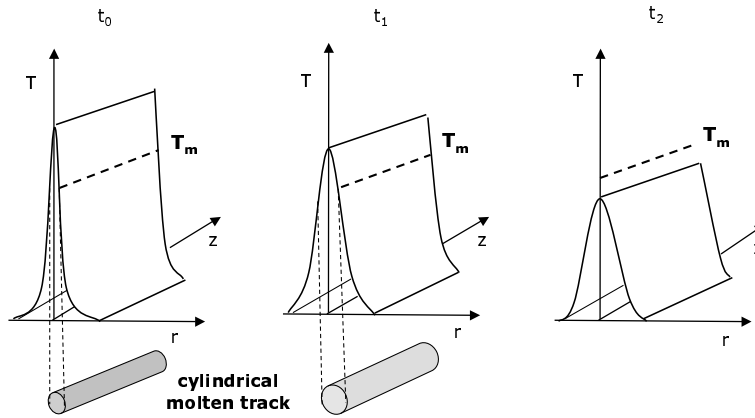
Für Targets mit  $Z_T > 20$  weichen die experimentellen Ergebnisse jedoch teilweise recht deutlich von den theoretischen Vorhersagen des ballistischen Modells ab. Zwei weitere Modelle, die im selben Energiebereich entwickelt wurden, seien deshalb hier noch kurz vorgestellt.

Der entscheidende Unterschied zwischen dem so genannten **Thermal Spike Modell** und dem ballistischen Modell ist, dass in Targets mit  $Z_T > 20$  die ionenstrahlinduzierten Kollisionskaskaden raumfüllend werden können. Von **Local Thermal Spikes** spricht man, wenn am Ende der Kaskade raumfüllende, lokal getrennte Stoßkaskaden entstehen. Dies ist möglich, sobald der Energieübertrag an die Rückstoßatome unter eine spikeauslösende Schwelle ( $E_c \sim Z_T^{2.23}$ , [Che90]) fällt. In den Local Thermal Spikes wird das Material so heiß, dass man auch von kurzzeitigem Aufschmelzen des Materials sprechen kann. Entsprechend sind dort chemisch getriebene Diffusionsprozesse möglich, die bei hoher chemischer Affinität zwischen den Schichten, im Vergleich zum ballistischen Mischen, zu deutlich höheren Mischraten führen.

$$k_{ls} = \lambda_1 N^2 \left[ \frac{F_D Z_T^x}{N^y \Delta H_{coh}^z} \right] \left( 1 + \lambda_2 \frac{\Delta H_{mix}}{\Delta H_{coh}} \right) \quad (2.32)$$

( $\Delta H_{mix}$ : Mischenthalpie,  $H_{coh}$ : durchschnittliche Bindungsenergie der Schichtmaterialien,  $N$ : atomare Dichte,  $\lambda_1, \lambda_2$ : materialunabhängige Fitparameter,  $x = 1.5, y = 4/3, z = 5/3$ : für sphärische Local Thermal Spikes,  $x = 1.77, y = 2/3, z = 2$ : für zylindrische Local Thermal Spikes, [Bor91])

Bei sehr schweren Ionen kommt es nach dem **Global Thermal Spike Modell** zum Überlappen der dichten Stoßkaskaden, so dass es sich schließlich um einen durchgehenden, annähernd zylindrischen Spike entlang der Ionenbahn handelt. Johnson et al. [Joh85] haben basierend auf dem Thermal Spike Modell von Vineyard [Vin76] für diesen Fall die resultierende Mischrate abgeschätzt. Grundannahme der Herleitung ist, dass die Energiedeposition des Ions instantan in einem sehr kleinen Gebiet entlang der Ionenbahn erfolgt, was zu einer lokalen Temperaturerhöhung führt (siehe Abbildung 2.5), die zum Zeitpunkt  $t = 0$  radial zur Ionenbahn exponentiell abfällt.



**Abbildung 2.5:** Schemazeichnung der zeitlichen Entwicklung des Temperaturprofils in einem Thermal Spike. Überschreitet die Gittertemperatur die Schmelztemperatur  $T_m$ , so kann das Material in diesem Bereich aufschmelzen.

Bei einer arrheniusartigen atomaren Versetzungsrate ( $A \exp(-Q/k_B T)$ ) ergibt sich bei Zylindergeometrie des Thermal Spikes durch Integration die absolute Anzahl der atomaren Verlagerungen in einem Spike:

$$\tilde{\eta} = \frac{A F_D^2 N^2 k_B^2}{8 \pi K C Q^2} \quad (2.33)$$

Dabei geht man davon aus, dass die thermische Leitfähigkeit  $K$  und die Wärmekapazität  $C$  bei hohen Temperaturen unabhängig von der Temperatur sind. Ähnlich der Mischrate  $k_{ls}$  im Local Thermal Spike hängt die Mischrate  $k_{gs}$  im Global Thermal Spike von der Mischenthalpie  $\Delta H_{mix}$  und der durchschnittlichen Bindungsenergie der Schichtmaterialien  $H_{coh}$  ab, womit chemisch getriebene Diffusionsprozesse die Grenzflächendurchmischung im Vergleich zur ballistischen Grenzflächendurchmischung deutlich erhöhen können.

$$k_{gs} = \mu_1 \left[ \frac{F_D^2 N^{7/3}}{\Delta H_{coh}^2} \right] \left( 1 + \mu_2 \frac{\Delta H_{mix}}{\Delta H_{coh}} \right) \quad (2.34)$$

Auffallend ist jedoch, dass im Global Thermal Spike die Mischrate mit dem Quadrat des Schadensenergiequerschnitts  $F_D^2$  skaliert. Im Energiebereich, in dem die nukleare

Energiedeposition dominiert, ließ sich dieser funktionale Zusammenhang jedoch in der Regel nicht nachweisen [Bol94].

### 2.3.2 Grenzflächendurchmischung im Bereich elektronischen Energieverlusts

Im Bereich elektronischen Energieverlusts gibt es bisher nur wenige Ansätze, um die Grenzflächendurchmischung theoretisch vorherzusagen. Zu Beginn von Kapitel 2.3 wurde die Mischrate unabhängig von der Art der Energiedeposition des Ions definiert. Nach Gleichung 2.28 lässt sich die Mischrate durch  $k = 2Dt\pi r^2$  angeben. Szenes [Sze02c] baut auf dieser Gleichung auf, wobei er statt einem festen Ionenspurradius  $r$  die zeitliche Entwicklung von  $r$  berücksichtigt, was zu folgendem Ansatz führt:

$$k = 2D\pi \int_0^t r^2(\tilde{t}) d\tilde{t} \quad (2.35)$$

Der Spurradius ist gegeben durch:

$$r^2(t) = a^2(t) \ln \left[ \frac{\tilde{g}S_e}{\pi c T_0 a^2(t)} \right] \quad (2.36)$$

Dabei ist  $\tilde{g}$  der Bruchteil des elektronischen Energieverlusts, der auf das Gitter übertragen wird,  $c$  die spezifische Wärme und  $T_0$  die Differenz von Schmelztemperatur zur Bestrahlungstemperatur (siehe dazu auch 2.2.2).

$$a^2(t) = a^2(0) + 4D_T t \quad (2.37)$$

ist proportional zur Varianz der Temperaturverteilung im Spike zum Zeitpunkt  $t$ , wobei  $D_T$  die thermische Diffusivität im Material ist. Mit Hilfe der Spurbildungsschwelle aus Gleichung 2.24 erhält Szenes die folgende Abschätzung der Mischrate:

$$k = \pi a^4(0) \frac{D}{8D_T} \left[ \left( \frac{S_e}{S_{et}} \right)^2 - \ln \left( \frac{S_e}{S_{et}} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.38)$$

---

Zur Berechnung der Mischrate werden hier die Parameter der Schicht mit der höheren Spurbildungsschwelle verwendet. Allerdings ist die Diffusionskonstante  $D$  im relevanten Temperaturbereich in der Regel nicht bekannt. Auch für die thermische Diffusivität gibt es nur grobe Abschätzungen [Sze02], was eine theoretische Vorhersage der Mischrate mit Gleichung 2.38 meist nicht möglich macht. Allerdings liefert Szenes einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Mischrate  $k$  und dem elektronischen Energieverlust  $S_e$ , der sich experimentell überprüfen lässt.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Probenpräparation

System	Schichtdicke Toplayer [at/nm <sup>2</sup> ]	Schichtdicke Toplayer [nm]
NiO / SiO <sub>2</sub> / Si-Wafer	8000 – 16000	75 – 150
ZnO / SiO <sub>2</sub> / Si-Wafer	6000 – 7500	70 – 90
Cu <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub> / Si-Wafer	10000, 17000 – 24000	130, 220 – 320
CuO / SiO <sub>2</sub> / Si-Wafer	13000 – 15000	130 – 150
NiO / Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Si-Wafer	9000 – 12000	85 – 110
NiO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> / Si-Wafer	7700 – 12000	70 – 110
NiO / Si-Wafer	7700 – 11000	70 – 100
Ni <sub>3</sub> N / Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Si-Wafer	8500 – 12000	90 – 125
Ni <sub>3</sub> N / SiO <sub>2</sub> / Si-Wafer	8000 – 9500	85 – 100
Ni <sub>3</sub> N / SiC	6000 – 7500	60 – 80
Ni <sub>3</sub> N / Si-Wafer	6500 – 8000	65 – 85
Ni / SiO <sub>2</sub> / Si-Wafer	9000, 22000	100, 240
Cu / SiO <sub>2</sub> / Si-Wafer	4200 – 6800	50 – 80

**Tabelle 3.1:** Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtsysteme. Die Schichtdicke des Toplayers entspricht der Lage der untersuchten Grenzfläche. Bei der Umrechnung der Schichtdicke in nm wurden die Werte gerundet.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung verschiedener Dünnschichtsysteme auf ionenstrahlinduzierte Grenzflächendurchmischung. Betrachtet wird die Grenzfläche zwischen der Deckschicht und der darunter liegenden Schicht. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht über die verwendeten Systeme gegeben, wobei die Dicke der Deckschicht der Lage der untersuchten Grenzfläche entspricht. Die meisten Schichten wurden auf  $525 \pm 15 \mu\text{m}$  dicke (thermisch oxidierte) Si-Wafer mit [100]-Orientierung deponiert, wobei das Si mit  $10^{19}$  Bor/cm<sup>3</sup> dotiert war. Ein Teil der Wafer wurde 3 Stunden bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  oxidiert (weitere 2 Stunden wurden für den Aufheiz- und Abkühlprozess benötigt). Ellipsometriemessungen im Anschluss ergaben eine SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von etwa 230 nm. Weitere Substrate waren CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichten (chemical vapor deposition) sowie SiC-Einkristalle. Die Deckschichten wurden in

RF-Magnetron-Sputter-Anlagen hergestellt, wobei die oxidischen und nitridischen Schichten reaktiv gesputtert wurden. Zur Herstellung von NiO wurde beispielsweise ein Ar-Fluss von 100 sccm und ein O<sub>2</sub>-Fluss von 2.5 sccm bei einem Kammerdruck  $< 2 \cdot 10^{-3}$  mbar verwendet. Bei einer Spannung von knapp 60 V und einer Sputterleistung von 200 W betrug die Schichtdicke nach 30 min etwa 100 nm. Die metallischen Schichten sowie ZnO wurden ohne Reaktivgas gesputtert. Im Fall von ZnO wurde ein oxidisches Target verwendet, das mit 1% B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dotiert war.

Die meisten Proben wurden am Institut für Physikalische Elektronik (IPE) der Universität Stuttgart hergestellt. Die Ni<sub>3</sub>N-Schichten produzierte das II. Physikalische Institut der Universität Göttingen und die Universität Utrecht stellte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichten zur Verfügung. Da inzwischen auch am Institut für Strahlenphysik (IFS) eine Schichtdepositionsanlage zur Verfügung steht, war es möglich, auch dort erste Schichten (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-Wafer) herzustellen.

## 3.2 Experimenteller Aufbau und Bestrahlung

Alle Proben wurden im Ionenstrahlabor (ISL) [ISL] des Hahn-Meitner Instituts in Berlin mit schnellen schweren Ionen (Ar, Kr, Xe, Au) bestrahlt. Das ISL verfügt über ein Zyklotron, mit dem die vorbeschleunigten Ionen um einen festen Faktor 17 weiterbeschleunigt werden, so dass Endenergien bis zu 3–4 MeV/amu erreicht werden können. Als Vorbeschleuniger dient wahlweise ein 5 MV-Van de Graaf oder ein (Radio-Frequency-Quadrupole) RFQ-Linearbeschleuniger (90–360 keV/amu). Beide Vorbeschleuniger sind mit einer ECR-Quelle ausgestattet.

Die Ionenenergie wurden so gewählt, dass der elektronische Energieverlust  $S_e$  an der Grenzfläche des jeweiligen Schichtsystems etwa im Maximum liegt, was einer Energie von etwa 1–2 MeV/amu entspricht. Die Reichweite der Ionen beträgt einige 10  $\mu\text{m}$ , womit die Ionenenergie an der Grenzfläche, die typischerweise in ca. 100 nm Tiefe liegt, praktisch der Einschussenergie entspricht. Der nukleare Energieverlust  $S_n$  an der Grenzfläche trägt dabei weniger als 1% zum gesamten Energieverlust bei. Anhang A und B geben einen Überblick über die untersuchten Schichtpakete und die verwendeten Bestrahlungsparameter.

Der Bestrahlungsbereich wurde durch Blenden auf eine quadratische Fläche von 1 cm<sup>2</sup> begrenzt. Um eine homogene Bestrahlung der Proben zu gewährleisten, wurde der Ionenstrahl in x- und y-Richtung über die Proben gewedelt, so dass er dabei möglichst vollständig auf die Blenden abgelenkt wird. Andernfalls müsste,

ausgehend von einem Gauss'schen Strahlprofil, mit einer stärkeren Bestrahlung am Rand des Bestrahlungsbereichs gerechnet werden. Der Strahl wird dazu zunächst auf ca. 3 mm Durchmesser fokussiert, was sich über seinen Leuchtfleck auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristall überprüfen lässt, und anschließend über die Proben gewedelt ( $f_x \approx 760$  Hz,  $f_y \approx 180$  Hz). Wichtig ist, dass die Wedel-Frequenzen nicht in einem rationalen Verhältnis zueinander stehen, da sonst Lissajou-Figuren bei der Bestrahlung entstehen und die Fläche inhomogen bestrahlt wird. Auch dies lässt sich mit Hilfe des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalls prüfen. Zur tatsächlichen Größenbestimmung des bestrahlten Bereichs bestrahlt man kurzzeitig ein Fotopapier, das durch die Bestrahlung eine Farbänderung erfährt, über die sich die Fläche bestimmen lässt. Allerdings ist die bestrahlte Fläche meist nicht scharf begrenzt, was die Flächenbestimmung auf eine Genauigkeit von etwa 15% beschränkt. Um die Bestrahlungsfluenz  $\Phi$  zu ermitteln, werden vor jeder Einzelbestrahlung der Blendenstrom und der Strom auf dem unmittelbar vor den Probenhalter positionierten Faraday-Cup gemessen. Da der Cupstrom dem Targetstrom während der Bestrahlung entspricht, lässt sich die Bestrahlungsfluenz so indirekt über die Blenden bestimmen. Regelmäßige Kalibriermessungen sollen den Fehler der Fluenzbestimmung, der sich durch Strahlschwankungen ergeben kann, reduzieren.

Eine wabenähnliche Anordnung von 6 Kupferblöcken, die sich in der Bestrahlungskammer sowohl in der Höhe als auch im Winkel verfahren lässt, ermöglicht die genaue Positionierung einer Vielzahl von Proben, ohne dabei das Vakuum von  $p \approx 10^{-6}$  mbar brechen zu müssen. Die Proben werden zur Bestrahlung mit Leitsilber auf die Kupferblöcke geklebt, die in thermischem Kontakt zu einem Stickstoffbad stehen. Während der gesamten Bestrahlung wird die Temperatur des Probenhalters damit unter  $T \approx 80$  K gehalten, was mit Hilfe eines NiCr-Konstantans ständig überprüft wird. Dies ist auch der Grund dafür, dass eine direkte Strommessung zur Fluenzbestimmung über den Probenhalter selbst nicht möglich ist. Durch die Kühlung der Proben soll erreicht werden, dass etwaige Veränderungen der Proben sicher auf den lokalen Ionenbeschuss und nicht auf eine globale Erwärmung der Probe zurückzuführen ist. Die thermische Diffusion von Defekten sollte demnach keine Rolle spielen. Außerdem sollte das Ausheilen bestrahlungsbedingter Defekte bei Stickstofftemperatur deutlich reduziert sein.

Die Hauptfragestellung dieser Arbeit bezieht sich auf die Untersuchung atomarer Transportprozesse an der Grenzfläche von Schichtsystemen aufgrund elektronischer Energiedeposition durch die Bestrahlung mit schnellen, schweren Ionen. Eine Variation der deponierten elektronischen Energiedichte lässt sich durch die Wahl verschiedener Ionensorten und deren Energie erzielen. Um einen signifikanten Mischeffekt an der Probengrenzfläche zu erzielen, ist ein Großteil der Proben typischerweise mit Fluenzen von  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  bis  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt worden. Dabei war der Ionenfluss im Bereich von  $10^{10} - 10^{11} \text{ Ionen}/(\text{cm}^2\text{s})$ . Um den Einfluss des Ionenflusses auf den Mischprozess zu überprüfen, wurde am Beispiel von NiO/SiO<sub>2</sub> eine Bestrahlungsreihe mit  $2.3 \cdot 10^{11} \text{ Ionen}/(\text{cm}^2\text{s})$ ,  $5 \cdot 10^{10} \text{ Ionen}/(\text{cm}^2\text{s})$  und  $1 \cdot 10^{10} \text{ Ionen}/(\text{cm}^2\text{s})$  durchgeführt.

Außer Hochfluenzbestrahlungen, die durch eine vielfache Überlagerung von Einzelionenprozessen zu einem globalen Mischeffekt an der Grenzfläche führen, wurde an der GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung) NiO/SiO<sub>2</sub> mit  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  2.4 GeV Bi bei Raumtemperatur bestrahlt. Bei so geringen Fluenzen kann man davon ausgehen, dass die Ioneneinschläge noch räumlich voneinander getrennt stattfinden.

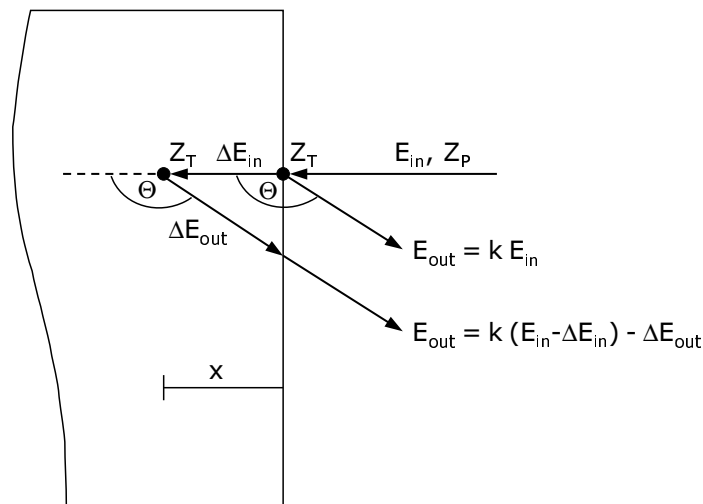
Da in vielen der hier betrachteten Schichtsysteme NiO eine der beiden Schichten bildet, ist die Trackbildung für dieses System gesondert untersucht worden. Dazu wurden NiO-Einkristalle (100) mit 90 MeV Ar, 140 MeV Kr, 230 MeV Xe und 350 MeV Au bestrahlt. Um zu gewährleisten, dass die Ionenspuren räumlich voneinander getrennt sind, wurden sehr niedrige Ionenfluenzen von  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} - 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  gewählt. Die Proben wurden unter einem Verkippungswinkel von  $5^\circ - 10^\circ$  bestrahlt, was Channelingeffekte vermeiden sollte.

An den Systemen NiO/SiO<sub>2</sub>, CuO/SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>N/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>N/SiO<sub>2</sub>, sowie Ni/SiO<sub>2</sub> und Cu/SiO<sub>2</sub> wurden ergänzend zu den Hochenergiebestrahlungen auch Bestrahlungen mit 900 keV Xe im Bereich nuklearer Energiedeposition durchgeführt (siehe Anhang A). Die Bestrahlungen sind am Schwerionen Implanter IONAS [Uhr85] des II. Physikalischen Instituts in Göttingen durchgeführt worden. Dabei wurden die Proben analog zu den Proben der Hochenergiebestrahlungen am ISL befestigt und gekühlt.

### 3.3 Untersuchungsmethoden

#### 3.3.1 RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

Wesentliches Analysemittel dieser Arbeit ist die *Rutherford Rückstreuspektrometrie* (RBS). Man macht sich hierbei die Rutherfordstreuung (elastische Streuung) des Projektils  $P$  am Kern des Targetatoms  $T$  zu nutzen. Als Projektil werden in der Regel He-Ionen verwendet, die mit fester Energie  $E_{in}$  auf das Target geschossen werden und deren Rückstreuenergie  $E_{out}$  mit einem Halbleiter-Oberflächensperrschicht-Detektor bestimmt wird.  $E_{in}$  liegt dabei typischerweise im Bereich von 1 MeV bis 3 MeV, da das Ion in diesem Energiebereich am unabgeschirmten Kern gestreut wird, ohne dass andererseits Kernreaktionen eine Rolle spielen.



**Abbildung 3.1:** Schemazeichnung zweier RBS-Rückstreueignisse

In Abbildung 3.1 ist der Stoßprozess an zwei Targetatomen in unterschiedlicher Tiefe schematisch dargestellt. Wird das Projektil bereits an der Probenoberfläche rückgestreut, so ist die Rückstreuenergie des Ions  $E_{out} = kE_{in}$  nur abhängig von einem *kinematischen Faktor*  $k$ , der sich aus Energie- und Impulserhaltung beim Stoßprozess ergibt [Wei92]:

$$k = \left[ \frac{\sqrt{1 - \left[ \frac{M_P}{M_T} \sin \Theta \right]^2} + \frac{M_P}{M_T} \cos \Theta}{1 + \frac{M_P}{M_T}} \right]^2 \quad (3.1)$$

Die Rückstreuenergie ist demnach umso größer, je größer die Masse des Targetatoms  $M_T$  ist. Aus Gleichung 3.1 ergibt sich ferner, dass die Massenauflösung für Rückstreuwinkel nahe  $180^\circ$  am günstigsten ist.

Findet der Stoßprozess in der Tiefe  $x$  der Probe statt, so muss zusätzlich der elektronische Energieverlust des Ions auf dem Hin- und Rückweg berücksichtigt werden (siehe dazu auch Kapitel 2.1.1 und 2.1.2).

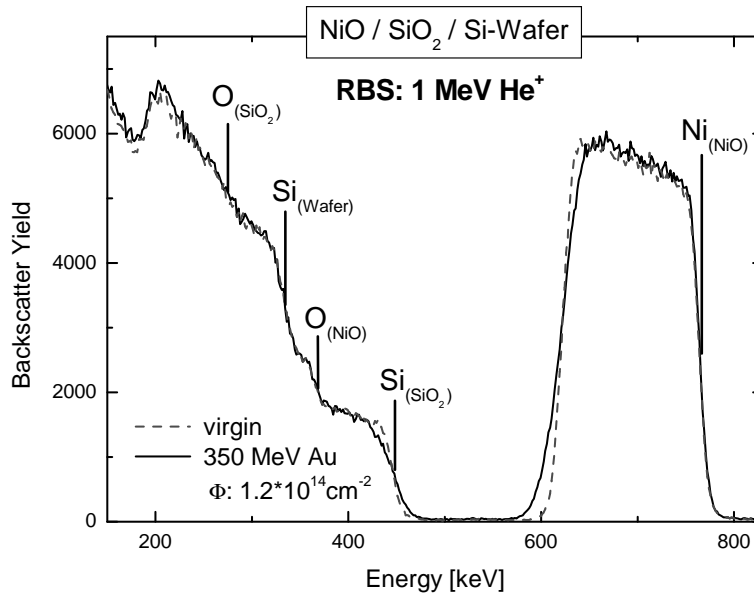
$$E_{out} = k \left( E_{in} - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \right) - \int_0^{x/\cos \Theta} \frac{dE}{dx} dx \quad (3.2)$$

Der Energieverlust von Ionen in Festkörpern wurde von Ziegler et al. [Zie85] für verschiedene Target-Projektile-Kombinationen tabelliert.

Neben der Rückstreuenergie bestimmt die Rückstreuwahrscheinlichkeit, welche durch den Rutherford-Wirkungsquerschnitt gegeben ist, das RBS-Spektrum. Im Laborsystem lässt sich der differentielle Rutherford-Wirkungsquerschnitt durch folgenden funktionalen Zusammenhang beschreiben:

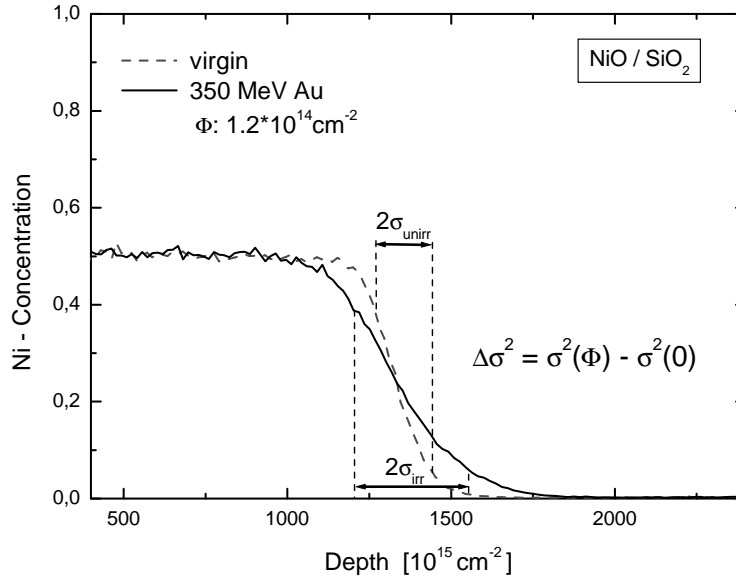
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_P Z_T e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left[ \sqrt{1 - \left[ \frac{M_P}{M_T} \sin \Theta \right]^2} + \cos \Theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left[ \frac{M_P}{M_T} \sin \Theta \right]^2}} \quad (3.3)$$

RBS stellt somit eine sehr effiziente (zerstörungsfreie) Methode zur Bestimmung der Proben-Stöchiometrie und deren Tiefenverteilung dar. Sie eignet sich insbesondere gut zum Nachweis schwerer Atome, da die Rückstreuenergie (siehe Gleichung 3.1) und die Rückstreuwahrscheinlichkeit (siehe Gleichung 3.3) hier besonders hoch sind. Allerdings ist das RBS-Spektrum nicht immer eindeutig, da tiefe schwere Atome und leichtere Atome nahe der Probenoberfläche zur gleichen Rückstreuenergie führen können. Bei der Probenpräparation von Schichtsystemen ist es daher von Vorteil, die schwere Matrix oberhalb der leichteren zu positionieren.



**Abbildung 3.2:** RBS-Spektren einer unbestrahlten und einer mit  $\Phi = 1.2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  350 MeV Au bestrahlten NiO/SiO<sub>2</sub>/Si-Probekörper. Die Oberflächenkanten der einzelnen Elemente sind für die einzelnen Schichten mit vertikalen Linien gekennzeichnet.

In Abbildung 3.2 sind die RBS-Spektren einer unbestrahlten und einer bestrahlten NiO/SiO<sub>2</sub>-Probekörper zu sehen. Das Ni-Signal der NiO-Deckschicht ist gut vom übrigen Spektrum separiert. Dagegen kommt es bei niedrigeren Rückstreuenergien zur Überlagerung der Si- und O-Signale aus der NiO-, der SiO<sub>2</sub>- und der Si-Wafer-Schicht. Die Höhe des Ni-Signals (Ni-Yields) gibt Aufschluss über die Ni-Konzentration der Deckschicht. Normiert man den Ni-Yield auf eine reine Ni-Schicht, so lässt sich die Ni-Konzentration einer Compound-Schicht gut bestimmen, obwohl das O-Signal, bedingt durch die Überlagerung mit den Si-Signalen und durch den schlechten Rutherford-Wirkungsquerschnitt, nur unter Vorbehalt auswertbar ist. An der Ni-Interface-Kante ist ein bestrahlungsbedingtes Abflachen der Kante zu beobachten, was auf Grenzflächendurchmischung schließen lässt. Die Grenzflächendurchmischung wurde stets an der Interface-Kante der Deckschicht bestimmt. Dazu wurde mit dem Computerprogramm RUMP [Doo86] eine möglichst gute Simulation des Spektrums erstellt und damit das Konzentrationsprofil des schweren Compound-Materials berechnet. In Abbildung 3.3 sind die Ni-Konzentrationsprofile, wie sie sich entsprechend der obigen RBS-Spektren ergeben, dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Ni-Konzentrationsprofile, gewonnen aus den RBS-Spektren in Abbildung 3.2

Passt man an die Konzentrationsprofile mit Hilfe des Computerprogramms ORIGIN Gauss'sche Fehlerfunktionen (siehe Gleichung 2.25) an, so lässt sich aus der Änderung der Varianzen  $\sigma^2$  die Grenzflächendurchmischung bestimmen (siehe Kapitel 2.3).

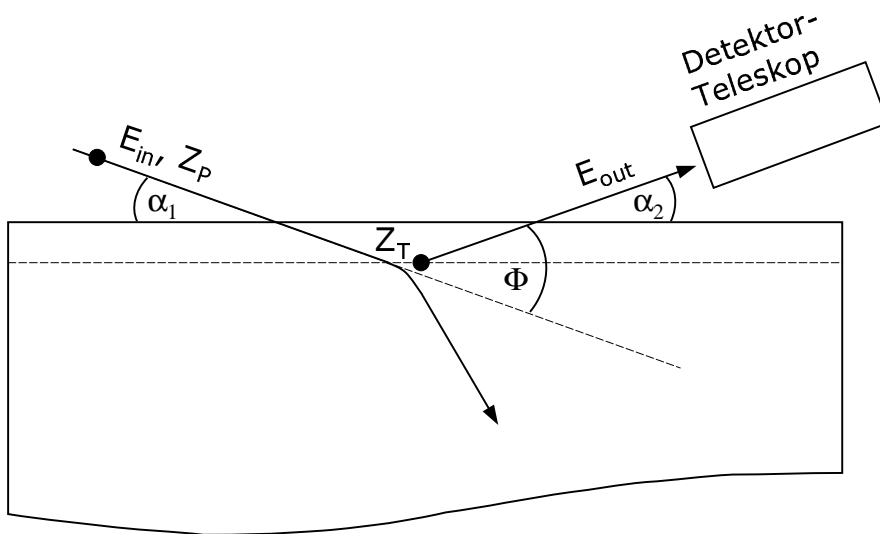
Die RBS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am Teilchenbeschleuniger IONAS [Uhr85] der Universität Göttingen mit 0.9 MeV  $\text{He}^{++}$  bzw. am Teilchenbeschleuniger JULIA [Jul03] der Universität Jena mit 1.0 MeV  $\text{He}^+$  durchgeführt. In beiden Fällen lag IBM-Geometrie (die Probennormale fiel mit dem Ionenstrahl zusammen) vor, wobei der Rückstreuwinkel in Göttingen  $165^\circ$  und in Jena  $170^\circ$  betrug. Zwar erreicht man mit höheren Ionenenergien eine bessere Massenauflösung, da zur Analyse der Grenzflächendurchmischung aber insbesondere eine gute Tiefenauflösung gefragt war, wurde nahe am Maximum des elektronischen Energieverlusts gemessen. Die Tiefenauflösung ist dabei durch die Energieauflösung der Messung begrenzt. Neben der Detektorauflösung, die sich aus den Oberflächenkanten der RBS-Spektren bestimmen lässt [Chu78] und die in Göttingen bei  $\Delta E_D(\text{FWHM}) \approx 16$  keV bzw. in Jena bei  $\Delta E_D(\text{FWHM}) \approx 18$  keV liegt, ist das Energiestraggling der Ionen zu berücksichtigen. Schätzt man das Energiestraggling nach Bohr [Tes95] mit folgender Näherung ab,

$$\Delta E_s^2 [\text{keV}^2] \approx 0.26 Z_P^2 \langle Z_T \rangle N x [10^{18} \text{at}/\text{cm}^2] \quad (3.4)$$

wobei  $\langle Z_T \rangle$  die mittlere Kernladungszahl,  $N$  die atomare Dichte und  $x$  die Dicke der Deckschicht ist, ergibt sich ein Energiestraggling von  $\Delta E_s \approx 6$  keV. Der Fehler der Ionenenergie, die vom Beschleuniger geliefert wird, ist mit 0.3% [Uhr85] dagegen vernachlässigbar. Die erreichte Energieauflösung entspricht einer Tiefenauflösung von etwa 9 nm.

### 3.3.2 ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Wie schon in Abschnitt 3.3.1 angemerkt, eignet sich RBS nur zum Nachweis schwerer Teilchen. Leichte Teilchen lassen sich dagegen nachweisen, wenn man mit einem schweren Ion auf das Target schießt und die in Vorwärtsrichtung gestreuten Targetatome detektiert. Diese Methode wird als *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA) bezeichnet. Die Versuchsgometrie ist in Abbildung 3.4 skizziert.



**Abbildung 3.4:** Schemazeichnung der ERDA-Versuchsgeometrie

In Analogie zu RBS ist die Energie der gestreuten Teilchen durch einen kinematischen Faktor  $E_{out} = \bar{k}E_{in}$  gegeben:

$$\bar{k} = \frac{4 \frac{M_P}{M_T}}{\left[1 + \frac{M_P}{M_T}\right]^2} \cos^2 \Phi \quad (3.5)$$

Dabei ist  $\Phi = \alpha_1 + \alpha_2$  (siehe Abbildung 3.4). Im Gegensatz zu RBS können bei ERDA Teilchen unterschiedlicher Masse aus dem Targetmaterial gestreut werden. Um diese nicht nur nach der Energie  $E_{out}$ , sondern auch nach der Masse  $M_T$  zu separieren, werden überwiegend zwei unterschiedliche Detektortypen eingesetzt.

Eine Möglichkeit besteht in einer  $\Delta E, E_{Rest}$ -Messung. Dabei wird zunächst der Energieverlust  $\Delta E$  der Targetteilchen  $T$  in einer dünnen Folie nachgewiesen, in der die Teilchen jedoch nicht vollständig abgebremst werden. Hinter der Folie ist ein Detektor positioniert, der die Restenergie  $E_{Rest}$  misst. Der Energieverlust in der Folie erfolgt primär durch elektronischen Energieverlust. Da der elektronische Abbremsquerschnitt von der Masse  $M_T$  und der Kernladung der Teilchen abhängt (siehe 2.1.2), ist somit eine Massenseparation möglich.

Die andere Möglichkeit besteht in einer (time-of-flight) TOF-ERDA-Messung. Dabei wird die Flugzeit  $t$  der Teilchen auf einer festen Strecke  $s$  gemessen und daraus die Teilchengeschwindigkeit bestimmt. Das Start- und Stopp-Signal der Zeitmessung erfolgt meist mit Hilfe von dünnen C-Folien, in denen der Energieverlust gering, aber die Anzahl erzeugter freier Ladungsträger, die aus der Folie gestreut werden (z. B.  $\delta$ -Elektronen), hoch ist. Misst man hinter der TOF-Strecke die Teilchenenergie, so ist über

$$E_{out} = \frac{M_T s^2}{2 t^2} \quad (3.6)$$

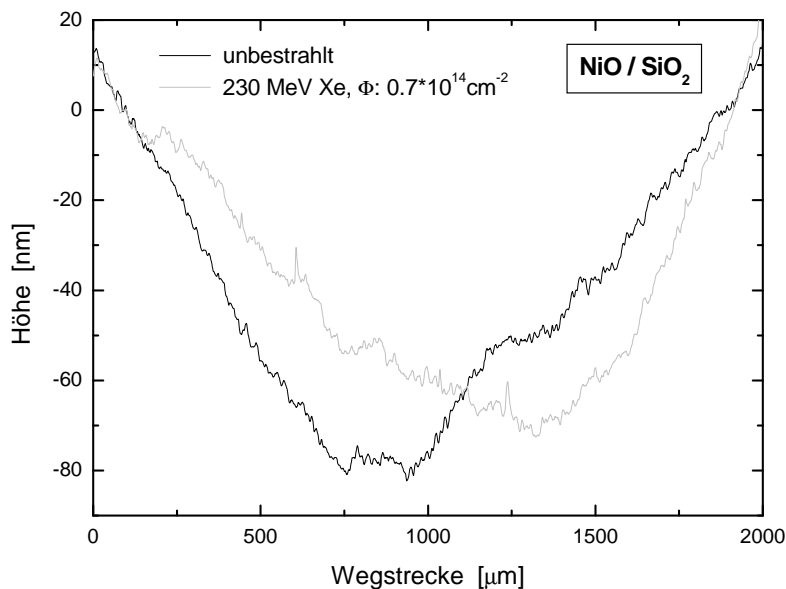
eine Massentrennung möglich.

### 3.3.3 Oberflächenprofilometrie

Um mittels RBS Aussagen über die Grenzflächendurchmischung in Schichtsystemen treffen zu können, ist es notwendig, die Oberflächenrauigkeit der Proben zu kennen. Denn sowohl Oberflächenrauigkeit als auch Grenzflächendurchmischung führen im RBS-Spektrum zum Abflachen der Interface-Kante [Cre96], [May02]. Um die ionenstrahlinduzierte Durchmischung korrekt bestimmen zu können, wurden daher bei allen Systemen Messungen mit mechanischen Oberflächenprofilometern (des Typs DEKTAK) durchgeführt. Dabei wurden zumindest alle Proben vermessen, die mit

hohen Fluenzen und schweren Ionen (Au) bestrahlt wurden. War hier keine signifikante Änderung der Oberflächenrauigkeit zu beobachten, wurde unter der Annahme, dass sich dies auch auf mit geringeren Fluenzen bestrahlte Proben übertragen lässt, meist auf weitere Messungen verzichtet. Einen Überblick der gemessenen Oberflächenrauigkeiten gibt Anhang A.

Zur Messung führt man eine Diamantnadel mit einem Spitzenradius in der Größe von  $1 - 2.5 \mu\text{m}$  bei geringem Andruck über die Probenoberfläche und misst dabei die Höhenänderung der Nadel. Die Scan-Länge betrug  $1 - 2 \text{ mm}$ , dabei wirkte auf die Nadel eine Gewichtskraft, die  $10 - 30 \text{ mg}$  entspricht. Die Messungen wurden am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen und am Institut für Festkörperphysik der Universität Jena durchgeführt.



**Abbildung 3.5:** Oberflächenprofile von NiO/SiO<sub>2</sub>

Abbildung 3.5 zeigt zwei typische Profilometermessungen. Dabei wurde eine Messung im unbestrahlten Bereich und eine im mit  $\Phi = 0.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV Xe bestrahlten Bereich der Probe durchgeführt. In beiden Spektren erkennt man, dass die Probe aufgrund von Spannungen gekrümmt ist. Da die Welligkeiten mit großer Wellenlänge keinen Einfluss auf die RBS-Spektren haben, können diese mit einem Fourier-Filter-Algorithmus aus dem Spektrum herausgerechnet werden. Die mittlere arithmetische Rauigkeit  $R_a$  wurde dementsprechend aus den gefilterten Spektren wie folgt bestimmt:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x) - \bar{h}| dx \quad (3.7)$$

Dabei ist  $L$  die Scan-Länge und  $\bar{h}$  die mittlere Höhe der Nadel.

Um das Auflösungsvermögen des Profilometers zu bestimmen, wurde in Göttingen ein statistischer Scan durchgeführt [Har00], wobei die Scannadel während der Messung nicht über die Probe bewegt wird. Die fiktiv gemessene Rauigkeit ist z. B. durch Schwingungen des Gebäudes bedingt und liegt etwa bei  $R_a \approx 0.5$  nm.

### 3.3.4 TEM (Transmissions Elektronen Mikroskopie)

Das *Transmissions Elektronen Mikroskop* (TEM) stellt ein sehr effizientes Hilfsmittel zur orts aufgelösten Analyse dünner Schichten dar. Das TEM lässt sich über weite Strecken analog zu einem Lichtmikroskop betrachten. Der Lichtquelle entspricht hier eine Elektronenquelle. Zur Strahlfokussierung werden in der Regel magnetische Linsen verwendet, für die in erster Näherung ähnliche Abbildungsgesetze wie für optischen Linsen gelten. Beispielsweise ist die theoretische Abbildungsgrenze durch die Wellenlänge begrenzt, die für Elektronen nach de Broglie  $\lambda = h/(m_e v_e)$  beträgt. Geht man von einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aus, ergibt sich eine de Broglie-Wellenlänge von  $\lambda \approx 2.5$  fm. Allerdings führen Abbildungsfehler dazu, dass das tatsächliche Auflösungsvermögen bei Standardgeräten nur bei etwa 0.5 nm liegt. Die Tatsache, dass bei TEM transmittierte Elektronen nachgewiesen werden, erfordert es äußerst dünne Proben zu präparieren. Um gute Abbildungsergebnisse zu erzielen, werden die Proben bis auf wenige nm gedünnt, wodurch der Einfluss inelastisch gestreuter Elektronen möglichst gering gehalten wird. Die Güte der Abbildung hängt somit entscheidend mit von der Probenpräparation ab, die im Folgenden kurz beschrieben werden soll.

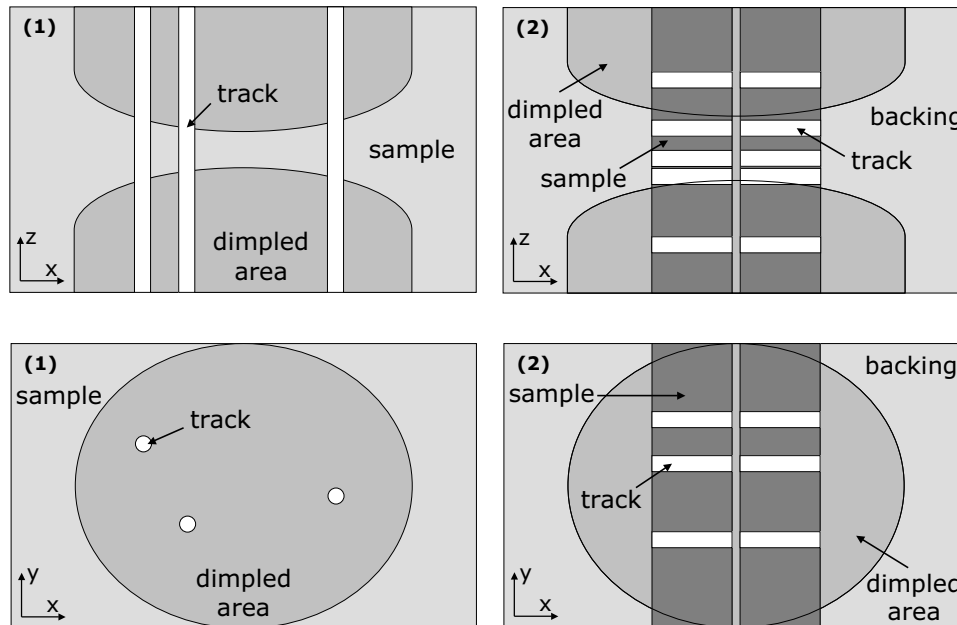
Um Ionenspuren mittels TEM nachzuweisen, kann die Probe prinzipiell entweder (1) senkrecht oder (2) parallel zu den Spuren gedünnt werden (siehe Abbildung 3.6).

(1): TEM-Proben haben typischerweise einen Durchmesser von etwa 3 mm. Dementsprechend wird die Probe zunächst z. B. mit einer Diamantsäge auf diese Größe verkleinert. Anschließend wird sie auf eine Dicke von 100 – 300  $\mu\text{m}$  abgeschliffen und poliert. Das Material wird dabei senkrecht zu den Ionenspuren abgetragen. Nun

kommt die Probe unter ein rotierendes Schleifrad, das seine Drehachse parallel zur x-Achse habe. Gleichzeitig rotiert die Probe mit der Drehachse in z-Richtung, bis eine Vertiefung in der Mitte der Probe entstanden ist, die an der dünnsten Stelle 50 – 100  $\mu\text{m}$  misst. Um die Handhabung der Probe zu vereinfachen, wird sie auf einem Ring montiert. Schließlich dünnt man die Probe in einer Ionenmühle weiter. Dabei wird sie unter einem Verkippungswinkel von  $10^\circ$  –  $25^\circ$  zum Ionenstrahl eingebaut und rotiert um eine Achse in Ionenstrahlrichtung. In den Ionenmühlen wird meist ein Ar-Strahl mit einigen keV Energie verwendet, um damit Targetatome von der Probenoberfläche abzusputtern, bis nur noch wenige nm an der dünnsten Stelle der Probe stehen bleiben. Alternativ zur Ionenmühle werden Proben manchmal auch mit chemischen oder elektrochemischen Verfahren gedünnt, was jedoch durch die höheren Abtragungsraten nicht ohne Risiko ist.

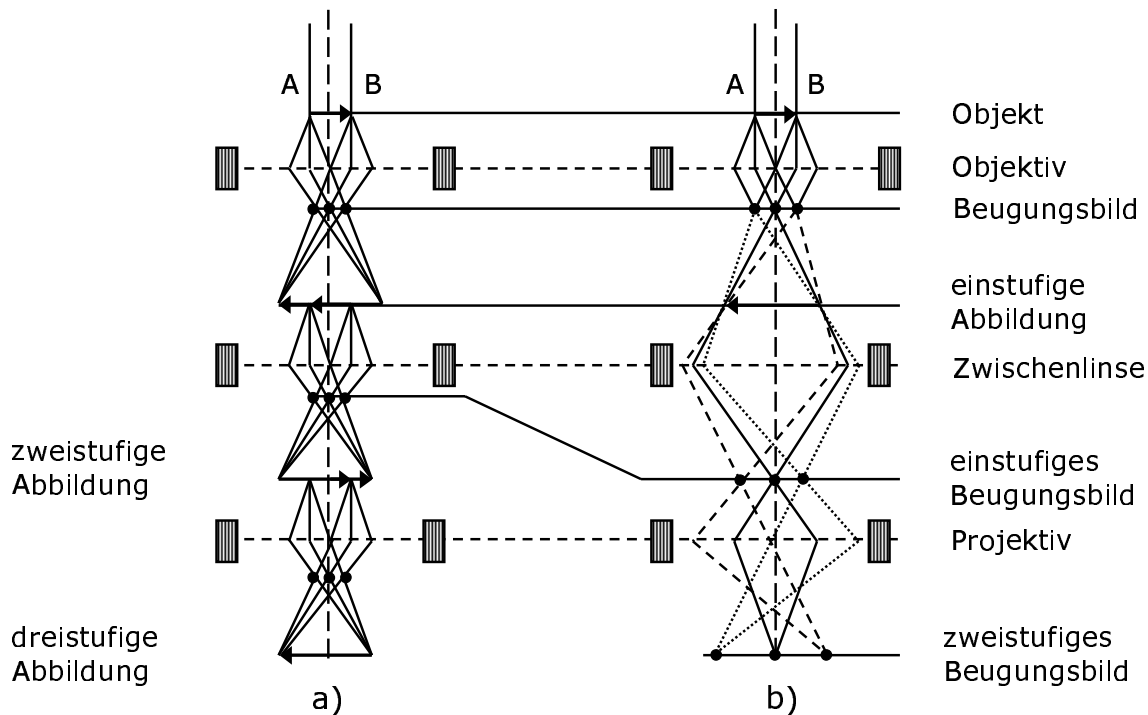
**(2):** Ähnlich verläuft die Probenpräparation parallel zu den Ionenspuren. Da die Probendicke jedoch meist kleiner als 3 mm ist, wird zunächst ein Bulkmaterial (in Abb. 3.6 mit *backing* bezeichnet) hinter die Probe geklebt. Dann wird die Probe geteilt und wie bei einem Sandwich Oberseite auf Oberseite geklebt, daher stammt auch der gelegentlich verwendete Begriff *Sandwichmethode*. Nun wird die Probe analog zu (1) gedünnt, wobei der Schichtverlauf von links nach rechts wie folgt aussieht: Backing/Probe/Klebeschicht/Probe/Backing. Die dünnste Stelle der TEM-Probe ist also auf Höhe der Klebeschicht. Von dort wird sie in Richtung Backing dicker.

In Abbildung 3.6 ist die Probengeometrie schematisch dargestellt. Links ist die Probenpräparation senkrecht zur Ionenspur (1) zu sehen. Das rechte Bild zeigt die *Sandwichmethode* (2). In den oberen Bildern ist jeweils die Seitenansicht gegeben. Die unteren Bilder zeigen die Proben in der Aufsicht, die der späteren TEM-Perspektive entspricht.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der Probengeometrie. Links (1): Probenpräparation senkrecht zur Ionenspur, rechts (2): Probenpräparation parallel zur Ionenspur (*Sandwichmethode*), oben: Seitenansicht, unten: Aufsicht (TEM-Perspektive)

Prinzipiell kann ein Transmissions-Elektronen-Mikroskop im Abbildungsmodus (analog zum Lichtmikroskop) oder im Beugungsbildmodus betrieben werden. Der schematische Verlauf der Strahlengänge ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Durch den Elektronenstrahl wird hinter der Objektivlinse eine Abbildung des Objekts erzeugt. Im Abbildungsmodus (a) wird dieses Bild weiter vergrößert und schließlich auf dem Schirm abgebildet. In der Brennebene hinter der Objektivlinse entsteht daneben auch ein Beugungsbild der Probe. Wird dieses im Folgenden weiter vergrößert und schließlich auf dem Schirm abgebildet, so spricht man von Beugungsbildmodus (b).



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung der Strahlengänge (nach [Bru80]). a) Strahlengang des Abbildungsmodus (In der Schemazeichnung wurden jeweils verkürzte Zwischenbilder für den nächsten Vergrößerungsschritt verwendet.) b) Strahlengang des Beugungsbildmodus

Im Scanning-Transmissions-Elektronen-Mikroskop (STEM) wird die Probe mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl abgetastet. Ist der Strahldurchmesser bei TEM im  $\mu\text{m}$ -Bereich, so arbeitet man bei STEM im nm-Bereich. Neben dem ungebeugten Hauptstrahl treten auch an der Probe gebeugte Strahlen auf. Bei der *Hellfeldabbildung* werden die gebeugten Strahlen auf einem Leuchtschirm, der als Blende fungiert, abgefangen und nur der Hauptstrahl zur Abrasterung der Probe verwendet und zum Nachweisdetektor geleitet. Parallel dazu ist auf dem Leuchtschirm das Beugungsbild der Probe sichtbar. Lenkt man den Elektronenstrahl so ab, dass statt des Hauptstrahls ein Reflex des Beugungsbilds die Blende passiert, so entsteht durch Abrasterung der Probe mit diesem gebeugten Strahl eine *Dunkelfeldabbildung*. Dabei erscheinen im Bild nur die Stellen der Probe hell, deren Kristallorientierung dem Beugungsreflex entsprechen.

Das Hochauflösende-Transmissions-Elektronen-Mikroskop (HREM) ist eine Weiterentwicklung des TEM. Eine bessere Auflösung erreicht man, indem höhere Elektronenenergien verwendet werden. Außerdem werden gebeugte Strahlen nicht ausgeblendet, so dass durch Interferenz der Strahlen weitere Strukturinformationen gewonnen werden [Lor94]. Mit HREM erreicht man heute atomare Auflösung im Å-Bereich. Allerdings besteht bei höheren Elektronenenergien auch die Gefahr, die Probe durch den Elektronenstrahl zu modifizieren.

Meist ist man darauf bedacht, ein gut fokussiertes TEM-Bild zu erzeugen. Erzeugt man dagegen ein TEM-Bild mit Über- oder Unterfokus, so kann man am Rand von Hohlräumen oder an Abbruchkanten der Probe so genannte *Fresnelkontraste* beobachten [Fuc90]. Dabei handelt es sich um ein Interferenzmuster, das durch Interferenz einer an der Kante eines Hohlraums (oder einer Abbruchkante) gestreuten Welle mit dem ungestreuten Elektronenstrahl entsteht. Vom Interferenzmuster wird in der Regel allerdings nur das erste Maximum und Minimum aufgelöst, wobei sich der Hell-Dunkel-Kontrast beim Übergang vom Überfokus in den Unterfokus gerade umkehrt. Das Auftreten von Fresnelkontrasten ist demnach auch als Hinweis auf Hohlräume in der Probe zu verstehen.

Bei dem Großteil der zum TEM-Bild beitragenden Elektronen handelt es sich um elastisch gestreute Teilchen. Allerdings tritt bei einem Teil der Elektronen auch inelastische Streuung auf, die eigentlich eher unerwünscht ist, da sie die TEM-Auflösung in der Regel verschlechtert. Dennoch können auch aus den inelastisch gestreuten Elektronen interessante Materialinformationen gewonnen werden. Dies wird im Elektronen-Energieverlust-Spektrum (EELS) ausgenutzt. Neben der Anregung von Gitterschwingungen ( $< 1$  eV) kommt es zu Bandübergängen ( $\approx$  im eV-Bereich), aber auch zur Anregung innerer Elektronenschalen ( $\approx$  im keV-Bereich). Letzteres führt zu einem Spektrum, das einem Röntgenabsorptionsspektrum entspricht und damit element-spezifisch ist. EELS lässt sich somit auch zur orts aufgelösten Analyse der Elementzusammensetzung nutzen.

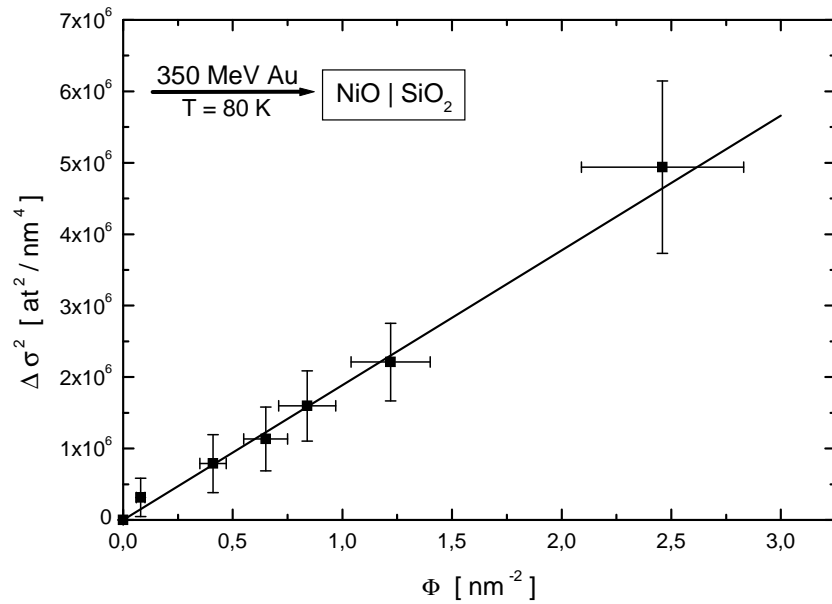
## 4 Ergebnisse

Die hier untersuchten Systeme lassen sich in die folgenden vier Gruppen unterteilen:

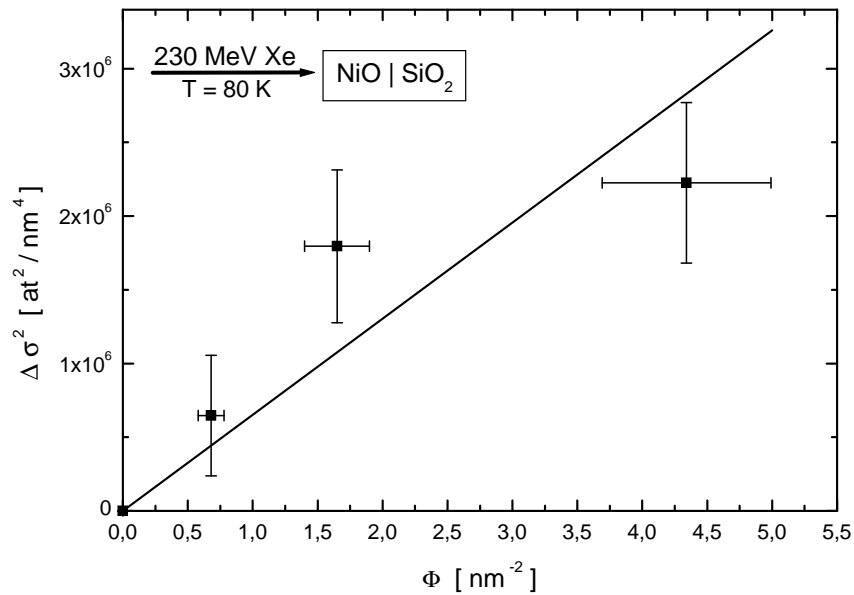
1. Oxidische Schichten (NiO, ZnO, Cu<sub>2</sub>O, CuO) auf SiO<sub>2</sub>
2. NiO auf verschiedenen Substraten (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
3. Ni<sub>3</sub>N auf verschiedenen Substraten (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si, SiC)
4. Metalle (Ni, Cu) auf SiO<sub>2</sub>

### 4.1 Grenzflächendurchmischung in NiO/SiO<sub>2</sub>

Das System NiO/SiO<sub>2</sub> wurde im Rahmen dieser Arbeit am intensivsten untersucht. Das System wurde mit Ionen von 90 MeV Ar ( $S_e(\text{NiO}) = 92 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ,  $S_e(\text{SiO}_2) = 63 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) bis zu 350 MeV Au ( $S_e(\text{NiO}) = 449 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ,  $S_e(\text{SiO}_2) = 309 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) bestrahlt. Eine Übersicht der Bestrahlungsparameter ist in Anhang A aufgeführt. Die bestrahlungsbedingte Grenzflächenverbreiterung wurde aus RBS-Messungen ermittelt (siehe Kapitel 3.3.1) und zunächst in Abhängigkeit der Ionenfluenz  $\Phi$  untersucht. Dazu wurden bei jeder Ionensorte und Ionenenergie Proben mit unterschiedlicher Ionenfluenz bestrahlt. Wie insbesondere in Abbildung 4.1 zu sehen ist, scheint die Grenzflächenverbreiterung linear mit der Ionenfluenz zu wachsen. Auch wenn dies aus den Daten nicht immer so klar hervorgeht (siehe Abbildung 4.2), lässt sich aus der Summe aller Bestrahlungen kein anderer funktionaler Zusammenhang ermitteln. Daher wurden die Datenpunkte aller untersuchten Schichtsysteme stets mit einer Geraden angefitet, wobei die Geradensteigung der Mischrate entspricht. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Bestrahlung bei diesem System zu keiner signifikanten Erhöhung der Oberflächenrauigkeit führte und damit bei der Ermittlung der Grenzflächenverbreiterung nicht berücksichtigt werden musste. Die Oberflächenrauigkeit lag sowohl bei unbestrahlten als auch bei bestrahlten Proben im Bereich von  $R_a = 1 - 2 \text{ nm}$ .



**Abbildung 4.1:** Abhängigkeit der Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2$  von der Ionenfluenz  $\Phi$  bei der Bestrahlung von NiO/SiO<sub>2</sub> mit 350 MeV Au-Ionen



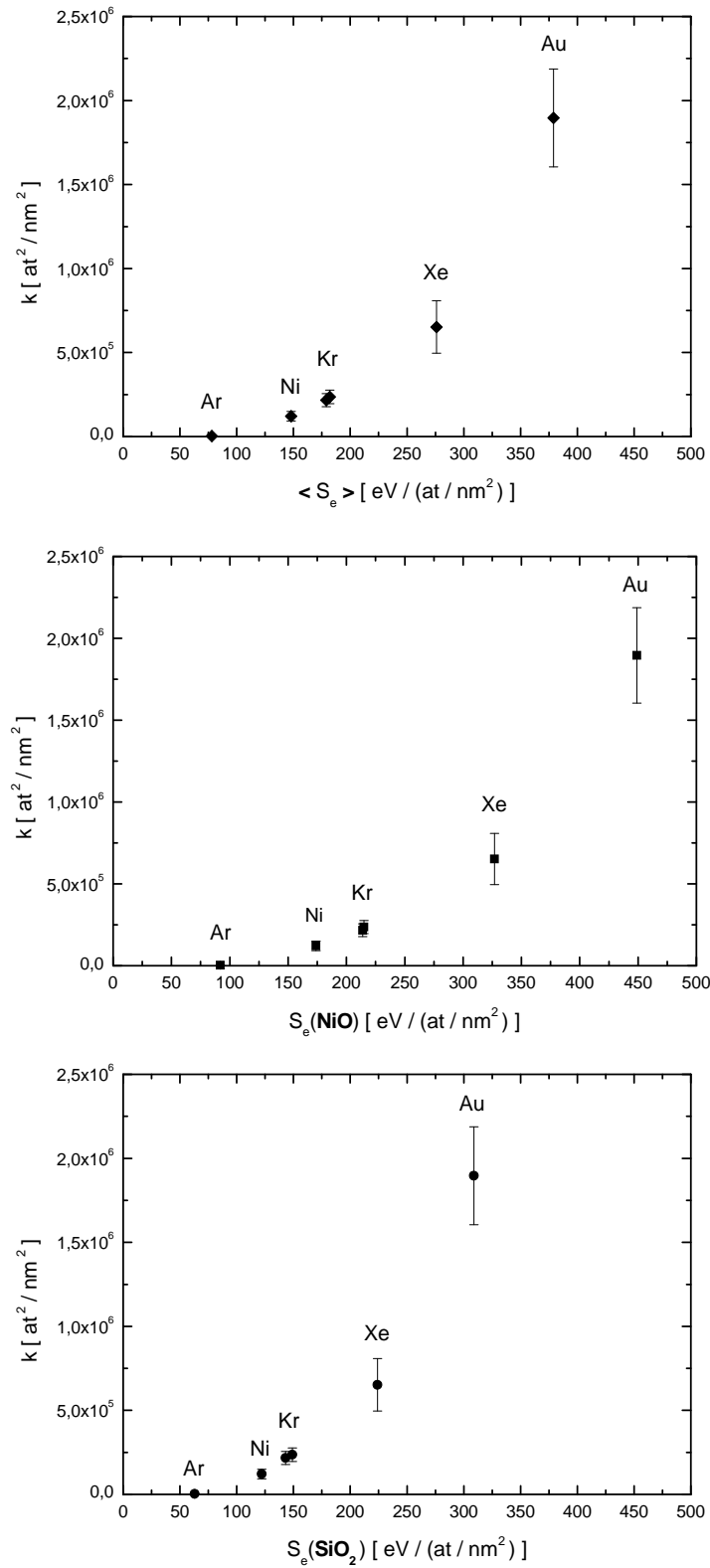
**Abbildung 4.2:** Abhängigkeit der Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2$  von der Ionenfluenz  $\Phi$  bei der Bestrahlung von NiO/SiO<sub>2</sub> mit 230 MeV Xe-Ionen

In Abbildung 4.3 ist die Mischrate  $k = \Delta\sigma^2/\Phi$  über dem elektronischen Abbremsquerschnitt in NiO, in SiO<sub>2</sub> und über beide Schichten gemittelt aufgetragen. Die Bestrahlung von NiO/SiO<sub>2</sub> mit Ar-Ionen führt zu keiner signifikanten Veränderung

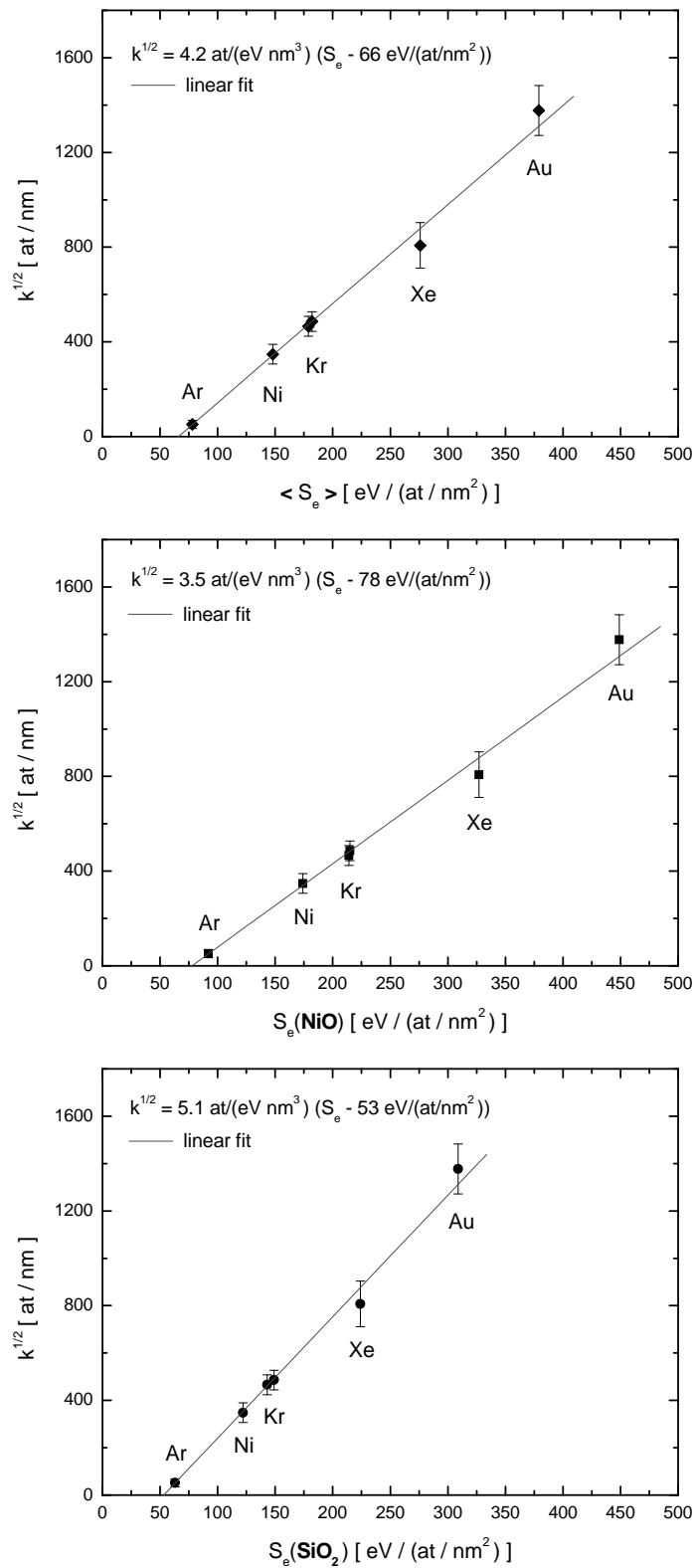
im Vergleich zur unbestrahlten Referenzprobe. Bestrahlt man das System dagegen mit schwereren energiereicheren Ionen, die eine größere elektronische Energiedeposition im Material verursachen, führt dies zu einem deutlichen, mit der deponierten Energie wachsenden Mischeffekt. Die Grenzflächendurchmischung setzt demnach erst oberhalb einer Schwelle  $S_{ec}$  ein. In Abbildung 4.3 ist außerdem ein nicht linearer Zusammenhang zwischen der Mischrate  $k$  und dem elektronischen Abbremsquerschnitt  $S_e$  oberhalb  $S_{ec}$  erkennbar. Trägt man  $k^{1/2}$  über  $S_e$  auf (siehe Abbildung 4.4), zeigt sich, dass  $k$  quadratisch mit  $S_e$  wächst. Aus dieser Auftragung lässt sich auch die Schwelle  $S_{ec}$  für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung des Systems NiO/SiO<sub>2</sub> entnehmen. Dabei wird folgender funktionaler Zusammenhang angesetzt:

$$k(S_e) = \eta^2(S_e - S_{ec})^2 \quad (4.1)$$

$\eta$  ist die Geradensteigung der Geraden  $k^{1/2}(S_e)$  und lässt sich als Mischeffizienz interpretieren. Da prinzipiell wieder eine Auftragung über dem elektronischen Abbremsquerschnitt in NiO, in SiO<sub>2</sub> sowie deren Mittelwert denkbar ist, führt dieser Ansatz entsprechend zu unterschiedlichen Schwellen ( $S_{ec}(\text{NiO}) = 78 \pm 5 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ,  $S_{ec}(\text{SiO}_2) = 53 \pm 3 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ,  $S_{ec}(\langle \text{NiO}/\text{SiO}_2 \rangle) = 66 \pm 4 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) bzw. Mischeffizienzen ( $\eta(\text{NiO}) = 3.5 \pm 0.2 \text{ at}^2/(\text{eV nm}^3)$ ,  $\eta(\text{SiO}_2) = 5.1 \pm 0.3 \text{ at}^2/(\text{eV nm}^3)$ ,  $\eta(\langle \text{NiO}/\text{SiO}_2 \rangle) = 4.2 \pm 0.2 \text{ at}^2/(\text{eV nm}^3)$ ). In Kapitel 5.5 werden diese mit unterschiedlichen Materialkonstanten verglichen.



**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit der Mischrates  $k = \Delta\sigma^2/\Phi$  vom elektronischen Abbremsquerschnitt gemittelt über beide Schichten  $\langle S_e \rangle$  (oben), des Toplayers  $S_e(\text{NiO})$  (Mitte) bzw. des Backings  $S_e(\text{SiO}_2)$  (unten)

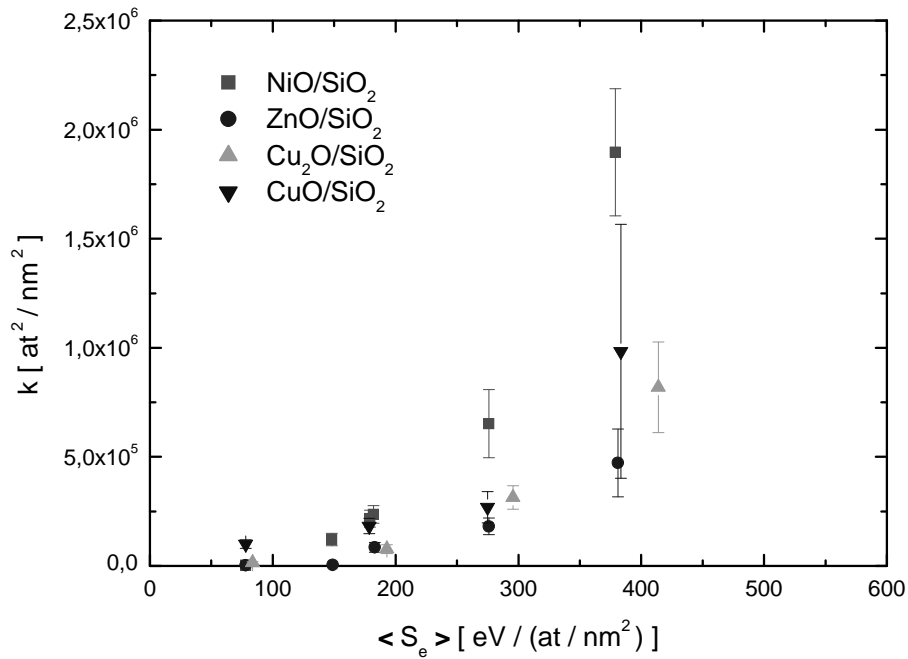


**Abbildung 4.4:** Abhängigkeit der Wurzel der Mischrate  $k^{1/2}$  vom elektronischen Abbremsquerschnitt gemittelt über beide Schichten  $\langle S_e \rangle$  (oben), des Toplayers  $S_e(\text{NiO})$  (Mitte) bzw. des Backings  $S_e(\text{SiO}_2)$  (unten)

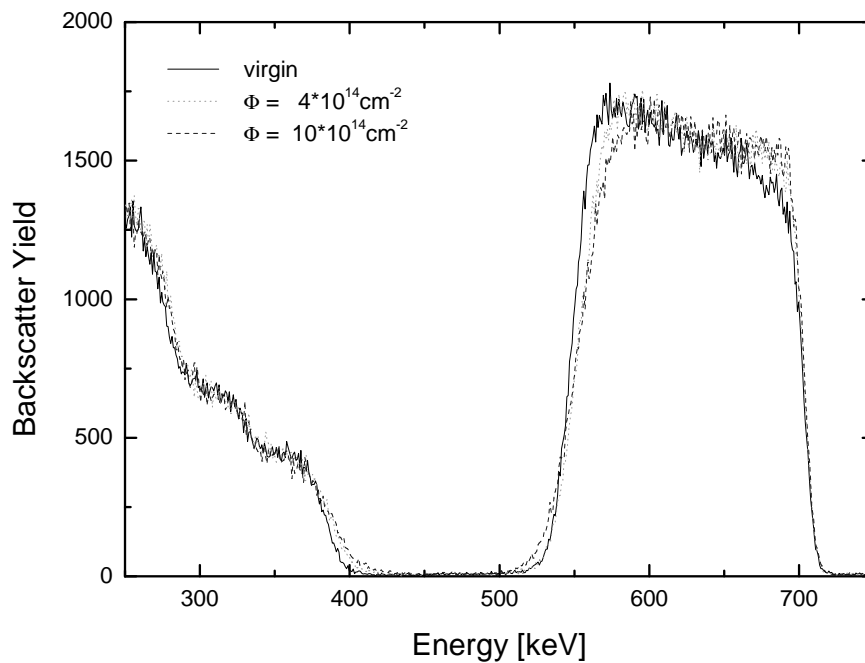
## 4.2 Grenzflächendurchmischung in oxidischen Schichten auf SiO<sub>2</sub>

Um den Einfluss der Deckschicht auf die Grenzflächendurchmischung zu untersuchen, wurden neben NiO/SiO<sub>2</sub> auch CuO/SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> und ZnO/SiO<sub>2</sub> Schichten mit hochenergetischen schweren Ionen bestrahlt (siehe Anhang A). Einerseits sind die atomaren Massen von Ni, Cu und Zn vergleichbar, andererseits unterscheiden sich die oxidischen Deckschichten der Systeme beispielsweise in deren Bandlücke, die von 1.4 eV (CuO) bis 4.3 eV (NiO) variiert. Inwieweit sich die Sauerstoffkonzentration der Deckschicht auf die Grenzflächendurchmischung auswirkt, sollte anhand unterschiedlicher Kupferoxide untersucht werden.

Die Proben wurden analog zu NiO/SiO<sub>2</sub> mit Ar, Kr, Xe bzw. Au Ionen von 90 MeV bis 350 MeV bei  $T \approx 80$  K bestrahlt. Bei NiO/SiO<sub>2</sub> sowie ZnO/SiO<sub>2</sub> wurden zusätzlich Bestrahlungen mit 80 MeV Ni am Nuclear Science Centre in New Delhi durchgeführt. In Abbildung 4.5 ist die aus der Grenzflächenverbreiterung gewonnene Mischrate  $k$  über dem mittleren elektronischen Abbremsquerschnitt  $\langle S_e \rangle$  aufgetragen. Es ist bei allen drei Systemen qualitativ das gleiche Verhalten wie bei NiO/SiO<sub>2</sub> zu beobachten. Allerdings liegt die Mischrate bei Kr-, Xe- bzw. Au-Bestrahlung für NiO/SiO<sub>2</sub> etwa um den Faktor zwei höher, als für Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> und ZnO/SiO<sub>2</sub>. Besonders deutlich wird der Unterschied, wenn man  $k^{1/2}$  über dem elektronischen Abbremsquerschnitt aufträgt (siehe Abbildung 4.7). Ist die Mischeffizienz (= Gradensteigung) bezogen auf  $\langle S_e \rangle$  für NiO/SiO<sub>2</sub>  $\eta = (4.2 \pm 0.2) \text{ at}^2/(\text{eV nm}^3)$ , so beträgt sie für Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>  $\eta = (2.0 \pm 0.2) \text{ at}^2/(\text{eV nm}^3)$  bzw. für ZnO/SiO<sub>2</sub>  $\eta = (2.0 \pm 0.2) \text{ at}^2/(\text{eV nm}^3)$ . Alle drei Systeme zeigen bei Ar-Bestrahlung praktisch keine Grenzflächendurchmischung. Entsprechend ergeben sich für Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> und ZnO/SiO<sub>2</sub> ähnliche Schwellen  $S_{ec}$  wie für NiO/SiO<sub>2</sub> (siehe Anhang C).

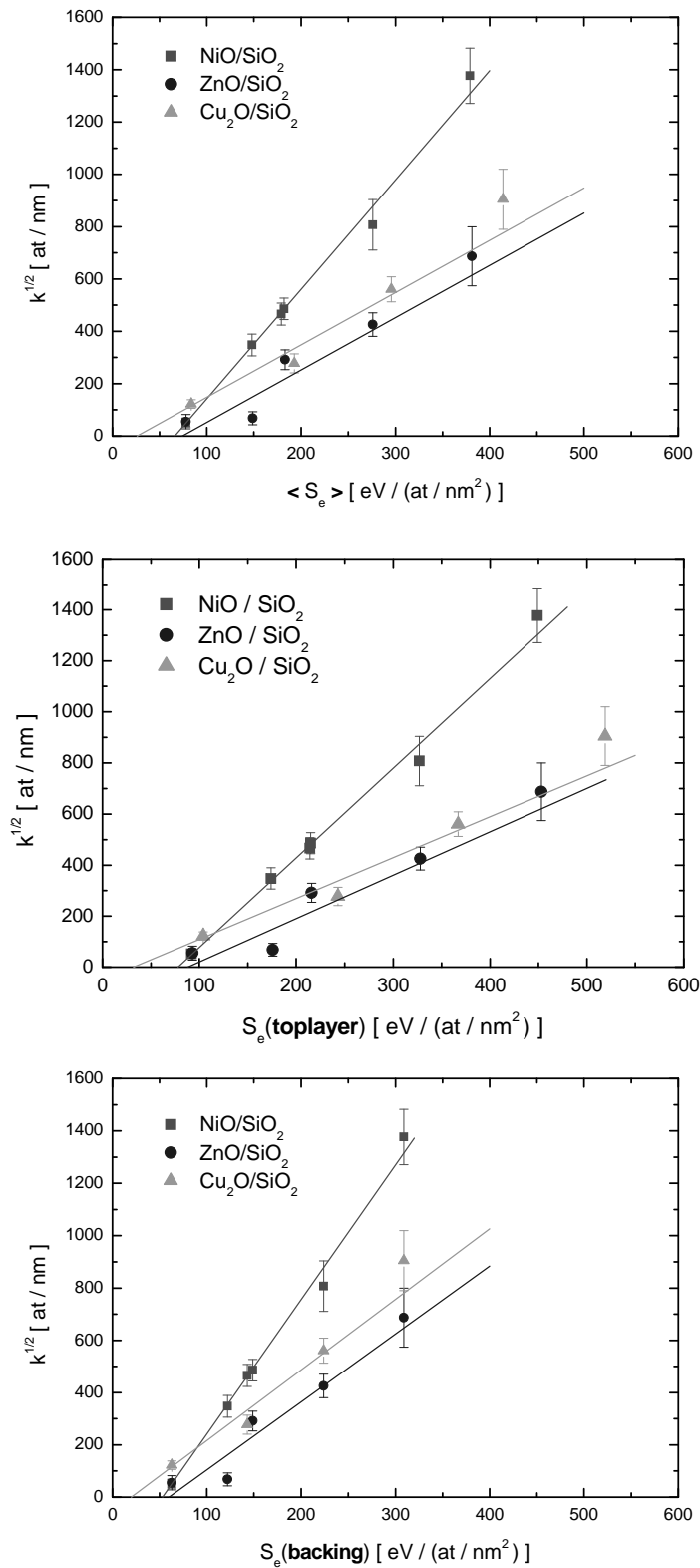


**Abbildung 4.5:** Abhängigkeit der Mischrate  $k = \Delta\sigma^2/\Phi$  vom elektronischen Abbremsquerschnitt  $\langle S_e \rangle$ .  $\langle S_e \rangle$  wurde über die Deckschicht und das SiO<sub>2</sub> Backing gemittelt.



**Abbildung 4.6:** Abgebildet sind RBS-Spektren zweier mit 260 MeV Kr-Ionen bestrahlter CuO/SiO<sub>2</sub>-Proben, sowie das einer unbestrahlten Referenzprobe. Die RBS Messungen wurden mit 0.9 MeV He<sup>++</sup>-Ionen durchgeführt.

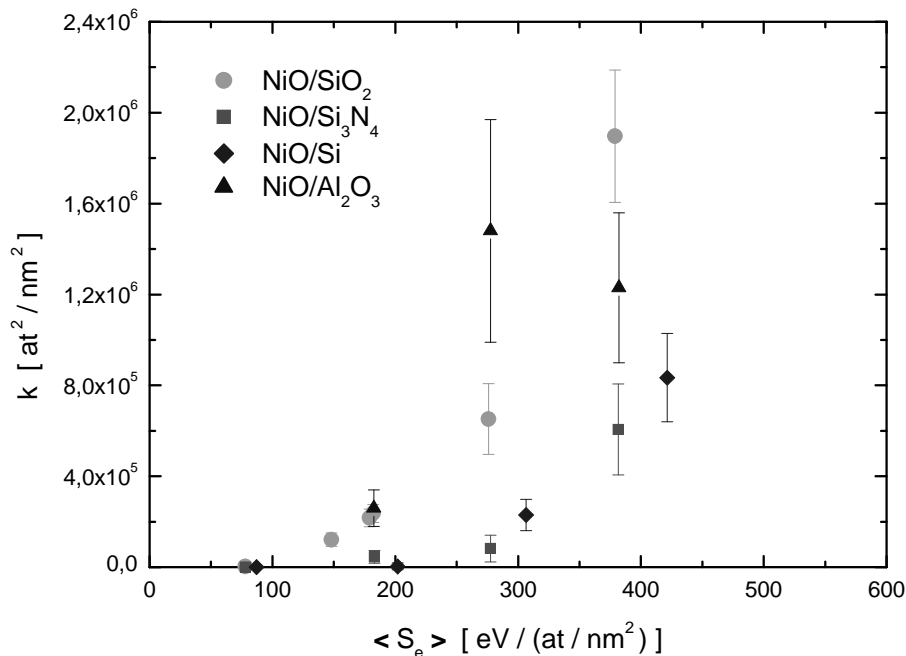
CuO/SiO<sub>2</sub> fällt in gewisser Weise aus der Systematik. Zeigen die anderen Systeme praktisch keine Grenzflächendurchmischung bei Ar-Bestrahlung, weist CuO/SiO<sub>2</sub> hier bereits einen deutlichen Effekt auf. Eine genauere Betrachtung der RBS-Spektren zeigt jedoch, dass CuO/SiO<sub>2</sub> unter Hochenergie Ionenbestrahlung nicht stabil ist. So kommt es bereits bei relativ kleinen Fluenzen zu Sauerstoffverlust an der Probenoberfläche [Sch02b]. In den RBS-Spektren in Abbildung 4.6 ist nach der Bestrahlung mit 260 MeV Kr-Ionen bei Fluenzen von  $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  bzw. von  $10 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  eine Erhöhung des Cu-Yields an der Probenoberfläche zu beobachten. Diese Erhöhung entspricht einem Sauerstoffverlust von etwa 5%. Ein ähnlicher Effekt wurde auch von Avasthi et al. bei ERDA-Messungen an CuO/Glass beobachtet [Ava00]. Bei schwereren Ionen und deutlich höheren Fluenzen bricht der Cu-Yield völlig ein und die Oberflächenrauigkeit nimmt drastisch zu. In der Datenauswertung wurden nur Spektren berücksichtigt, bei denen der Sauerstoffverlust nicht offensichtlich bis zur Grenzfläche reicht und die Oberflächenrauigkeit, wie bei den anderen Systemen, vernachlässigbar ist. Dennoch sind die Daten für CuO/SiO<sub>2</sub> mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet. Daher ist für dieses System weder eine Schwelle  $S_{ec}$  der Grenzflächendurchmischung noch eine Mischeffizienz  $\eta$  bestimmt worden.



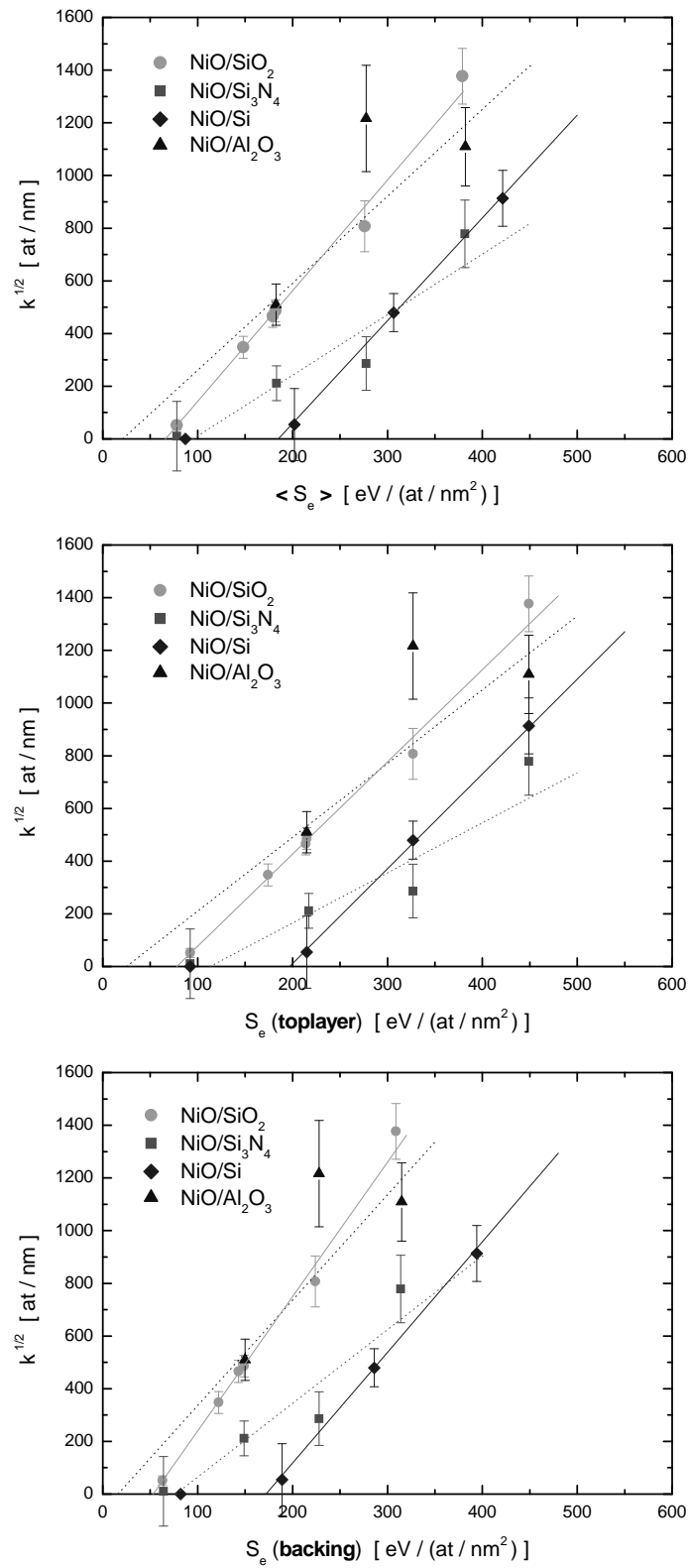
**Abbildung 4.7:** Abhängigkeit der Wurzel der Mischrate  $k^{1/2}$  vom elektronischen Abbremsquerschnitt gemittelt über beide Schichten  $\langle S_e \rangle$  (oben), des oxidischen Toplayers  $S_e(\text{toplayer})$  (Mitte) bzw. des Backings  $S_e(\text{backing})$  (unten)

### 4.3 Grenzflächendurchmischung in NiO auf verschiedenen Substraten

Nachdem im vorigen Kapitel Oxide auf  $\text{SiO}_2$  untersucht wurden, werden im Folgenden Systeme betrachtet, bei denen die Deckschicht stets aus NiO besteht und das Substrat variiert. Dabei wurde NiO auf  $\text{SiO}_2$ , auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , auf Si und auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht. Wieder wurden die Systeme mit Ar-, Kr-, Xe- und Au-Ionen im Energiebereich von 90 MeV bis 350 MeV bestrahlt (siehe Anhang A). In Abbildung 4.8 ist die Mischrates  $k$  über dem mittleren elektronischen Abbremsquerschnitt aufgetragen. Bei keinem der mit Ar ( $S_e(\text{NiO}) = 92 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) bestrahlten Systeme (für NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegen keine Daten vor) wurde Grenzflächendurchmischung beobachtet. Während für NiO/ $\text{SiO}_2$  und NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bereits bei der Bestrahlung mit 140 MeV Kr-Ionen ( $S_e(\text{NiO}) = 215 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) ein deutlicher Mischeffekt einsetzt, ist bei NiO/Si und NiO/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine Grenzflächendurchmischung erst nach der Bestrahlung mit 230 MeV Xe-Ionen ( $S_e(\text{NiO}) = 327 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) zu beobachten. Entsprechend sind die Schwellen  $S_{ec}$  für NiO/ $\text{SiO}_2$  und NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  vergleichsweise niedrig ( $S_{ec} < 100 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) (siehe Abbildung 4.9 bzw. Anhang C).



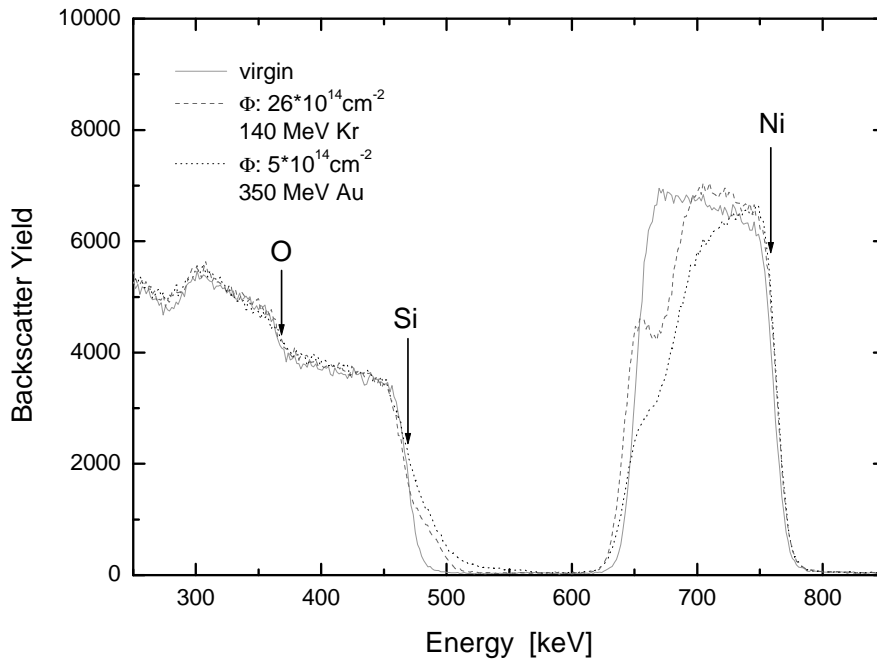
**Abbildung 4.8:** Abhängigkeit der Mischrates  $k = \Delta\sigma^2/\Phi$  vom elektronischen Abbremsquerschnitt  $\langle S_e \rangle$ .  $\langle S_e \rangle$  wurde über die NiO-Deckschicht und das Backing gemittelt.



**Abbildung 4.9:** Abhängigkeit der Wurzel der Mischrate  $k^{1/2}$  vom elektronischen Abbremsquerschnitt gemittelt über beide Schichten  $\langle S_e \rangle$  (oben), des Toplayers  $S_e(\text{NiO})$  (Mitte) bzw. des Backings  $S_e(\text{backing})$  (unten)

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Probenpräparation von NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> problematisch war. Sowohl NiO als auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden reaktiv gesputtert. Nachdem nur sehr inhomogene und schlecht haftende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf Si-Wafern erzeugt werden konnten, wurde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf thermisch oxidierte Si-Wafer gesputtert. Die Hafteigenschaften und die Homogenität waren bei diesen Proben zwar besser, dennoch führte die Bestrahlung des Schichtsystems NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei manchen Proben zu starker Aufrauung, was eine Datenanalyse bei diesen Proben nicht zuließ. Zwar wurden Proben, bei denen es offensichtlich zu Effekten an der Probenoberfläche gekommen ist, nicht bei der Bestimmung der Mischrate berücksichtigt, trotzdem sollten die Ergebnisse zur Grenzflächendurchmischung nur als Anhaltspunkt für das Verhalten von NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Hochenergie Ionenbestrahlung betrachtet werden.

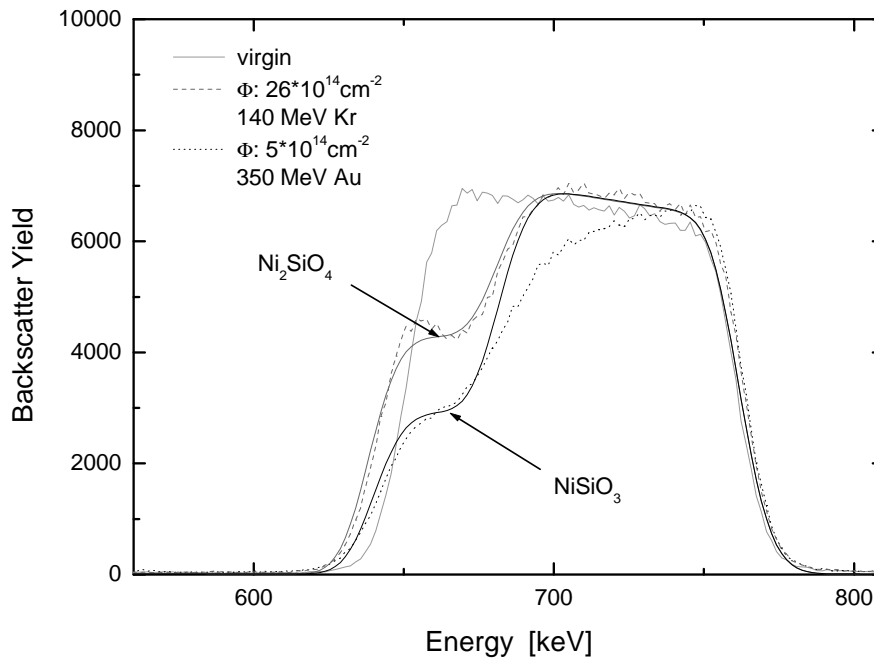
Bei NiO/Si lässt sich ein durchaus interessanter Effekt beobachten. Bestrahlt man NiO/Si mit höheren Fluenzen, treten an der Ni-Interface-Kante des RBS-Spektrums Knicke auf (siehe Abb. 4.10). Die Proben wurden nicht zur Bestimmung der Mischraten verwendet, da sich ihre Konzentrationsprofile nicht durch ein Gauss'sches Konzentrationsprofil beschreiben lassen. Die Grenzflächenverbreiterung ist hier also nicht mehr klar definiert. Eine genauere Betrachtung dieser Spektren lohnt dennoch, da solche Knicke im RBS-Spektrum oft ein erster Hinweis auf Phasenbildung sind. In Abbildung 4.10 sind neben dem Spektrum der unbestrahlten NiO/Si-Probe, Spektren von Kr ( $26 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  140 MeV) und Au ( $5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  350 MeV) bestrahlten Proben zu sehen. Die bestrahlten Proben weisen einen leicht erhöhten Ni-Yield an der Oberfläche auf. Interessanter ist jedoch, dass bei beiden Spektren ein Knick an der Ni-Interface-Kante auftritt, der bei der Kr bestrahlten Probe höher liegt als bei der Au bestrahlten Probe. Die Knicke finden sich, wenn auch etwas weniger ausgeprägt, auch an der Si-Interface-Kante wieder. Nach Profilometermessungen können Rauigkeiten hierbei ausgeschlossen werden.



**Abbildung 4.10:** RBS-Spektren von NiO/Si bestrahlt mit 140 MeV Kr, 350 MeV Au sowie unbestrahlt. Die Messungen wurden mit 1 MeV He-Ionen durchgeführt.

Abbildung 4.11 zeigt den zu Ni gehörigen Ausschnitt der Spektren aus Abbildung 4.10 noch einmal vergrößert. Außerdem sind Simulationen des Computerprogramms RUMP [Doo86] überlagert. Die Ni-Konzentration erhöht sich an der Oberfläche danach von NiO auf  $\text{Ni}_{1,1}\text{O}$ . Unter der etwa 70 nm dicken  $\text{Ni}_{1,1}\text{O}$ -Schicht folgt eine etwa 40 nm dicke Schicht, die sich aus Ni, Si und O zusammensetzt. Der Knick in der Kr bestrahlten Probe lässt sich durch die Zusammensetzung Ni:Si:O = 2:1:4 gut simulieren. Die Au bestrahlte Probe hat dagegen einen Knick, der der Zusammensetzung Ni:Si:O = 1:1:3 entsprechen könnte. In der Tat sind die zwei Phasen  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{NiSiO}_3$  bekannt. Die Sauerstoffkonzentration in  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  bzw. in  $\text{NiSiO}_3$  ist jedoch relativ zur Nickelkonzentration größer als in NiO. Das Anwachsen der Nickelkonzentration in der Deckschicht der bestrahlten Proben deutet darauf hin, dass Sauerstoff von dort zur Grenzfläche hin diffundiert ist. Der Sauerstoffverlust in der Deckschicht reicht jedoch nicht aus, um den Bedarf in der Zwischenschicht zu kompensieren. Allerdings sind auch Abweichungen zwischen den Spektren und den Simulationen vorhanden. Es wäre denkbar, dass sich neben  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{NiSiO}_3$  auch Nickelsilizide wie  $\text{NiSi}_2$  gebildet haben. Tatsächlich lässt sich die Si Flanke der Kr bestrahlten Probe besser beschreiben, wenn man unter der Deckschicht zunächst nur 27 nm  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  annimmt

und als weitere Schicht etwa 12 nm  $NiSi_2$  folgen lässt. Da man mit Hilfe von RBS-Messungen nur Informationen über die Stöchiometrie in einer Probe, nicht jedoch über Phasen bekommt, müssen phasensensitive Methoden wie zum Beispiel XRD Klarheit in dieser Frage bringen. Genauere Untersuchungen der Phasenbildung durch Ionenbestrahlung im Bereich elektronischer Energiedeposition könnten ein lohnendes Thema zukünftiger Arbeiten sein.

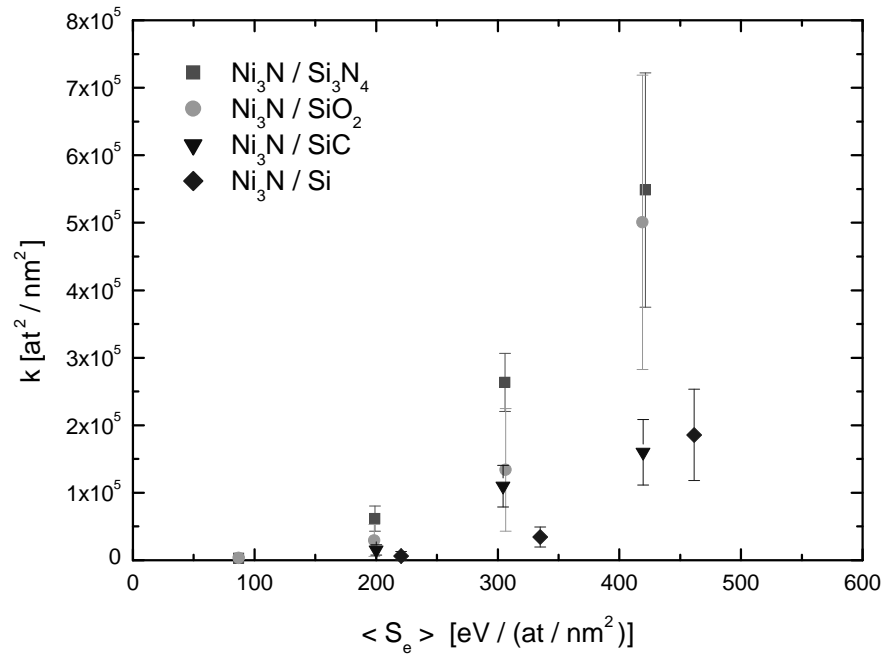


**Abbildung 4.11:** Ni-Ausschnitt der Spektren in Abbildung 4.10. Die durchgezogenen Linien sind RBS-Simulationen des Computerprogramms RUMP [Doo86]

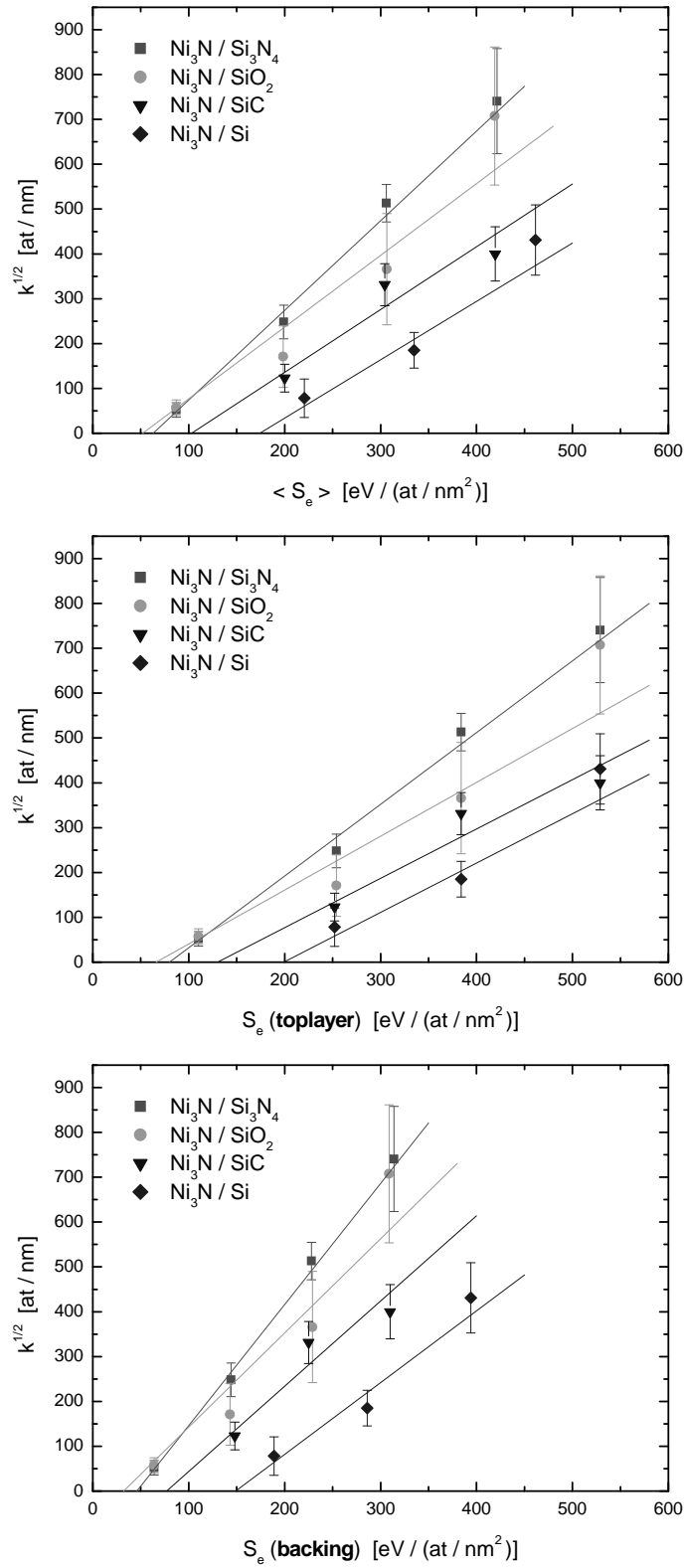
#### 4.4 Grenzflächendurchmischung in $Ni_3N$ auf verschiedenen Substraten

Nachdem bisher nur Schichtsysteme mit oxidischen Deckschichten betrachtet wurden, widmet sich dieses Kapitel Schichtsystemen, in denen die Deckschicht Stickstoff basiert ist. Es wurde  $Ni_3N$  auf verschiedenen Si Verbindungen ( $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $Si$ ) untersucht. Die Schichtsysteme wurden analog zu den bisherigen Experimenten mit schnellen schweren Ionen von 90 MeV Ar ( $S_e(Ni_3N) = 110 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) bis 350 MeV Au ( $S_e(Ni_3N) = 529 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) bestrahlt und anschließend die Grenzflächendurchmischung mittels RBS Analyse untersucht. In Abbildung 4.12 sind die beobachteten Mischraten  $k$  über dem mittleren elektronischen Abbremsquerschnitt

$\langle S_e \rangle$  aufgetragen. Sowohl  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$  als auch  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$  zeigen keine Grenzflächendurchmischung aufgrund von 90 MeV Ar-Bestrahlung. Bestrahlt man die Systeme jedoch mit schwereren Ionen (Kr, Xe, Au) und entsprechend größerer elektronischer Energiedeposition, beobachtet man einen mit  $S_e$  wachsenden Mischeffekt. Die Mischrate fällt jedoch etwas kleiner als bei den bisher untersuchten oxidischen Schichtsystemen (vergleiche Kapitel 4.2, 4.3 und Anhang B) aus.  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiC}$  und  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}$  zeigen erst bei der Bestrahlung mit Xe-Ionen einen deutlichen Mischeffekt. Kr-Bestrahlung führt bei diesen Systemen hingegen nur zu geringen Effekten. Der Unterschied wird deutlicher, wenn man die Auftragung von  $k^{1/2}$  über dem elektronischen Abbremsquerschnitt in Abbildung 4.13 betrachtet. Die Schwellen  $S_{ec}$  für die Grenzflächendurchmischung sind für die einzelnen Systeme, abhängig vom Substrat, relativ unterschiedlich. Für  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$  und  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$  sind die Schwellen mit  $S_{ec}(\text{SiO}_2) = (38 \pm 11) \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  bzw.  $S_{ec}(\text{Si}_3\text{N}_4) = (46 \pm 7) \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  recht niedrig. Auch wenn die Schwellen  $S_{ec}$  für  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiC}$  und  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}$  mit hohen Fehlern behaftet sind, so weisen sie doch signifikant höhere Werte auf. Zwar sind die Schwellen der Grenzflächendurchmischung der  $\text{Ni}_3\text{N}$ -Schichtsysteme sehr unterschiedlich, die Mischeffizienzen  $\eta$  liegen jedoch für alle vier Systeme dicht beieinander (siehe Anhang C). Im Vergleich zu den oxidischen Schichtsystemen fallen die Mischeffizienzen etwas geringer aus.



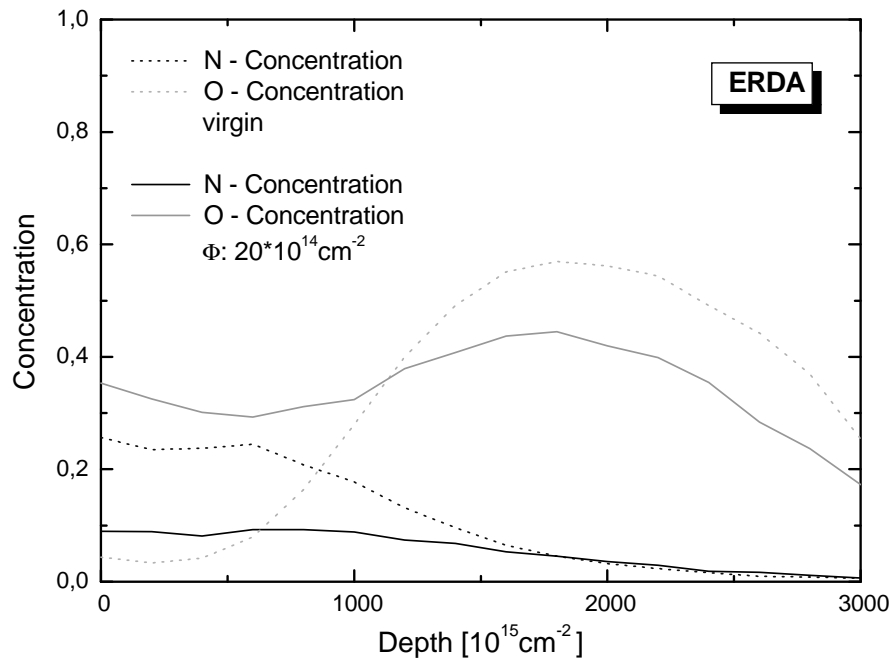
**Abbildung 4.12:** Abhängigkeit der Mischrate  $k = \Delta\sigma^2/\Phi$  vom elektronischen Abbremsquerschnitt  $\langle S_e \rangle$ .  $\langle S_e \rangle$  wurde über die  $Ni_3N$ -Deckschicht und das Backing gemittelt.



**Abbildung 4.13:** Abhängigkeit der Wurzel der Mischrate  $k^{1/2}$  vom elektronischen Abbremsquerschnitt gemittelt über beide Schichten  $\langle S_e \rangle$  (oben), des Toplayers  $S_e(\text{Ni}_3\text{N})$  (Mitte) bzw. des Backings  $S_e(\text{backing})$  (unten)

Am Hahn–Meitner–Institut in Berlin wurden an einer  $Ni_3N/SiO_2$ –Probe exemplarisch ERDA–Messungen (elastic recoil detection analysis) mit 230 MeV Xe–Ionen durchgeführt. Ziel war es, ergänzend zu den RBS–Messungen, genauere Informationen über die Konzentration der leichten Komponenten N und O im Schichtsystem zu gewinnen. In der  $Ni_3N$ –Deckschicht der unbestrahlten Probe liegt die N–Konzentration wie erwartet bei etwa 25%, die O–Konzentration von  $SiO_2$  wird dagegen mit knapp 60% etwas unterschätzt (siehe Abbildung 4.14). Nach der Bestrahlung mit  $20 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  230 MeV Xe–Ionen beobachtet man (auch in den RBS–Spektren) eine vollständige Durchmischung der Deckschicht mit dem Substrat. Die O–Konzentration liegt in der gesamten Deckschicht über 30%. Der bestrahlte Probenbereich zeigt gegenüber dem unbestrahlten Bereich einen deutlichen N–Verlust.

Ein leichter N–Verlust an der Oberfläche wurde auch bei anderen  $Ni_3N/SiO_2$ –Proben beobachtet (siehe Abbildung 4.15). Er liegt in der Regel aber unter 3% und ist daher für die Auswertung der Grenzflächendurchmischung nicht relevant.

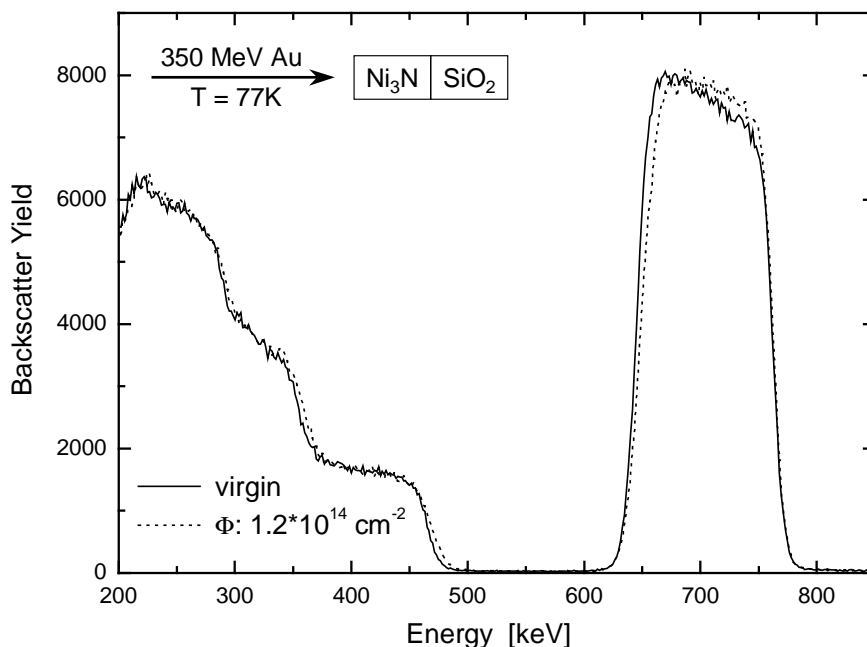


**Abbildung 4.14:** N– und O–Konzentrationen in  $Ni_3N/SiO_2$  in einer mit 230 MeV Xe bestrahlten Probe, dabei wurden die Profile aus ERDA–Messungen mit 230 MeV Xe berechnet.

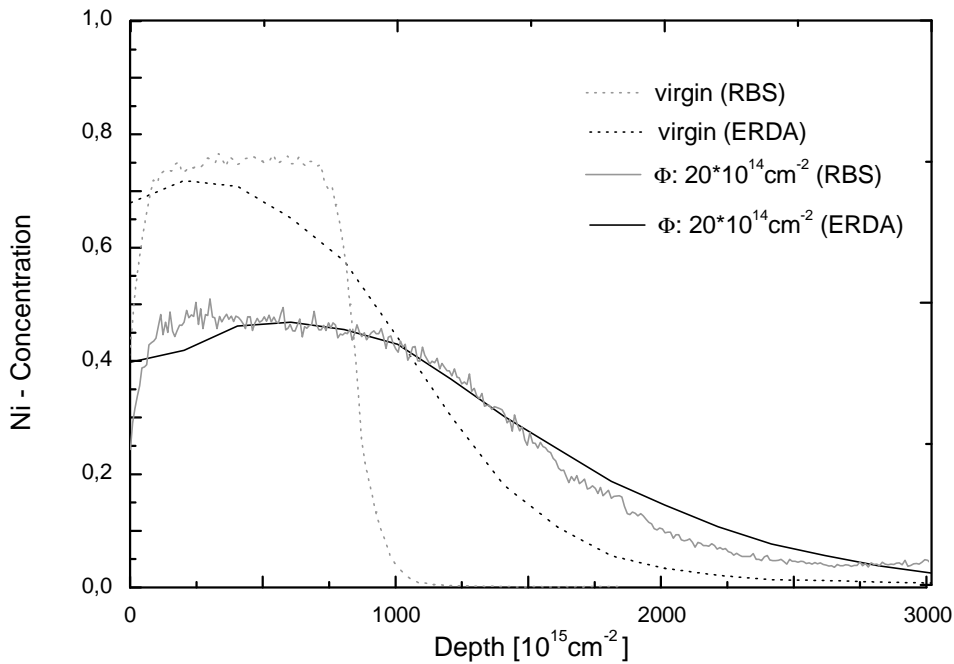
Bereits bei den leichten Elementen fällt das an der Grenzfläche der unbestrahlten Probe stark verbreiterte Profil auf. Besonders deutlich wird dies aber, wenn man die Ni–Profile, die aus den ERDA–Messungen berechnet wurden, mit denen aus den RBS–

Messungen vergleicht (siehe Abbildung 4.16). Die Verbreiterung lässt sich nicht durch Energiestraggling (nach Bohr [Tes95]) erklären, das bezogen auf den Energieverlust in  $\text{Ni}_3\text{N}$  bei RBS bei etwa 7% und bei ERDA bei 3% liegt. Allerdings wurde im Gegensatz zu den RBS-Messungen bei den ERDA-Messungen die Detektoraufösung nicht berücksichtigt, was vermutlich das stark verbreiterte Konzentrationsprofil erklärt. Es ist aber auch denkbar, dass bei der Messung des unbestrahlten Bereichs der Probe auch ein Teil des bestrahlten Bereichs mit gemessen wurde. Zur quantitativen Analyse der Grenzflächendurchmischung eignen sich die ERDA-Daten daher nicht, auch wenn die mittels RBS und ERDA bestimmten Grenzflächenverbreiterungen nicht im Widerspruch zueinander stehen ( $\Delta\sigma^2$  (RBS) =  $(23 \pm 2) \cdot 10^4 \text{ at}^2/\text{nm}^4$ ,  $\Delta\sigma^2$  (ERDA) =  $(16 \pm 6) \cdot 10^4 \text{ at}^2/\text{nm}^4$ ).

Als Nebenresultat zeigt sich bei der Messung, dass ERDA sehr gut geeignet ist, um die absolute Konzentration von leichten Targetkomponenten zu bestimmen. So wurde die Bor-Dotierung des Si-Wafers mit  $3 \cdot 10^{-4} \text{ B}$  nachgewiesen, was mit den Herstellerangaben sehr gut übereinstimmt.

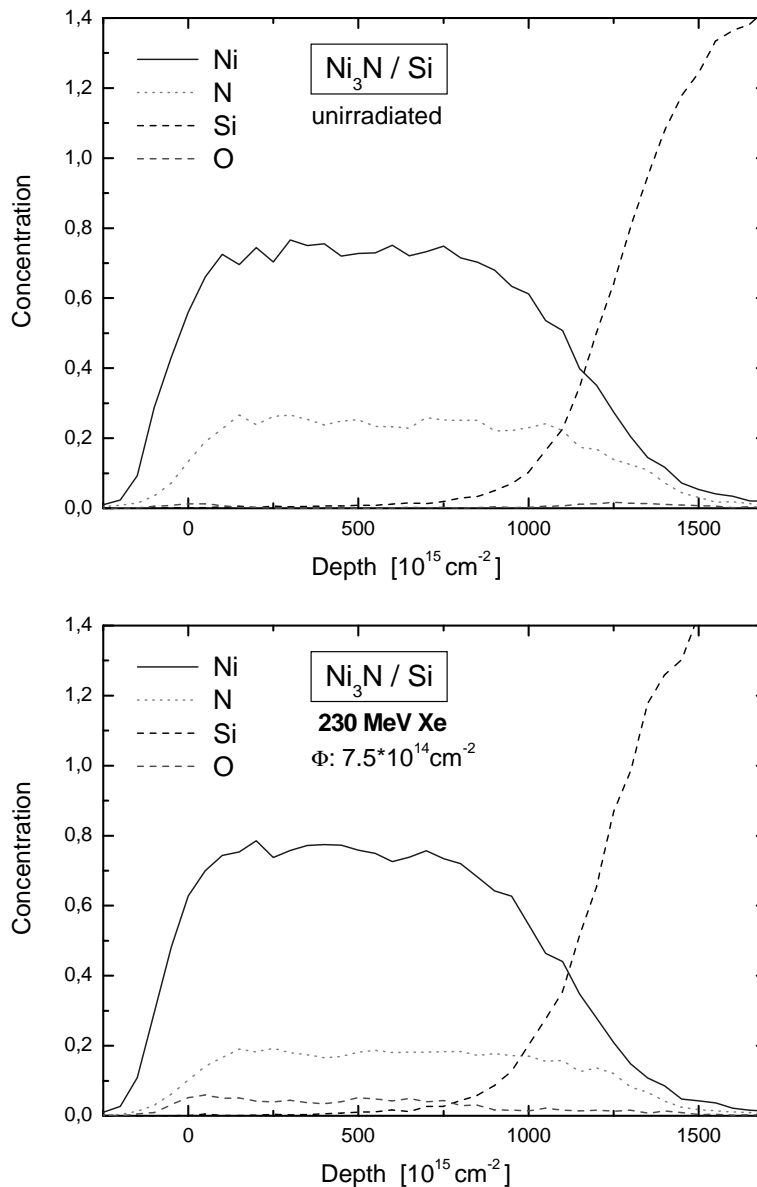


**Abbildung 4.15:** RBS-Spektren von  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$ , unbestrahlt und bestrahlt mit 350 MeV Au-Ionen. Die RBS-Messungen wurden mit 1 MeV He durchgeführt.



**Abbildung 4.16:** Ni-Konzentration in  $Ni_3N/SiO_2$  in einer mit 230 MeV Xe bestrahlten Probe, dabei wurden die Profile einmal aus RBS-Messungen mit 0.9 MeV He und einmal aus ERDA-Messungen mit 230 MeV Xe berechnet.

Es wurden auch ERDA-Messungen an einer  $Ni_3N/Si$ -Probe mit 53 MeV I-Ionen durchgeführt. Diese Messungen erfolgten am TOF-ERDA-Messstand des Tandem-Beschleunigers der University of Helsinki. In Abbildung 4.17 sind die aus den ERDA-Messungen gewonnenen Konzentrationsprofile für die unbestrahlte und die mit  $\Phi = 7.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV Xe bestrahlte Probe dargestellt. Ähnlich wie bei  $Ni_3N/SiO_2$  erkennt man aus den Profilen der unbestrahlten Probe, dass das Ni/N-Verhältnis etwa 3:1 entspricht. Die Bestrahlung führt auch hier zu N-Verlust und einer Anreicherung von Sauerstoff in der Probe, so dass der Sauerstoffgehalt etwa 4% beträgt. Da die Tiefenaufösung hier ebenfalls schlechter ist als bei den entsprechenden RBS-Messungen, wurden die ERDA-Daten nicht zur Bestimmung der Grenzflächendurchmischung verwendet.

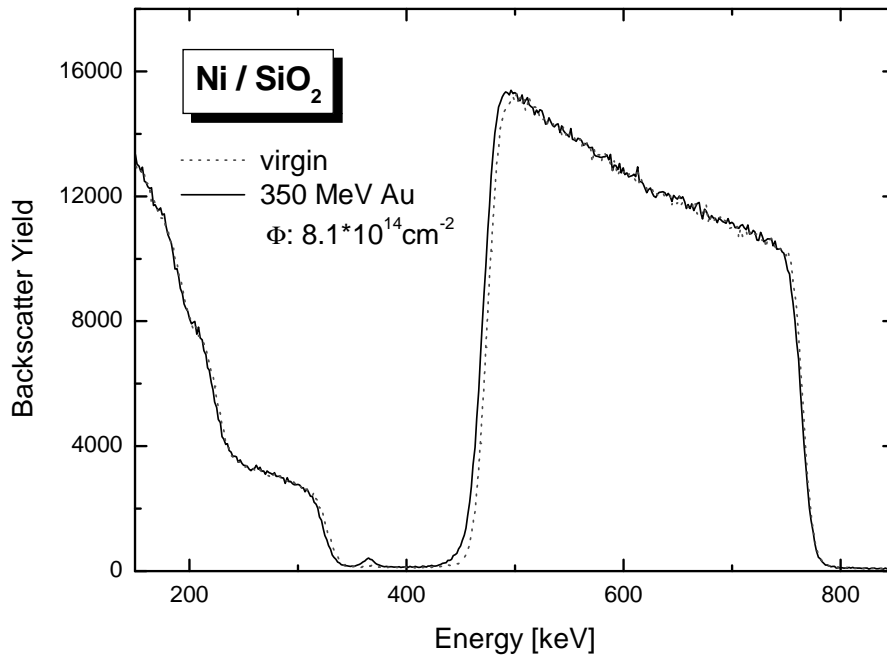


**Abbildung 4.17:** Ni-, N-, Si- und O-Konzentration in einer unbestrahlten sowie einer mit  $\Phi = 7.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV Xe bestrahlten Ni<sub>3</sub>N/Si-Probe. Die Konzentrationsprofile wurden aus ERDA-Messungen mit 53 MeV I-Ionen gewonnen.

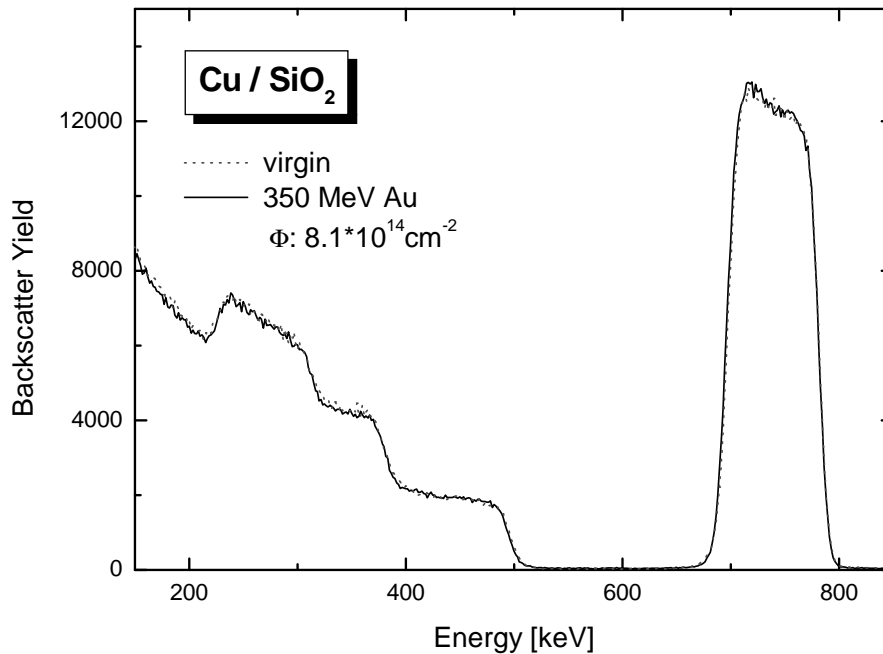
#### 4.5 Grenzflächendurchmischung in Metallen auf SiO<sub>2</sub>

Als weitere Materialgruppe wurden Metalle auf SiO<sub>2</sub> untersucht. Dabei wurde das Mischverhalten von Ni/SiO<sub>2</sub> sowie Cu/SiO<sub>2</sub> betrachte. Die Schichtsysteme wurden mit schnellen schweren Ionen bis 350 MeV Au bestrahlt. Obwohl damit in den Metallen bereits relativ hohe elektronische Abbremsquerschnitte erreicht werden

( $S_e(\text{Ni}) = 620 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ,  $S_e(\text{Cu}) = 640 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ), ist bei keiner der bestrahlten Proben ein Mischeffekt erkennbar. In den Abbildungen 4.18 und 4.19 sind RBS-Spektren von Ni/SiO<sub>2</sub> bzw. Cu/SiO<sub>2</sub>, bestrahlt mit 350 MeV Au, zu sehen. Trotz der sehr hohen Fluenzen ( $\Phi = 8.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), mit denen die Proben bestrahlt wurden, ist weder an der Ni- noch an der Cu-Grenzflächenkante ein Abflachen der Kante gegenüber den unbestrahlten Referenzproben und damit ein Mischeffekt zu erkennen. Zwar zeigen weder Ni/SiO<sub>2</sub> noch Cu/SiO<sub>2</sub> im untersuchten Energiebereich Grenzflächendurchmischungen, aber es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Fe/SiO<sub>2</sub> bereits bei der Bestrahlung mit 230 MeV Xe deutliche Mischeffekte aufweist [Ren02]. Ein genauerer Vergleich der Systeme erfolgt in Abschnitt 5.2.



**Abbildung 4.18:** RBS-Spektren von Ni/SiO<sub>2</sub>, bestrahlt mit 350 MeV Au und unbestrahlte. Die RBS-Messungen wurden mit 1 MeV He<sup>+</sup>-Ionen durchgeführt.

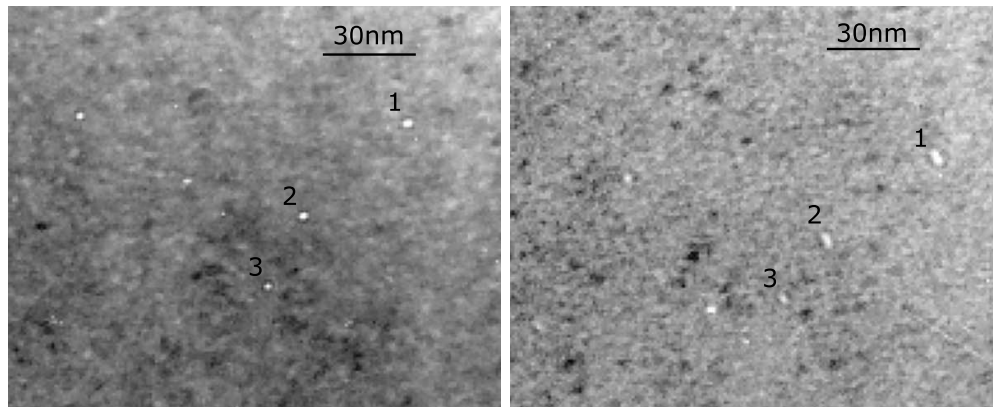


**Abbildung 4.19:** RBS-Spektren von Cu/SiO<sub>2</sub>, bestrahlt mit 350 MeV Au und unbestrahlt. Die RBS-Messungen wurden mit 1 MeV He<sup>+</sup>-Ionen durchgeführt.

#### 4.6 Einzelspuren in NiO-Einkristallen und in NiO-Schichten

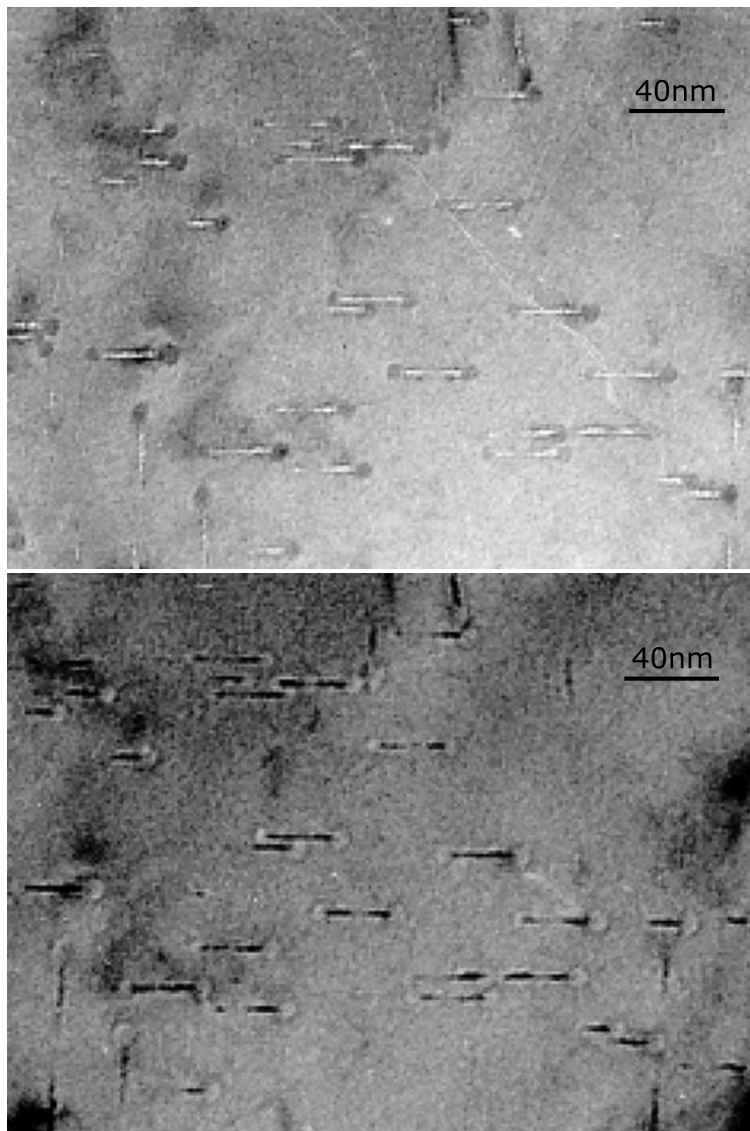
In einem ersten Experiment wurde ein NiO-Einkristall (100) von 5 mm x 5 mm je zur Hälfte mit  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  140 MeV Kr bzw. mit  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV Xe bestrahlt. Anschließend wurde die Probe Querschnitt-TEM-präpariert (siehe Kapitel 3.3.4) und untersucht. Dabei zeigten sich keinerlei Hinweise auf Ionenspuren.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde NiO zunächst TEM-präpariert und anschließend mit 90 MeV Ar, 140 MeV Kr, 230 MeV Xe bzw. 350 MeV Au bestrahlt. Dazu wurden die Proben vorsichtig auf Objektträger geklebt, so dass sie nach der Bestrahlung mit Aceton wieder abgelöst und direkt zur TEM-Messung verwendet werden konnten. Alle im Folgenden aufgeführten TEM-Bilder wurden an einem 200 kV-Mikroskop des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle aufgenommen.



**Abbildung 4.20:** TEM-Aufnahme mit 200 kV eines NiO-Einkristall, bestrahlt mit  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  140 MeV Kr. Links: Probe in Aufsicht, rechts: Probe  $40^\circ$  verkippt

Nach der Bestrahlung mit  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  90 MeV Ar sind keine Hinweise auf Ionenspuren erkennbar. Der elektronische Abbremsquerschnitt liegt hier bei  $S_e(\text{NiO}) = 92 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ . Dagegen sind nach der Bestrahlung mit  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  140 MeV Kr ( $S_e(\text{NiO}) = 215 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) erste Hinweise auf Spurbildung zu erkennen. In Abbildung 4.20 sind vereinzelt kleine weiße Punkte in der NiO-Matrix zu sehen. Die linke Abbildung zeigt die Probe in der Aufsicht. Rechts ist sie um etwa  $40^\circ$  gegen die Probennormale verkippt. Korrespondierende Punkte sind an einigen Beispielen jeweils mit gleichen Ziffern markiert. Erscheinen die hellen Stellen in der Aufsicht kreisförmig, so erkennt man unter Verkipfung etwas verlängerte Gebilde. Es kann hier allerdings nicht von durchgehenden Ionenspuren gesprochen werden, da die Schichtdicke im Bildbereich noch etwa 50 – 100 nm beträgt. Vielmehr handelt es sich um Spuransätze von etwa 2 – 3 nm Durchmesser und 4 – 8 nm Länge. Die Anzahl der Spuransätze ist auch deutlich geringer, als aufgrund der Ionenfluenz zu erwarten wäre. Nach einer groben Abschätzung ist demnach nur etwa jeder fünfte Ioneneinschlag in TEM sichtbar.

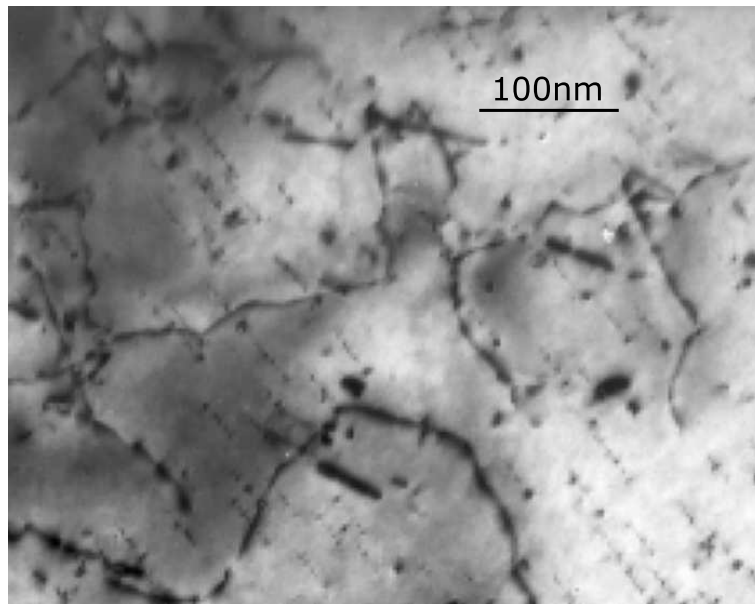


**Abbildung 4.21:** TEM-Aufnahme mit 200 kV einer um  $30^\circ$  verkippten NiO-Einkristall-Probe, bestrahlt mit  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV Xe. Oben: Unterfokus, unten: Überfokus

Deutliche Ionenspuren sind nach der Bestrahlung mit 230 MeV Xe zu erkennen. In Abbildung 4.21 sind die Tracks unter einem Verkipfungswinkel von etwa  $30^\circ$  aufgenommen. Man erkennt jeweils am Anfang und am Ende der Spur ein kugelförmiges Gebilde, wobei bei nicht durchgängigen Spuren eine der Kugeln fehlt. Zählt man die Spuren auf einer ca.  $0.6 \mu\text{m}^2$  großen Fläche aus, ergibt sich eine Flächenbelegung von  $(2.9 \pm 0.2) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Bei der Fehlerabschätzung wurde eine Poissonverteilung zu Grunde gelegt. Die Flächenbelegung stimmt sehr gut mit der Bestrahlungsfluenz von  $(3.0 \pm 0.4) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  überein. Jeder Ioneneinschlag hinterlässt demnach auch eine

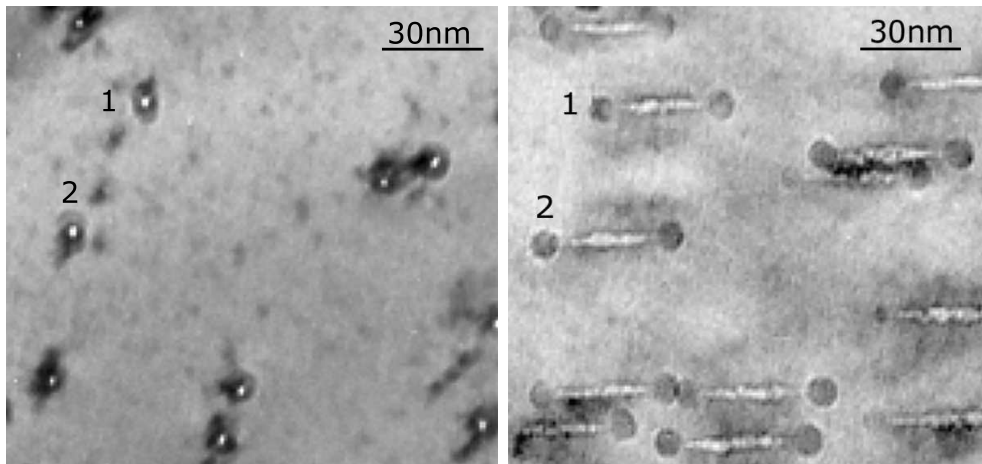
Ionenspur. Vereinzelt sind verlängerte Ionenspuren in abweichender Richtung zu beobachten. Hierbei handelt es sich vermutlich um Spuren, die durch z. B. an Blenden gestreute Ionen erzeugt wurden.

Auffallend ist der Unterschied in den Farbkontrasten der Spuren im oberen Bild gegenüber denen im unteren Bild der Abbildung 4.21. Das obere Bild wurde mit Unterfokus aufgenommen, das untere dagegen mit Überfokus. Die Kontraständerung ist typisch für Fresnelkontraste, die häufig ein Anzeichen für Hohlräume sind. Demnach würde es sich bei den Ionenspuren gar nicht um amorphe Spuren handeln, sondern um *leere* Spuren. Entsprechend lässt sich in den Kugeln an den Spuren eine Materialanreicherung vermuten.



**Abbildung 4.22:** TEM-Aufnahme mit 200 kV einer um  $30^\circ$  verkippten NiO-Einkristall-Probe, bestrahlt mit  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV Xe. Die dunklen Linien zeigen Versetzungen im Kristall.

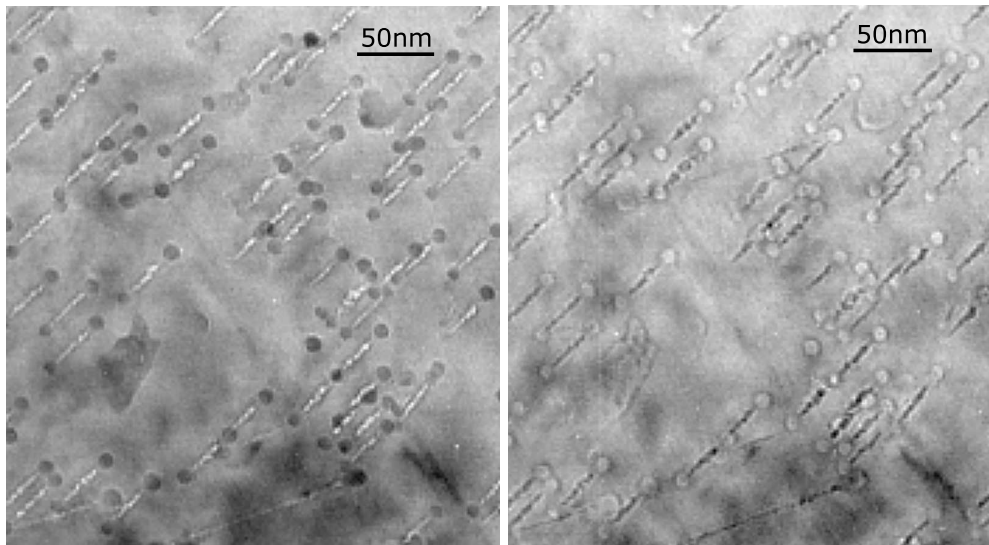
In Abbildung 4.22 ist die Xe bestrahlte Probe mit nicht genau definiertem Beugungs-  
kontrast aufgenommen. Hier wird deutlich, dass die Güte der NiO-Einkristalle nicht  
besonders gut ist, was sich in der hohen Zahl von Versetzungen zeigt, die als dunkle  
Linien zu erkennen sind. Auch die Ionenspuren sind als dunkle, diagonal verlaufende  
Perlenketten mit entsprechend schlechterer Auflösung zu sehen.



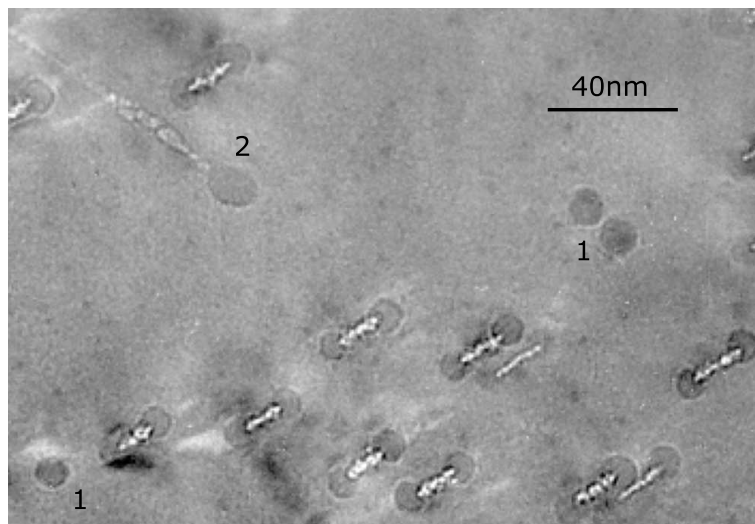
**Abbildung 4.23:** TEM-Aufnahme mit 200 kV eines NiO-Einkristall, bestrahlt mit  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  350 MeV Au. Links: Probe in Aufsicht, rechts: Probe  $40^\circ$  verkippt. 1, 2 zeigen korrespondierende Spuren.

Das linke Bild der Abbildung 4.23 zeigt die mit  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  350 MeV Au bestrahlte NiO-Probe in der Aufsicht. Die Ionenspuren sind als weiße Punkte, umgeben von dunklen Schatten, zu erkennen. Rechts ist der gleiche Bildausschnitt bei einem Verkipfungswinkel von etwa  $40^\circ$  zu sehen. Zur besseren Orientierung sind zwei der Spuren mit Ziffern gekennzeichnet. Die Spuren fallen im Vergleich zur Xe Bestrahlung deutlicher und auch etwas größer aus, wobei praktisch jede Spur durchgehend ist und an beiden Enden je eine Kugel aufweist. Allerdings liegt der elektronische Abbremsquerschnitt bei 230 MeV Xe bei  $S_e(\text{NiO}) = 327 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ , dagegen ist er bei der 350 MeV Au bereits bei  $S_e(\text{NiO}) = 449 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ .

In Abbildung 4.24 ist der Fresnelkontrast der Au bestrahlten Probe im Unterfokus (links) und Überfokus (rechts) zu sehen.



**Abbildung 4.24:** TEM-Aufnahme mit 200 kV einer um  $40^\circ$  verkippten NiO-Einkristall-Probe, bestrahlt mit  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  350 MeV Au. Links: Unterfokus, rechts: Überfokus

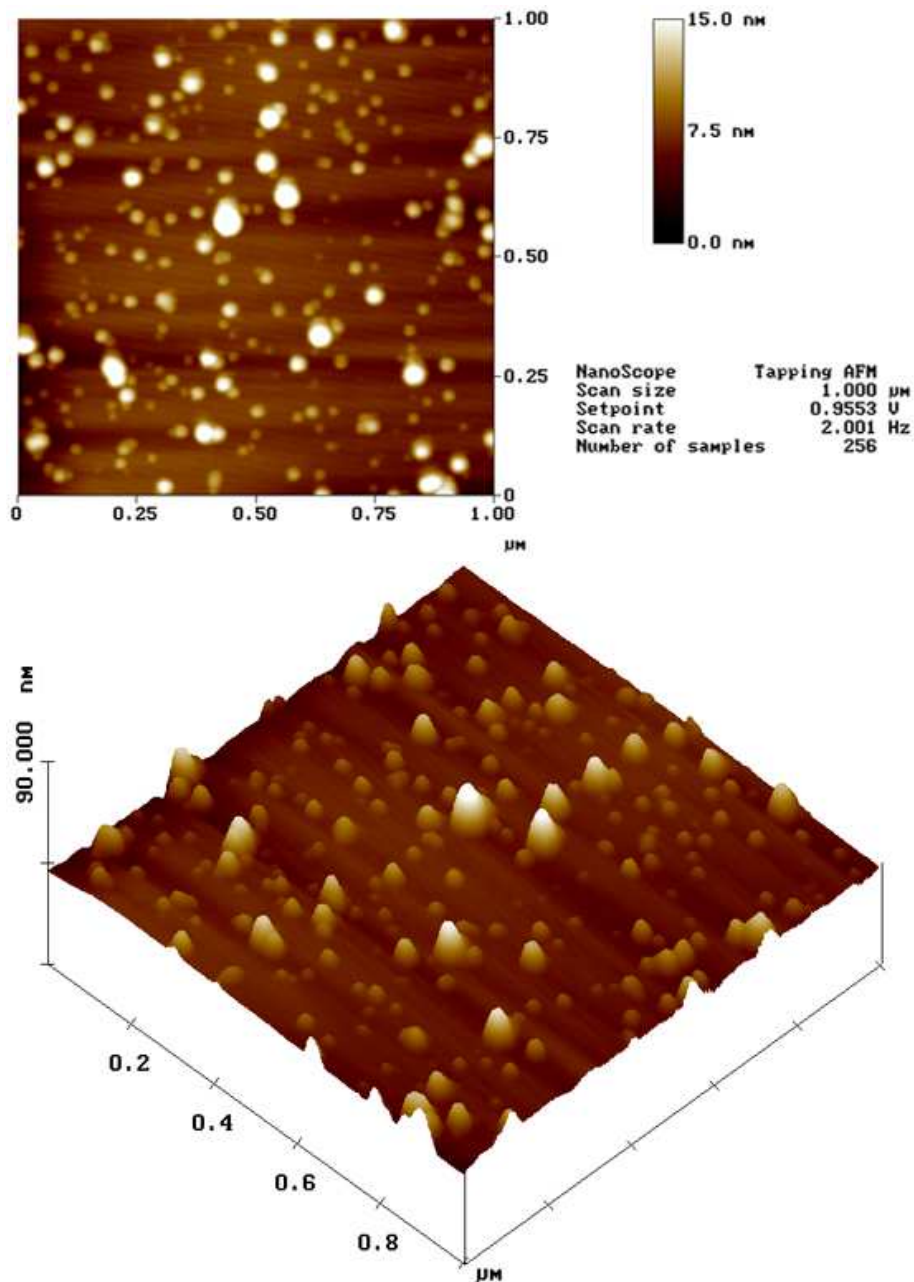


**Abbildung 4.25:** HREM-Aufnahme mit 400 kV einer um  $12^\circ$  verkippten NiO-Einkristall-Probe, bestrahlt mit  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  350 MeV Au.

Es wurde auch versucht, einige Aufnahmen mit stärkerer Vergrößerung am 400 kV-HREM zu machen. Allerdings sind die Spuren unter 400 kV nicht mehr stabil. Sie beginnen sich unter dem Strahl zu verändern und verschwinden sogar. Eine der wenigen Aufnahmen von einer um  $12^\circ$  verkippten Probe ist in Abbildung 4.25 zu sehen. Neben den üblichen Spuren und Kugeln erkennt man einige vereinzelte Kugeln

ohne zugehörige Spur (1). Es ist möglich, dass die Spuren unter Einwirkung des Elektronenstrahls verschwunden sind, was sich jedoch nicht eindeutig rekonstruieren lässt. Es ist auch eine deutlich längere Spur mit abweichender Richtung zu erkennen (2). Auffallend ist hier, dass die Ausscheidung am Ende der Spur größer ist und von der Form etwas abweicht. Auch in anderen Aufnahmen gewinnt man den Eindruck, dass die Größe der Ausscheidung mit der Länge der Ionenspur korreliert ist. Das fällt einerseits bei relativ langen Spuren mit abweichender Spurrichtung auf, aber auch im Vergleich der Spuren an dünneren und dickeren Stellen der keilförmig gedünnten Probe.

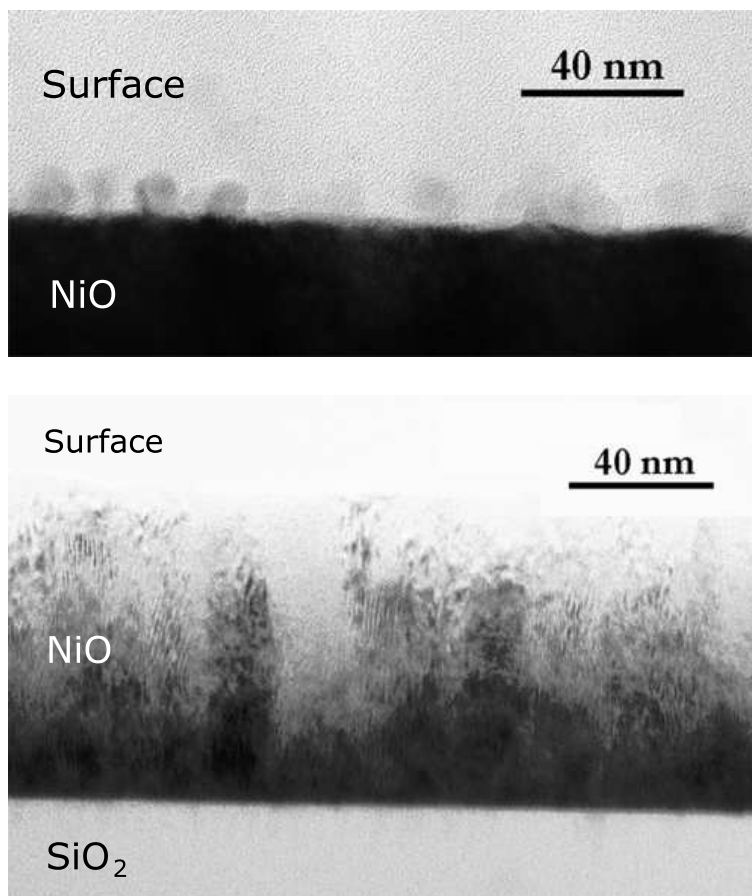
An der Au bestrahlten Probe ist ergänzend zu den TEM-Messungen eine AFM-Aufnahme der Oberfläche gemacht worden (siehe Abbildung 4.26). Auf der  $1 \mu\text{m}^2$  großen Fläche erkennt man eine Vielzahl von Hügeln, die im Schnitt etwa 10 nm hoch sind. Bestimmt man die Flächenbelegung aus der AFM-Aufnahme, so ergibt sich ein Wert von ca.  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Die experimentell bestimmte Ionenfluenz beträgt dagegen  $(4.1 \pm 0.6) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , was im Einklang mit der aus TEM bestimmten Flächenbelegung von  $(4.8 \pm 0.3) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  steht. Besonders hohe und breite Hügel im AFM-Spektrum sind allerdings wohl darauf zurückzuführen, dass eng beieinander liegende Spuren nicht aufgelöst werden, was zu einer vermeintlich niedrigeren Flächenbelegung führt. Der Durchmesser der Kugeln in den TEM-Bildern der mit Au bestrahlten Probe liegt etwa bei 10 nm, was sich mit der mittleren Hügelhöhe der AFM-Messung deckt. Demnach handelt es sich bei den beobachteten Strukturen auf den TEM-Bildern tatsächlich um kugelartige Ausscheidungen. Die Tatsache, dass auf der AFM-Messung breitere Hügel zu sehen sind, liegt darin begründet, dass es sich um eine Faltung der Oberflächenstruktur mit der AFM-Spitze handelt. Eine Entfaltung ist jedoch nur möglich, wenn die genaue Spitzengeometrie bekannt ist.



**Abbildung 4.26:** AFM-Messung der Oberfläche einer TEM gedünnten Probe, die mit  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  350 MeV Au bestrahlt wurde.

Neben NiO-Einkristallen wurde auch eine NiO/SiO<sub>2</sub>-Probe, wie sie zur Analyse der Grenzflächendurchmischung verwendet wurde, auf Spurbildung hin untersucht. Dazu wurde die Probe mit  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  2.4 GeV Bi-Ionen bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach einer Sandwich-Präparation (siehe Kapitel 3.3.4) der Probe wurden mit einem 200 kV Mikroskop des Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart TEM-

Messungen durchgeführt. Im oberen Bild der Abbildung 4.27 ist die Oberfläche der NiO-Schicht zu sehen. Hier sind ähnliche Kugelstrukturen zu beobachten, wie sie bei der Bestrahlung von NiO-Einkristallen auftreten. Auch diese Kugeln haben einen Durchmesser von etwa 10 nm, wobei in der NiO-Schicht selbst keine Anzeichen für Spurbildung zu erkennen sind. Eine EELS-Analyse mit 100 keV Elektronen ergibt, dass die Kugeln prinzipiell NiO enthalten, wobei die Ni-Konzentration gegenüber der NiO-Schicht um etwa 15 – 20 % erhöht ist.

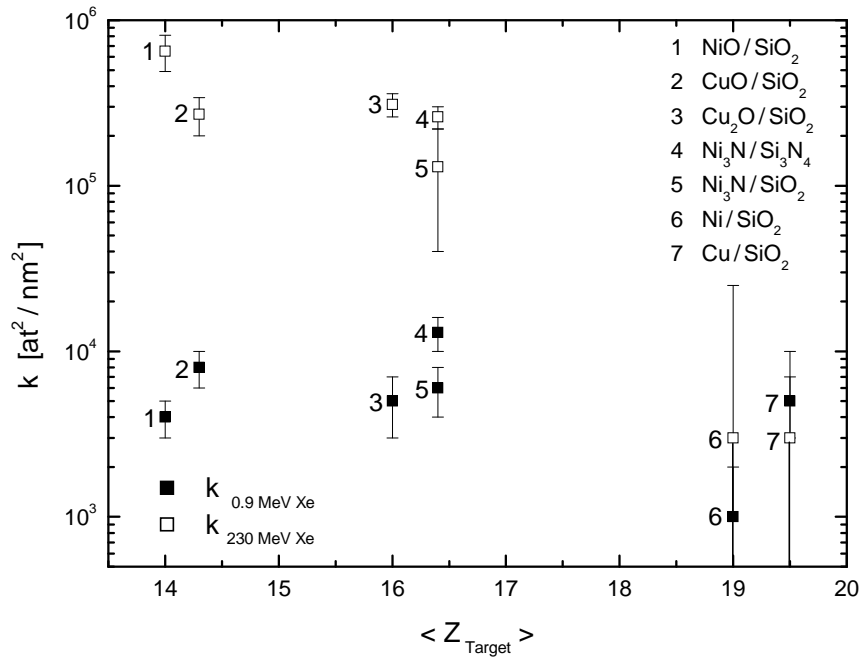


**Abbildung 4.27:** TEM-Messung einer NiO/SiO<sub>2</sub>-Probe, die mit  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  2.4 GeV Bi bestrahlt wurde. Oben: NiO-Oberfläche, unten: NiO/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche

#### 4.7 Grenzflächendurchmischung bei nuklearer Energiedeposition

Bei der Bestrahlung im Bereich nuklearer Energiedeposition wird die Energie des Ions durch elastische Stöße auf die Gitteratome übertragen, was somit unmittel-

bar Atomtransport zur Folge hat. Ein charakteristischer Unterschied zur Grenzflächendurchmischung im Bereich elektronischer Energiedeposition wäre demnach nicht überraschend. In Abbildung 4.28 sind die Mischraten von NiO/SiO<sub>2</sub>, CuO/SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>N/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>N/SiO<sub>2</sub>, sowie Ni/SiO<sub>2</sub> und Cu/SiO<sub>2</sub> über der mittleren Kernladungszahl  $Z$  der Targets aufgetragen. Dabei zeigen die offenen Symbole die Mischraten, die sich durch die Bestrahlung mit 230 MeV Xe ergeben. Die geschlossenen Symbole entsprechen den Mischraten der Bestrahlung mit 0.9 MeV Xe. Zwar ist der nukleare Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  bei 0.9 MeV Xe in den Schichtsystemen etwa um den Faktor 10 kleiner als der elektronische Abbremsquerschnitt  $S_e$  bei 230 MeV Xe, die Mischraten sind jedoch um zwei Größenordnungen kleiner (siehe B). Eine Ausnahme bilden die Systeme Ni/SiO<sub>2</sub> und Cu/SiO<sub>2</sub>, die bei der Bestrahlung mit 230 MeV Xe im Gegensatz zu den keramischen Schichtsystemen praktisch keine Grenzflächendurchmischung zeigen.



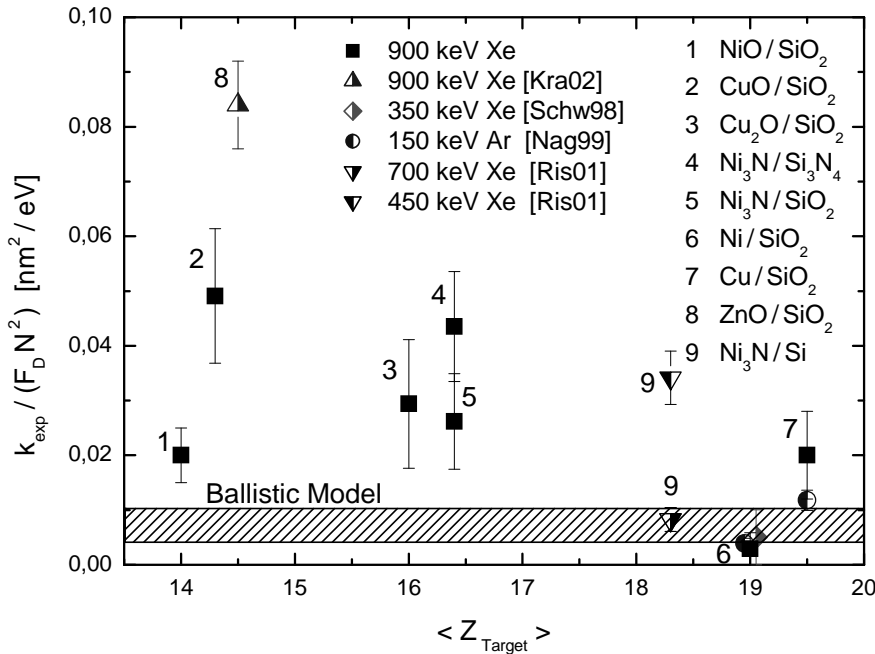
**Abbildung 4.28:** Vergleich der Mischraten bei Bestrahlung im Bereich nuklearen Energieverlusts (0.9 MeV Xe) mit Mischraten im Bereich elektronischen Energieverlusts (230 MeV Xe)

## 5 Diskussion

### 5.1 Mischeffekte bei nuklearer Energiedeposition

Die Bestrahlung von NiO/SiO<sub>2</sub>, CuO/SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>N/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>N/SiO<sub>2</sub>, sowie Ni/SiO<sub>2</sub> und Cu/SiO<sub>2</sub> mit 0.9 MeV Xe-Ionen führt zu einer vergleichsweise geringen Grenzflächendurchmischung (siehe Abschnitt 4.7). Nach Abschätzungen von Cheng [Che90] auf der Basis eines fraktalen Modells der Kollisionskaskaden ist zu erwarten, dass die Grenzflächendurchmischung in Schichtsystemen, deren Targetatome eine mittlere Ordnungszahl  $Z_T < 20$  haben, nur durch ballistische Verlagerungen verursacht wird. Diese Bedingung ist für die hier untersuchten Systeme gegeben. In Abbildung 5.1 werden die experimentellen Werte der Mischrate mit den theoretischen Vorhersagen des ballistischen Modells verglichen. Setzt man in Gleichung (2.30)  $\xi = 1$  und  $R_d = 1$  nm, so erhält man

$$\frac{k_b}{F_D N^2} = \frac{0.2}{E_d} R_d^2 \quad (5.1)$$



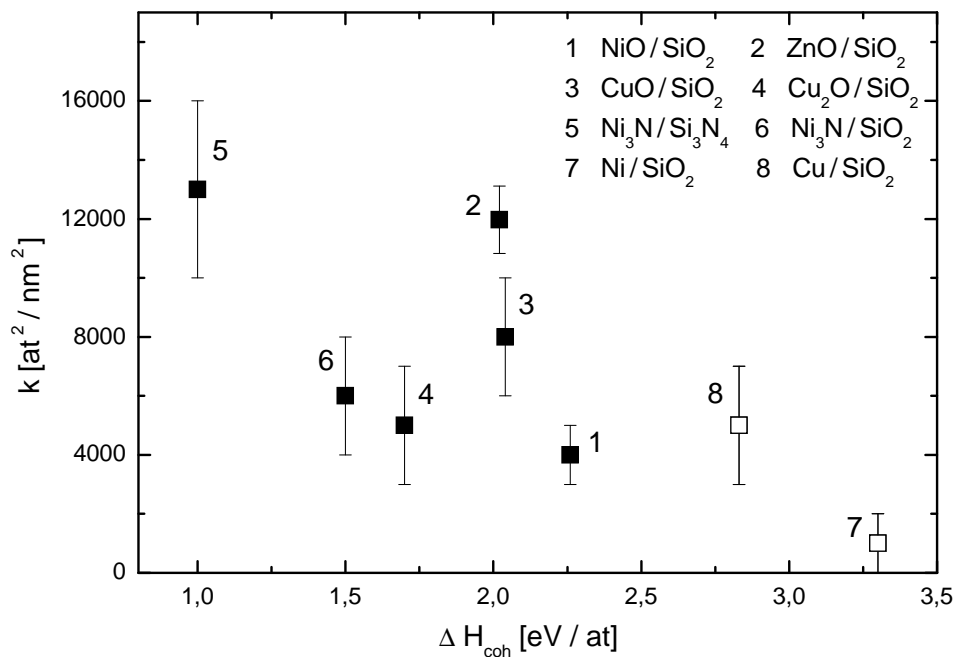
**Abbildung 5.1:** Die experimentell bestimmten Mischraten  $k_{exp}$  wurden aus Bestrahlungen mit 0.9 MeV Xe ermittelt. Der gestrichelte Bereich entspricht den theoretisch erwarteten Mischraten aufgrund des ballistischen Modells (Abschnitt 2.3.1), wobei  $20 \text{ eV} < E_d < 50 \text{ eV}$  angenommen wurde. (Die Werte für Ni/SiO<sub>2</sub> wurden zur besseren Übersicht etwas gegenüber  $Z_T = 19$  verschoben.)

Als grobe Abschätzung wurde die Gitterverlagerungsenergie  $E_d$  zwischen 20 eV und 50 eV variiert. Damit entspricht der gestrichelte Bereich in Abbildung (5.1) der theoretischen Vorhersage nach dem ballistischen Modell. Für Ni/SiO<sub>2</sub> und Cu/SiO<sub>2</sub> stimmen die experimentellen Werte recht gut mit den theoretischen Vorhersagen des ballistischen Modells überein. Dies gilt auch für die Daten aus anderen Arbeitsgruppen. So wurden beide Systeme von Nagel et al. [Nag99] mit 150 keV Ar Ionen bestrahlt. Schwickert [Schw99] bestrahlte Ni/SiO<sub>2</sub> mit 350 keV Xe Ionen und kam ebenfalls zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Tatsache, dass alle drei Werte von Ni/SiO<sub>2</sub> in Abbildung 5.1 praktisch übereinander liegen, zeigt insbesondere, dass die Mischrate  $k$  linear mit dem nuklearen Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  skaliert, was ebenfalls im Einklang mit dem ballistischen Modell steht.

Uneinheitliche Ergebnisse wurden bei der Bestrahlung von Ni<sub>3</sub>N/Si mit 450 keV bzw. 700 keV Xe Ionen von Rissanen [Ris01] beobachtet. Steht die Grenzflächendurchmischung bei der Bestrahlung mit 700 keV im Einklang mit dem ballistischen Modell, so liegt der Wert bei der Bestrahlung mit 450 keV doch deutlich darüber. Rissanen beobachtet allerdings in beiden Fällen einen nicht linearen Zusammenhang zwischen Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2$  und Ionenfluenz  $\Phi$  ( $\Delta\sigma^2/\Phi = k + m\Phi$ ). Neben der Grenzflächendurchmischung wurden in beiden Fällen ionenstrahlinduzierte Phasenbildungen (Ni<sub>2</sub>Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) mittels XRD beobachtet. Dies deutet sich schon in den RBS Spektren durch Knicke an den Interface-Kanten an, die allerdings vermutlich auch die genaue Bestimmung der Mischraten erschwert haben dürften. Die Bestrahlung von Ni<sub>3</sub>N/Si mit hochenergetischen Ionen (140 MeV Kr, 230 MeV Xe, 350 MeV Au) im Rahmen dieser Arbeit ergab dagegen keinerlei Hinweise auf Phasenbildung.

Die keramischen Schichtsysteme weisen alle eine im Vergleich zum ballistischen Modell erhöhte Grenzflächendurchmischung auf. Dies gilt auch für das von Kraft et al. untersuchte ZnO/SiO<sub>2</sub> [Kra02]. Da die mittleren Kernladungszahlen  $\langle Z_T \rangle$  dieser Systeme noch unterhalb der Metall/SiO<sub>2</sub> Systeme liegen, ist die Ausbildung von Thermal Spikes (siehe Kapitel 2.3.1), in denen chemisch getriebene Diffusion die Mischrate zusätzlich erhöhen würde, theoretisch nicht zu erwarten. Die Bestimmung der theoretischen Mischraten nach dem Local Thermal Spike Modell oder dem Global Thermal Spike Modell war leider nicht möglich, da die dazu nötigen Mischenthalpien  $\Delta H_{mix}$  der Systeme nicht verfügbar waren. Nach beiden Modellen sollte die Mischrate der Systeme jedoch auch mit wachsender Kohäsionsenergie  $\Delta H_{coh}$  sinken. In

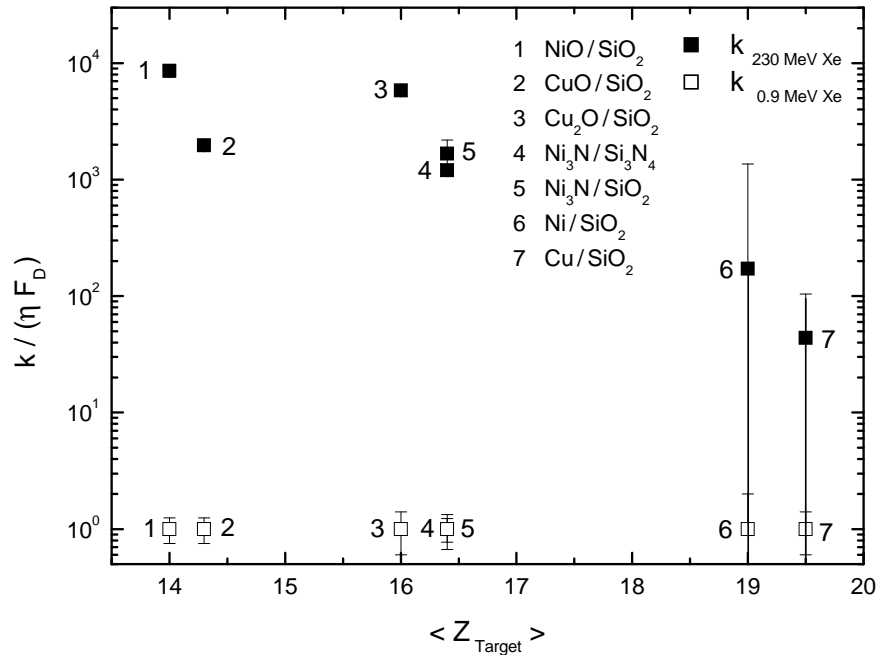
Abbildung 5.2 sind die Mischraten daher über der mittleren Kohäsionsenergie  $\Delta H_{coh}$  aufgetragen. Wider theoretischer Vorhersagen ist ein Abfall der Mischrates mit wachsender Kohäsionsenergie vom Trend her zu erkennen. Damit stellt sich die Frage, wie gut die Schwelle  $\langle Z_T \rangle = 20$ , oberhalb der sich raumfüllende Stoßkaskaden bilden können, tatsächlich ist. Zwar gilt die Grenzflächendurchmischung im Bereich nuklearen Energieverlusts eigentlich als gut verstanden. Vielleicht bedarf es bei keramischen Dünnschichtsystemen aber noch weiterer Untersuchungen und eventueller Nachbesserungen der Theorie.



**Abbildung 5.2:** Die experimentell bestimmten Mischraten  $k_{exp}$  sind über der mittleren Kohäsionsenergie  $\Delta H_{coh}$  der Schichtsysteme aufgetragen, wobei  $k_{exp}$  aus Bestrahlung mit 0.9 MeV Xe ermittelt wurde. Die Mischraten von Ni/SiO<sub>2</sub> und Cu/SiO<sub>2</sub> (offenen Symbole) sind im Einklang mit dem Ballistischen Modell.

Die Ursache der gegenüber dem ballistischen Modell erhöhten Mischrates lässt sich hier leider nicht abschließend klären. Für die Ergebnisse der Hochenergiebestrahlung, die im Folgenden näher betrachtet werden, spielen die Effekte aufgrund der nuklearen Energiedeposition jedoch keine Rolle. Geht man davon aus, dass die Grenzflächendurchmischung durch nuklearen Energieverlust linear mit  $F_D$  skaliert (entsprechend dem ballistischen Modell oder dem lokal thermal spike Modell), so lassen sich die Mischraten der Niederenergiebestrahlung mit denen der Hochenergiebestrahlung ver-

gleichem, indem sie auf  $F_D$  normiert werden. In Abbildung 5.3 wurden die Mischraten von NiO/SiO<sub>2</sub>, CuO/SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>N/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>N/SiO<sub>2</sub>, sowie Ni/SiO<sub>2</sub> und Cu/SiO<sub>2</sub> über der mittleren Kernladungszahl  $Z_T$  der Targets aufgetragen, dabei wurden die Werte auf  $F_D$  normiert und zusätzlich durch die Mischeffizienz  $\varepsilon = k_{keV}/F_D$  geteilt, wodurch die Werte der Niederenergiebestrahlung alle bei 1 liegen. Die geschlossenen Symbole zeigen die Werte, die sich durch die Bestrahlung mit 230 MeV Xe ergeben. Die offenen Symbole entsprechen den Werten der Bestrahlung mit 0.9 MeV Xe. Wie deutlich zu sehen ist, übersteigt die Grenzflächendurchmischung bei der Bestrahlung mit 230 MeV Xe den Effekt bei 0.9 MeV Xe um mehrere Größenordnungen und ist damit nicht durch den nuklearen Energieverlust des Ions verursacht. Effekte in diesem Energiebereich sind praktisch ausschließlich durch den elektronischen Energieverlust des Ions bedingt.

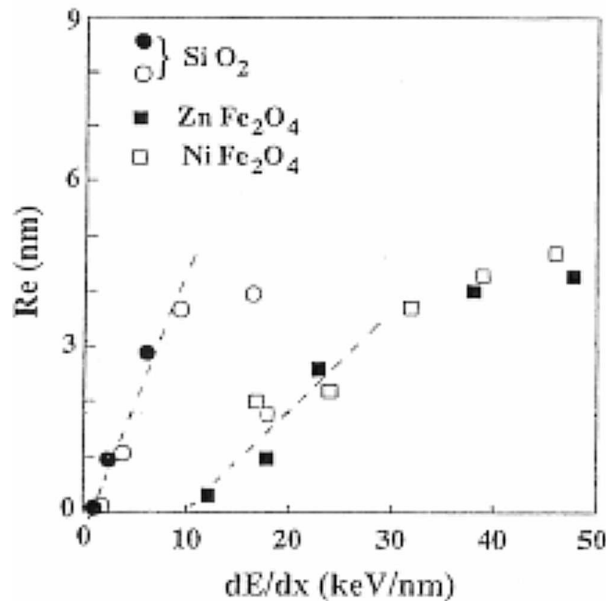


**Abbildung 5.3:** Die Mischraten wurden auf die Mischeffizienz  $\varepsilon = k_{keV}/F_D$ , bezogen auf die Niederenergiebestrahlung mit 900 keV Xe-Ionen, und auf den nuklearen Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  normiert. Die Werte sind aufgetragen über der mittleren Kernladungszahl  $Z_T$  der Targets. Die geschlossenen Symbole zeigen die Werte, die sich durch die Bestrahlung mit 230 MeV Xe ergeben. Die offenen Symbole entsprechen den Werten der Bestrahlung mit 0.9 MeV Xe.

## 5.2 Schwellenverhalten bei elektronischer Energiedeposition

Die Bestrahlung der untersuchten Keramik/Keramik-Schichten mit schweren energiereichen Ionen führt im Bereich elektronischer Energiedeposition ( $S_e \gg S_n$ ) zur Grenzflächendurchmischung. Der Mischprozess setzt bei allen untersuchten Systemen erst oberhalb einer systemabhängigen Schwelle  $S_{ec}$  ein. Inwieweit diese Schwellen von den einzelnen schichtbildenden Materialien abhängen, soll im Folgenden näher betrachtet werden.

Zunächst sei das System **NiO/SiO<sub>2</sub>** unter dieser Fragestellung diskutiert. Die Schwelle der Grenzflächendurchmischung beträgt bezogen auf den Energieverlust in SiO<sub>2</sub>:  $S_{ec}(\text{SiO}_2) = 53 \pm 3 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  und bezogen auf den Energieverlust in NiO:  $S_{ec}(\text{NiO}) = 78 \pm 5 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ . Für die Einzelsysteme wurde in anderen Experimenten ebenfalls ein Schwellenverhalten beobachtet. Toulemonde et al. [Tou94], [Tou96b] haben SiO<sub>2</sub>-Quartz auf Spurbildung durch Ionenbestrahlung im obigen Energiebereich untersucht. In Abbildung 5.4 ist der effektive Trackradius  $R_e$  in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlusts dargestellt. Daraus ergibt sich eine Trackbildungsschwelle von 1 - 2 keV/nm, was einem Abbremsquerschnitt von  $S_{et}(\text{SiO}_2) \approx 15 - 30 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  entspricht. Die Ionenbestrahlung eines Au-Markers in einer amorphen SiO<sub>2</sub>-Matrix führt zu einer Verbreiterung des Markers. Auch dieser Effekt setzt erst oberhalb einer Schwelle des elektronischen Energieverlusts ein, die nach Wiesner [Wie02] im selben Intervall wie die Spurbildungsschwelle nach Toulemonde liegt.



**Abbildung 5.4:** Trackradius  $R_e$  in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlusts nach [Tou94].

Für das dem NiO verwandte System  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ergibt sich nach Abbildung 5.4 eine Spurbildungsschwelle von etwa  $10 \text{ keV/nm}$ , was  $S_{et}(\text{NiFe}_2\text{O}_4) = 93 \text{ eV}/(\text{at/nm}^2)$  entspricht. Diese Schwelle steht im Einklang mit den Ergebnissen der Niederflussbestrahlung von NiO-Einkristallen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde (vergleiche Kapitel 4.6). Nach der Bestrahlung der Proben mit  $90 \text{ MeV Ar}$  ( $S_e(\text{NiO}) = 92 \text{ eV}/(\text{at/nm}^2)$ ) Ionen waren in den TEM-Bildern keinerlei Spuren zu sehen. Die Bestrahlung mit  $140 \text{ MeV Kr}$ -Ionen ( $S_e(\text{NiO}) = 215 \text{ eV}/(\text{at/nm}^2)$ ) führt dagegen zu deutlichen Spüransätzen, und nach der Bestrahlung mit  $230 \text{ MeV Xe}$ - bzw.  $350 \text{ MeV Au}$ -Ionen sind durchgehende Ionenspuren zu beobachten. Demnach muss die Spurbildungsschwelle in jedem Fall deutlich unterhalb von  $215 \text{ eV}/(\text{at/nm}^2)$  liegen. Zwar sind bei der Ar-Bestrahlung noch keine Spuren sichtbar, aber da sich im NiO-Einkristall nicht nur amorphe Spuren bilden, sondern Hohlräume entstehen, wäre es durchaus denkbar, dass die Defektbildung auch schon bei der Ar-Bestrahlung einsetzt, diese in der TEM-Analyse jedoch nicht aufgelöst werden kann.

Analoge Ergebnisse erhält auch Wiesner bei der Untersuchung von Au-Markern in einer NiO-Matrix [Wie02]. Hier führt die Bestrahlung mit  $90 \text{ MeV Ar}$ -Ionen zu keiner Veränderung des Markerprofils, dagegen ist nach der Bestrahlung mit  $140 \text{ MeV Kr}$  eine deutliche Verbreiterung des Au-Markers zu beobachten. Von

einer genauen Bestimmung der Schwelle wurde hier aber abgesehen, da die Bestrahlung des Marker-Systems bei höherem elektronischen Energieverlust (Xe- und Au-Bestrahlung) zu einer Markerdrift zur Probenoberfläche führt, die die Markerverbreiterung überlagert.

Ganz andere Experimente, aus denen ein Schwellenverhalten von NiO hervorgeht, wurden von Feyh [Fey02] durchgeführt. Bestrahlt man NiO/SiO<sub>2</sub> (es wurde das gleiche System wie bei den hier beschriebenen Mischexperimenten verwendet) unter großem Winkel ( $\gtrsim 60^\circ$ ) zur Probennormalen, so beobachtet man zunächst das äquidistante Aufreißen der NiO-Deckschicht und bei weiterer Bestrahlung die Ausbildung von Lamellenstrukturen [Bol03b]. Feyh begründet das Aufreißen der Deckschicht durch Spannungen in der Probe, die durch bestrahlungsbedingte Spurbildung verursacht werden. Der nachfolgende Schrumpfungsprozess wird durch den so genannten *Hammer-Effekt* [Kla91] erklärt. Dabei ist die beim Schrumpfungsprozess betrachtete Deformationsrate  $A(\text{NiO})$  abhängig von der elektronischen Energiedeposition. Die von Feyh aus der Deformationsrate bestimmte Schwelle liegt bei  $9.7 \pm 0.5 \text{ keV/nm}$ , was einem elektronischen Abbremsquerschnitt von  $S_{et}(\text{NiO}) = 90 \pm 5 \text{ eV}/(\text{at/nm}^2)$  entspricht.

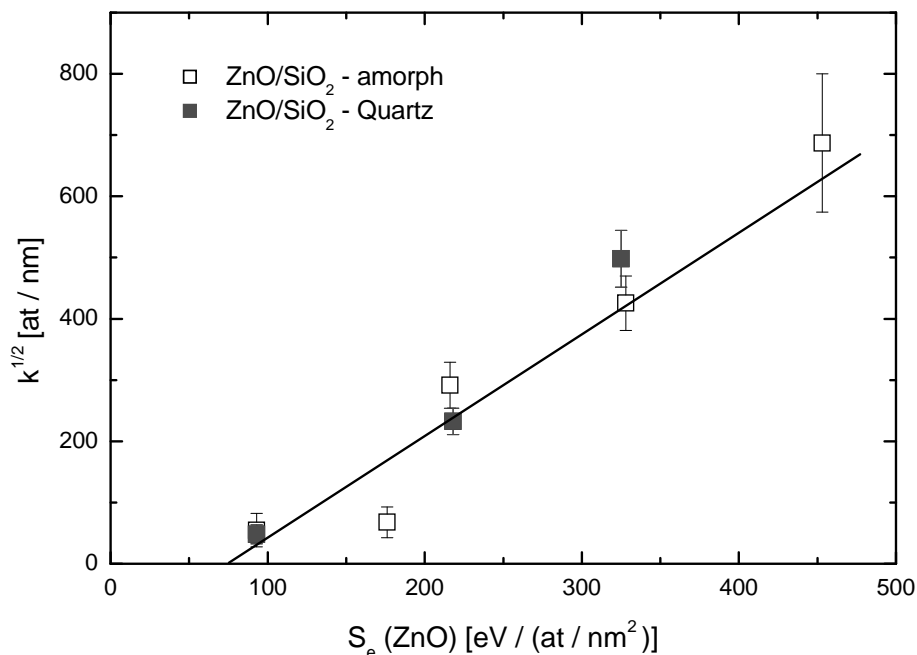
Alle hier betrachteten Schwellen sind mit der Ausbildung von Ionenspuren korreliert. Dabei fällt auf, dass die Spurbildungsschwelle in SiO<sub>2</sub> deutlich unterhalb der Schwelle der Grenzflächendurchmischung in NiO/SiO<sub>2</sub> liegt. Die Schwelle für Spurbildung in NiO bzw. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liegt dagegen etwa in der selben Größenordnung. Es ist also nahe liegend anzunehmen, dass die Spurbildungsschwelle in beiden Materialien überschritten sein muss, damit effektive Grenzflächendurchmischung möglich ist. Diese These wird auch von den Ergebnissen bei anderen keramischen Schichtsystemen gestützt.

Ein ähnliches Schwellenverhalten wie beim eben betrachteten NiO/SiO<sub>2</sub> ist auch bei **ZnO/SiO<sub>2</sub>** zu beobachten. Hier liegt die Schwelle der Grenzflächendurchmischung bei  $S_{ec}(\text{SiO}_2) = 60 \pm 10 \text{ eV}/(\text{at/nm}^2)$  bzw. bei  $S_{ec}(\text{ZnO}) = 88 \pm 14 \text{ eV}/(\text{at/nm}^2)$ . Dieser Wert liegt wiederum deutlich oberhalb der Spurbildungsschwelle in SiO<sub>2</sub>. Dagegen liegt die Spurbildungsschwelle für das dem ZnO verwandte ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nach Abbildung 5.4 bei etwa  $10 \text{ keV/nm}$ , was  $S_{et}(\text{ZnFe}_2\text{O}_4) = 120 \text{ eV}/(\text{at/nm}^2)$  entspricht. Theoretische Rechnungen von Toulemonde [Kra02] ergeben nach dem Thermal Spike Modell für ZnO eine etwas niedrigere Schwelle von  $8 \text{ keV/nm}$

( $S_{et}(\text{ZnO}) = 96 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ). Dieser Wert deckt sich sehr gut mit der Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  in  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  und stützt damit die These, dass das bezüglich elektronischer Energiedeposition weniger sensitive Material hier ausschlaggebend ist. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Experimente an Au-Markern in NiO auch für Au-Marker in ZnO durchgeführt wurden [Wie02] und zu den gleichen Ergebnissen führten (s.o.).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ZnO auf einen thermisch oxidierten Si-Wafer gesputtert, das heißt bei der  $\text{SiO}_2$ -Schicht handelt es sich um amorphes  $\text{SiO}_2$ . In früheren Experimenten hat Kraft ebenfalls  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  auf Grenzflächendurchmischung durch Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen untersucht. Dabei wurde ZnO allerdings auf  $\text{SiO}_2$ -Quartz, also auf ein einkristallines Substrat, gesputtert. In Abbildung 5.5 sind die Wurzeln der Mischraten  $k^{1/2}$  beider Systeme über dem elektronischen Abbremsquerschnitt der Deckschicht  $S_e(\text{ZnO})$  aufgetragen. Die Mischraten in  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ -Quartz (gefüllte Symbole) stehen in gutem Einklang mit den Ergebnissen dieser Arbeit (offene Symbole). Demnach scheint es keinen Einfluss auf die Grenzflächendurchmischung zu haben, ob das Ausgangsmaterial kristallin oder amorph ist. Es ist allerdings auch bekannt, dass  $\text{SiO}_2$ -Quartz durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen amorphisiert [Tou96b]. Nach Bestrahlung mit Ionenfluenzen von etwa  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , was einer vollständigen Bedeckung der Probe mit Ionenspuren entspricht, kann man demnach auch von einer praktisch vollständigen Amorphisierung ausgehen. Da hier Ionenfluenzen von ca.  $10^{14} \text{ cm}^{-2} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  verwendet wurden, überrascht die Übereinstimmung daher nicht.

Bestimmt man die Schwelle der Grenzflächendurchmischung unter Berücksichtigung der  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ -Quartz Daten, so ergeben sich etwas andere Werte ( $S_{ec}(\text{SiO}_2) = 50 \pm 6 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  bzw.  $S_{ec}(\text{ZnO}) = 74 \pm 9 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ), die aber im Rahmen der Fehler mit den obigen Werten im Einklang stehen. Die Aussage, dass Grenzflächendurchmischung für dieses System nur dann auftritt, wenn die Spurbildungsschwellen in ZnO und  $\text{SiO}_2$  überschritten sind, bleibt im Grundsatz unangetastet.



**Abbildung 5.5:** Wurzel der Mischrate  $k^{1/2}$  in ZnO/SiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des elektronischen Abbremsquerschnitts in ZnO. Dabei entsprechen die offenen Symbole den Ergebnissen von ZnO auf amorphem SiO<sub>2</sub> dieser Arbeit und die geschlossenen Symbole den Ergebnissen von ZnO auf SiO<sub>2</sub>-Quartz nach [Kra02].

Betrachtet man das System **Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>**, so lässt sich die Frage, welche der beiden Schichten die Grenzflächendurchmischung bestimmt, nicht eindeutig beantworten. Nach den Daten dieser Arbeit setzt der Mischprozess oberhalb einer Schwelle von  $S_{ec}(\text{SiO}_2) = 20 \pm 9 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  bzw.  $S_{ec}(\text{Cu}_2\text{O}) = 32 \pm 14 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  ein. Die Schwelle deckt sich mit der Spurbildungsschwelle in SiO<sub>2</sub> von 15 - 30 eV/(at/nm<sup>2</sup>). Nach den bisherigen Überlegungen sollte die Spurbildungsschwelle in Cu<sub>2</sub>O demnach niedriger sein oder höchstens in der gleichen Größenordnung liegen wie die Schwelle in SiO<sub>2</sub>. Da keine Werte zur Trackbildung in Cu<sub>2</sub>O bekannt sind, lässt sich keine abschließende Aussage treffen. Die Ergebnisse stehen nach bisherigem Kenntnisstand aber auch nicht im Widerspruch zu obiger Annahme.

Neben den eben besprochenen oxidischen Schichtsystemen wurde auch **Ni<sub>3</sub>N** auf verschiedenen Si-Verbindungen (**SiO<sub>2</sub>**, **Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**, **SiC**, **Si**) untersucht. Betrachtet man die Schwellen der Grenzflächendurchmischung (siehe Tabelle 5.1) der einzelnen Systeme, so fällt auf, dass diese recht unterschiedlich ausfallen. Geht man von der Annahme aus,

dass die Spurbildungsschwellen beider Schichten überschritten sein müssen, damit effiziente Durchmischung stattfindet, so deuten die unterschiedlichen Schwellen darauf hin, dass die Grenzflächendurchmischung in diesen Systemen durch das jeweilige Backing bestimmt wird. Für diese These spricht, dass die Grenzflächendurchmischung in  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$  etwa mit der Schwelle der Spurbildung in  $\text{SiO}_2$  einsetzt. Die Werte in Tabelle 5.1 wären damit ein Anhaltspunkt für die einzelnen Schwellen der Si-Verbindungen. Im Prinzip ist es aufgrund der Daten auch denkbar, dass die Grenzflächendurchmischung in  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$  und  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$  auf der Schwelle von  $\text{Ni}_3\text{N}$  basiert. In diesem Fall könnte die Schwelle von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auch niedriger, als in Tabelle 5.1 angegeben, ausfallen. Die gute Übereinstimmung mit dem Modell nach Szenes (siehe Ende Kapitel 5.2) spricht jedoch eher gegen diese Möglichkeit. Außerdem ist  $\text{Ni}_3\text{N}$  die einzige chemische Verbindung der hier untersuchten Schichtsysteme mit positiver Bildungsenthalpie ( $\Delta H_f^0(\text{Ni}_3\text{N}) = +0.2 \text{ kcal/mol}$  [Wea83]). Kommt es also durch die Ionenbestrahlung zum Aufbrechen der Bindungen, so ist die Bildung von  $\text{Ni}_3\text{N}$  entsprechend erschwert. Der nach der Bestrahlung beobachtete N-Verlust (siehe Abschnitt 4.4) ist vermutlich auch durch diese Tatsache bedingt.

<b>System</b>	<b><math>S_{ec}(\text{Ni}_3\text{N})</math></b> [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	<b><math>S_{ec}(\text{backing})</math></b> [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
$\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$	$66 \pm 18$	$38 \pm 11$
$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$	$80 \pm 11$	$46 \pm 7$
$\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiC}$	$130 \pm 47$	$77 \pm 28$
$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}$	$199 \pm 46$	$149 \pm 34$

**Tabelle 5.1:** Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung.

Zinkle et al. [Zin02] untersuchte unter anderem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$  auf Trackbildung durch die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen. Dazu wurden die Systeme mit 245 MeV Kr bzw. 710 MeV Bi bestrahlt und anschließend mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie untersucht. In  $\text{SiC}$  fanden sich dabei keinerlei Anzeichen für Spurbildung. Zinkle gibt entsprechend eine untere Schwelle für die Trackbildung in  $\text{SiC}$  von  $>34 \text{ keV/nm}$  an, was  $S_{et} > 350 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  entspricht. Dies widerspricht der Schwelle der Grenzflächendurchmischung in  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiC}$  dieser Arbeit von  $77 \pm 28 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ . In  $\text{Si}_3\text{N}_4$  werden dagegen Spuren nach der Bestrahlung mit 710 MeV Bi beobachtet. Aus der Spurlänge schätzt Zinkle eine Schwelle von

15 keV/nm ( $S_{et} = 145 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) ab. Auch dieser Wert liegt deutlich oberhalb der  $46 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ , die sich aus der Grenzflächendurchmischung in  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$  ergeben.

Eine ähnliche Diskrepanz besteht auch für Si, in dem bisher (nach Kenntnisstand dieser Arbeit) keine Ionenspuren durch Bestrahlung im Bereich elektronischer Energie-deposition beobachtet wurden. Dagegen zeigt sich bei der Grenzflächendurchmischung von  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}$  eine Schwelle von  $S_{ec}(\text{Si}) = 149 \pm 34 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ . Dieser Wert deckt sich gut mit der Schwelle von  $\text{NiO}/\text{Si}$  von  $S_{ec}(\text{Si}) = 172 \pm 28 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ . Ähnliche Schwellen wurden auch von Rumbolz in Metall/Si Systemen beobachtet [Rum03]. Für Ti/Si, Fe/Si und Au/Si liegen die Schwellen der Grenzflächendurchmischung zwischen  $150 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  und  $200 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ .

Es fällt auf, dass in verschiedenen Systemen Mischeffekte beobachtet wurden, obwohl sich in den einzelnen Materialien teilweise keine Spurbildung gezeigt hat, oder diese zumindest erst bei höherem elektronischen Energieverlust einsetzt. Eine denkbare Ursache ist, dass es sich bei Grenzflächendurchmischung in der Regel um einen irreversiblen Prozess handelt. Es kann auch davon ausgegangen werden, dass die spätere RBS-Analyse das Ergebnis nicht signifikant ändert, da der elektronische Energieverlust von  $0.9 - 1.0 \text{ MeV He}$  deutlich geringer ist als der während der eigentlichen Bestrahlungsexperimente. Andererseits ist es durchaus denkbar, dass sich in einem Material zwar latente Spuren bilden, diese aber wegen Rekristallationseffekten bei der Analyse nicht beobachtet werden, insbesondere wenn es sich dabei ursprünglich nicht um durchgehende Spuren gehandelt hat. Oft werden Bestrahlungsexperimente bei Raumtemperatur durchgeführt, wo mit einer höheren Defektmobilität gegenüber Stickstofftemperatur gerechnet werden muss. Werden die Proben mittels TEM untersucht, so ist zu bedenken, dass bei der Probenpräparation teilweise Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  auftreten. Die Untersuchung von Atomtransportprozessen an Schichtsystemen oder Markersystemen haben unter diesem Aspekt also gewisse Vorteile, wobei nicht vergessen werden sollte, dass die chemischen Eigenschaften der einzelnen Materialien den Prozess beeinflussen können.

Für  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ist die Schwelle der Grenzflächendurchmischung aufgrund der Daten mit recht großen Fehlern behaftet. Sollte die Schwelle durch das NiO bestimmt sein, so liegt der Wert von  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{ec}(\text{NiO}) = 25 \pm 65 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) zumindest nicht im Widerspruch zu den Daten von  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  ( $S_{ec}(\text{NiO}) = 78 \pm$

5 eV/(at/nm<sup>2</sup>). Für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sollte die Schwelle nach diesen Daten nur bei  $S_{ec}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 16 \pm 46$  eV/(at/nm<sup>2</sup>) liegen. Renz [Ren02] beobachtet in Experimenten zur Grenzflächendurchmischung in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dagegen eine höhere Schwelle, die  $S_{ec}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 89 \pm 23$  eV/(at/nm<sup>2</sup>) entspricht. Beide Werte sind jedoch wieder deutlich niedriger als Spurbildungsschwellen in Bulkmaterial. Nach Toulemonde [Tou94] lässt sich eine Schwelle von  $S_{et}(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 175$  eV/(at/nm<sup>2</sup>) abschätzen. Zinkle [Zin02] gibt sogar einen noch höheren Wert von 20 keV/nm ( $\approx 230$  eV/(at/nm<sup>2</sup>)) für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an.

Neben Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde von Renz [Ren02] auch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> untersucht. Die Schwelle der Grenzflächendurchmischung liegt hier bei  $S_{ec}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 59 \pm 20$  eV/(at/nm<sup>2</sup>) bzw.  $S_{ec}(\text{SiO}_2) = 46 \pm 30$  eV/(at/nm<sup>2</sup>). Im Rahmen der Fehler ist  $S_{ec}(\text{SiO}_2)$  mit der Trackbildungsschwelle in SiO<sub>2</sub> verträglich. Leider liegt kein Wert für die Spurbildungsschwelle von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor. Studer et al. [Stu97] beobachten aber für das verwandte System Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erst bei etwa fünffach höherem elektronischen Energieverlust Defektbildung. Das lässt vermuten, dass die Schwelle für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer ähnlichen Größenordnung liegt und damit die Grenzflächendurchmischung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> bestimmt.

Schließlich wurde noch das keramische Schichtsystem **NiO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** untersucht. Die Schwelle der Grenzflächendurchmischung von  $S_{ec}(\text{NiO}) = 113 \pm 42$  eV/(at/nm<sup>2</sup>) steht im Einklang mit der NiO-Schwelle von  $S_{ec}(\text{NiO}) = 78 \pm 5$  eV/(at/nm<sup>2</sup>), die bei NiO/SiO<sub>2</sub> beobachtet wurde. Aber auch bezogen auf das Backing des Schichtsystems Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erhält man eine Schwelle ( $S_{ec}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 77 \pm 30$  eV/(at/nm<sup>2</sup>)), die sich im Rahmen der Fehler mit der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schwelle ( $S_{ec}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 46 \pm 7$  eV/(at/nm<sup>2</sup>)) aus Ni<sub>3</sub>N/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deckt. Es lässt sich derzeit also nicht entscheiden, welche der beiden Schichten für das Einsetzen des Mischeffektes maßgeblich ist. Durch weitere Experimente sollte sich der Fehler der Schwellen jedoch reduzieren lassen, was eine Entscheidung ermöglichen könnte.

Da die Bestrahlung von **Ni/SiO<sub>2</sub>** und **Cu/SiO<sub>2</sub>** im Rahmen dieser Arbeit zu keiner Grenzflächendurchmischung führte, lassen sich für diese Systeme nur untere Schwellen für die Grenzflächendurchmischung angeben. Da die Schwelle der Spurbildung in SiO<sub>2</sub> deutlich überschritten wird, handelt es sich dabei um untere Schwellen der Metalle. Entsprechend dem elektronischen Energieverlust von 350 MeV Au-Ionen ist  $S_{ec}(\text{Ni}) > 620$  eV/(at/nm<sup>2</sup>) bzw.  $S_{ec}(\text{Cu}) > 640$  eV/(at/nm<sup>2</sup>). Nach theoretischen

Rechnungen von Wang et al. [Wan94] wäre in Ni eine Defektbildung oberhalb  $49 \text{ keV/nm}$  ( $\approx 540 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ ) zu erwarten. Allerdings wurde experimentell selbst bei in situ Messungen bei tiefen Temperaturen (15 K) noch keine Defektbildung in Ni beobachtet [Dun93]. Durch die Bestrahlung mit  $\text{C}_{60}$  wurden mittlerweile elektronische Abbremsquerschnitte von etwa  $940 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  in Ni erreicht. Aber auch hier ergaben TEM–Untersuchungen keinerlei Hinweise auf Spurbildung [Dam98].

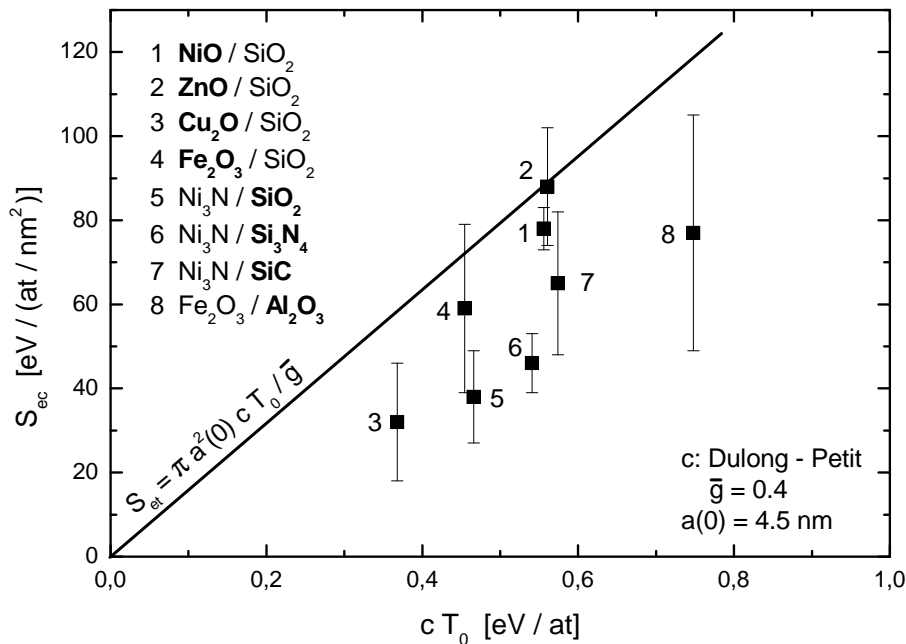
Ist die Elektron–Phonon–Kopplungskonstante  $g$  in einem Material gering, so erwartet man eine höhere Schwelle für die Spur– oder Defektbildung als bei hoher Elektron–Phonon–Kopplung. Für Metalle ist die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $g \sim T_D/K_{th}$  (siehe 2.2). Da die Debyetemperatur  $T_D(\text{Cu}) < T_D(\text{Ni})$  und die Wärmeleitfähigkeit  $K_{th}(\text{Cu}) > K_{th}(\text{Ni})$  ist, erwartet man, dass Cu noch weniger sensitiv auf Hochenergie–Ionenbestrahlung reagiert als Ni [Wan94]. Auch experimentell gab es bis etwa  $770 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  noch keine Hinweise auf Spurbildung in Cu. Theoretisch wäre demnach Ni/SiO<sub>2</sub> der erfolgversprechendere Kandidat für ionenstrahlinduzierte Grenzflächendurchmischung durch elektronische Energiedeposition.

Im Gegensatz zu den hier untersuchten Systemen ist in Fe/SiO<sub>2</sub> Grenzflächendurchmischung im Bereich elektronischer Energiedeposition beobachtet worden. Renz [Ren02] gibt eine Schwelle von umgerechnet  $S_{ec}(\text{Fe}) = 285 \pm 70 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  an. Nach Wang liegt die Defektbildungsschwelle in Fe theoretisch bei etwa  $480 - 580 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$ , was deutlich oberhalb des von Renz beobachteten Wertes liegt. Die theoretischen Werte stehen im Einklang mit in situ Messungen zur Defektbildung an Fe von Dunlop et al. [Dun93]. Auch Spurbildung wurde inzwischen in Fe bei  $S_e(\text{Fe}) \approx 610 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  beobachtet [Dam98], dabei wurden die Proben mit  $\text{C}_{60}$ –Clustern bestrahlt und anschließend mit TEM untersucht. Zwar wäre es denkbar, dass die Schwelle der Grenzflächendurchmischung gegenüber der Spur– oder Defektbildungsschwelle durch das Aufschmelzen von SiO<sub>2</sub> abgesenkt wird, da die Schmelztemperatur von SiO<sub>2</sub> höher liegt, als die von Fe ( $T_m(\text{SiO}_2) = 1610 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m(\text{Fe}) = 1583 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Andererseits liegt auch die Schmelztemperatur von Ni ( $T_m(\text{Ni}) = 1455 \text{ }^\circ\text{C}$ ) unterhalb der von SiO<sub>2</sub>, und zumindest die theoretische Schwelle der Defektbildung liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die Fe–Schwelle. In Ni wurden jedoch weder Spuren noch Defekte beobachtet. Insbesondere hat sich oberhalb der theoretischen Schwelle bisher keine Grenzflächendurchmischung mit SiO<sub>2</sub> gezeigt. Da auch die Schmelzwärme  $\Delta H_m$  von Ni nur etwa 10% über der von Fe liegt, kann der höhere Energiebedarf zum Aufschmelzen des Materials die Diskrepanz

im Schwellenverhalten von Ni und Fe nicht erklären.

Mit dem semiempirischen Trackbildungs-Modell von Szenes (siehe Kapitel 2.2) lässt sich die Spurbildungsschwelle in Isolatoren nach Gleichung 2.24 abschätzen. Ist die Grenzflächendurchmischung von der Spurbildung im weniger sensitiven Material bestimmt, so sollte die theoretische Schwelle der Spurbildung  $S_{et}$  des entsprechenden Materials mit der experimentellen Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  des Schichtsystems übereinstimmen.

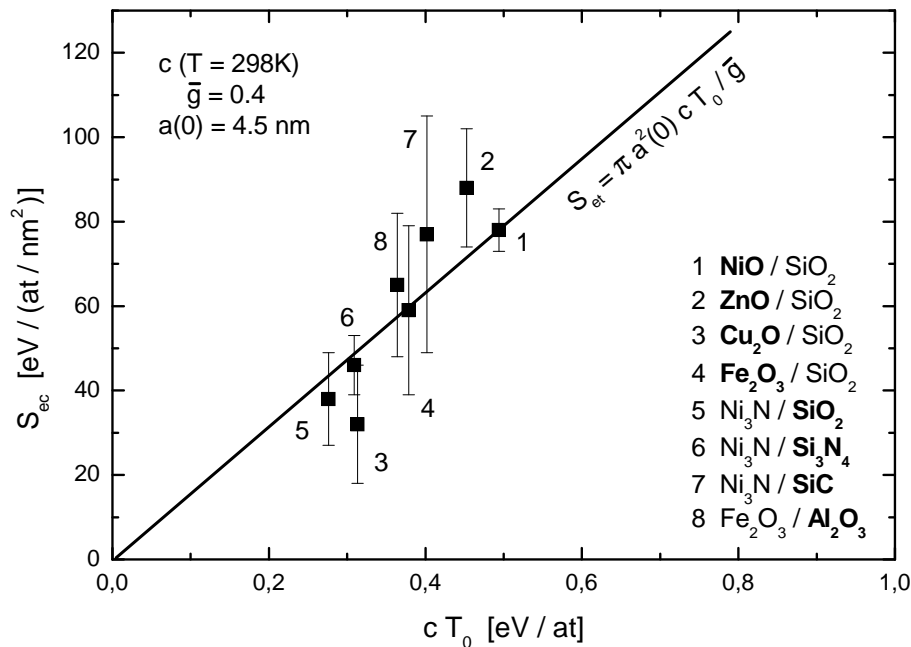
Im Folgenden wird nicht explizit zwischen  $c_p$  und  $c_V$  unterschieden, da sich diese für Festkörper nur wenig unterscheiden und die tatsächliche Wärmekapazität entlang der Ionenbahn zwischen  $c_p$  und  $c_V$  liegen sollte.



**Abbildung 5.6:** Experimentell bestimmte Schwellen der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  in Abhängigkeit des Produkts von Wärmekapazität  $c$  (nach Dulong-Petit) und  $T_0 = T_m - T_{irr}$ , bezogen auf die vermeintlich die Schwelle bestimmende Schicht (fett gedruckt). Die Gerade entspricht der Vorhersage nach dem Modell von Szenes.

In Abbildung 5.6 sind die Schwellen der Grenzflächendurchmischung, bezogen auf das vermeintlich weniger sensitive Schichtmaterial (fett gedruckt), über dem Produkt von Wärmekapazität  $c$  und  $T_0$  (Differenz von Schmelztemperatur  $T_m$  und Bestrahlungstemperatur  $T_{irr}$ ) aufgetragen. Die Wärmekapazität wurde dabei nach dem Gesetz

von Dulong–Petit berechnet. Die eingezeichnete Gerade entspricht den nach Szenes erwarteten Schwellen der Trackbildung  $S_{et} = \pi a^2(0) c T_0 / \tilde{g}$ , wobei  $a(0) = 4.5$  nm und  $\tilde{g} = 0.4$  sind. Die experimentell bestimmten Werte liegen praktisch alle tiefer als aufgrund des Modells vorhergesagt. Da die Wärmekapazität nach Dulong–Petit für alle Festkörper gleich ist, bildet die Schmelztemperatur hier den einzigen materialabhängigen Parameter. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität ist allerdings ebenfalls materialabhängig. Um diesem Umstand etwas Rechnung zu tragen, wurde in Abbildung 5.7 die Wärmekapazität bei Raumtemperatur (25°C) verwendet. Hier zeigt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.



**Abbildung 5.7:** Experimentell bestimmte Schwellen der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  in Abhängigkeit des Produkts von Wärmekapazität  $c$  (bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ) und  $T_0 = T_m - T_{irr}$ , bezogen auf die vermeintlich die Schwelle bestimmende Schicht (fett gedruckt). Die Gerade entspricht der Vorhersage nach dem Modell von Szenes.

Damit sich nach Szenes ein Track bilden kann, muss der Energieübertrag  $\tilde{g}S_e$  auf das Gitter so hoch sein, dass die Peaktemperatur des Gitters die Schmelztemperatur  $T_m$  des Materials übersteigt. Damit das Material tatsächlich aufschmelzen kann, muss darüber hinaus die Schmelzwärme  $\Delta H_m$  berücksichtigt werden. Unter Verwendung der temperaturabhängigen Wärmekapazität ergibt sich somit folgende Modifikation

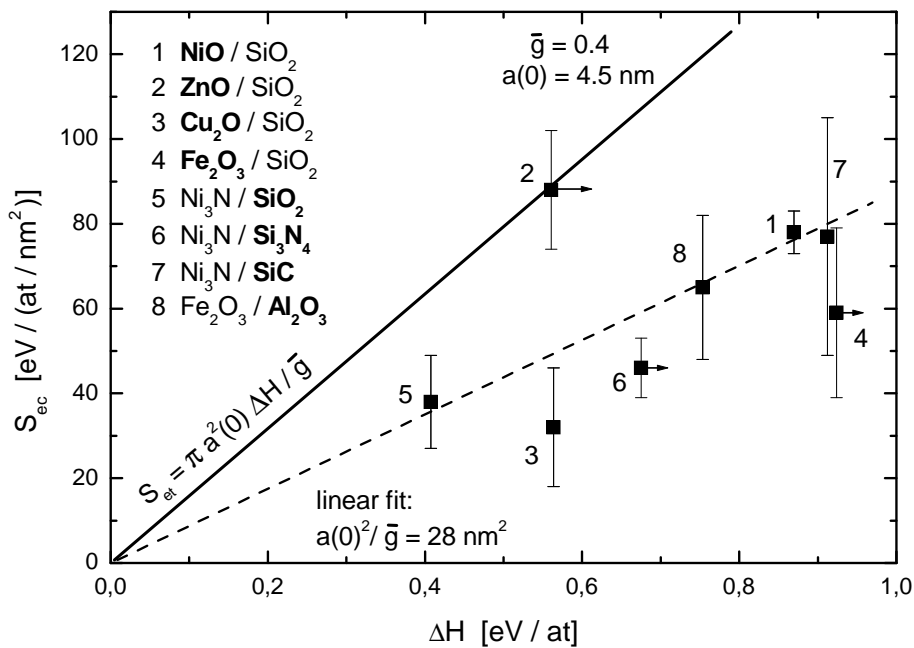
von Gleichung 2.24:

$$S_{et} = \frac{\pi a^2(0)}{\tilde{g}} \left( \int_{T_{irr}}^{T_m} c(T) dT + \Delta H_m \right) = \frac{\pi a^2(0)}{\tilde{g}} \Delta H \quad (5.2)$$

Als Näherungsfunktion der Wärmekapazität wurde (nach [Wea83])

$$c(T) = a + 10^{-3}bT \quad (5.3)$$

verwendet, wobei die materialabhängigen Fitparameter  $(a, b)$  Tabellen [Wea83] entnommen sind. In Abbildung 5.8 sind die experimentellen Daten über  $\Delta H$  aufgetragen. Leider war nicht für alle Systeme die Schmelzwärme  $\Delta H_m$  verfügbar (hier wurde  $\Delta H_m = 0$  gesetzt). Für diese Materialien ist  $\Delta H$  dadurch unterschätzt, was durch einen entsprechenden Pfeil an den Datenpunkten angedeutet wird.



**Abbildung 5.8:** Experimentell bestimmte Schwellen der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  in Abhängigkeit der Wärmemenge  $\Delta H$ , die zum Überschreiten der Schmelztemperatur  $T_m$  benötigt wird, bezogen auf die vermeintlich die Schwelle bestimmende Schicht (fett gedruckt). Die durchgezogene Linie entspricht der Vorhersage nach dem Modell von Szenes. Die gestrichelte Linie ist ein Fit an die Datenpunkte, bei denen die Schmelzwärme berücksichtigt wurde.

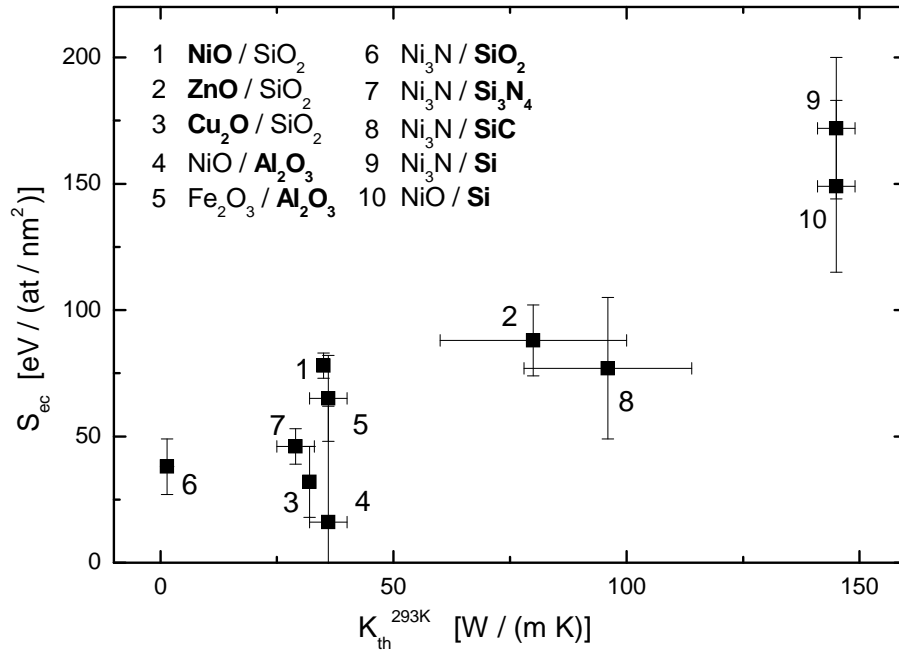
Die Datenpunkte liegen deutlich unterhalb der Vorhersage nach Szenes (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie ist ein Fit an die Datenpunkte, bei denen die

Schmelzwärme  $\Delta H_m$  berücksichtigt wurde. Aus der Geradensteigung erhält man das Verhältnis  $a^2(0)/\tilde{g} = 28 \text{ nm}^2$  (im Gegensatz zu  $a^2(0)/\tilde{g} \approx 50 \text{ nm}^2$  nach Szenes), was auf einen höheren Energieübertrag  $\tilde{g}S_e$  auf das Gitter oder eine schmalere Temperaturverteilung hinweist. Es ist jedoch fraglich, wie gut die Näherungsfunktion 5.3 den Temperaturverlauf über den weiten Temperaturbereich tatsächlich wiedergibt. Geht man davon aus, dass die Wärmekapazität für hohe Temperaturen in eine Sättigung geht, so ist  $c(T)$  nach Gleichung 5.3 für hohe Temperaturen vermutlich überschätzt, was auch zu einer Überschätzung von  $\Delta H$  führt. Abarra et al. geben in [Aba96] die experimentell bestimmte Wärmekapazität von NiO im Bereich von etwa 100 K bis 500 K an. Daraus lässt sich näherungsweise  $\Delta H \approx 230 \text{ J/g}$  bestimmen. Nach Gleichung 5.3 ergibt sich für dieses Temperaturintervall bereits  $\Delta H \approx 310 \text{ J/g}$ . Da man sich hier noch nicht in der Sättigung der Wärmekapazität befindet, kann man davon ausgehen, dass die Abweichung bei höheren Temperaturen noch größer ist. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Tabelle aus [Wea83] (63. Auflage), die zur Bestimmung der Wärmekapazitäten herangezogen wurde, in der 72. Auflage nicht mehr aufgeführt wird.

Prinzipiell spricht die gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoretischen Spurbildungsschwellen (siehe insbesondere Abbildung 5.7) jedoch dafür, dass das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung tatsächlich durch das weniger sensitive Material bestimmt wird.

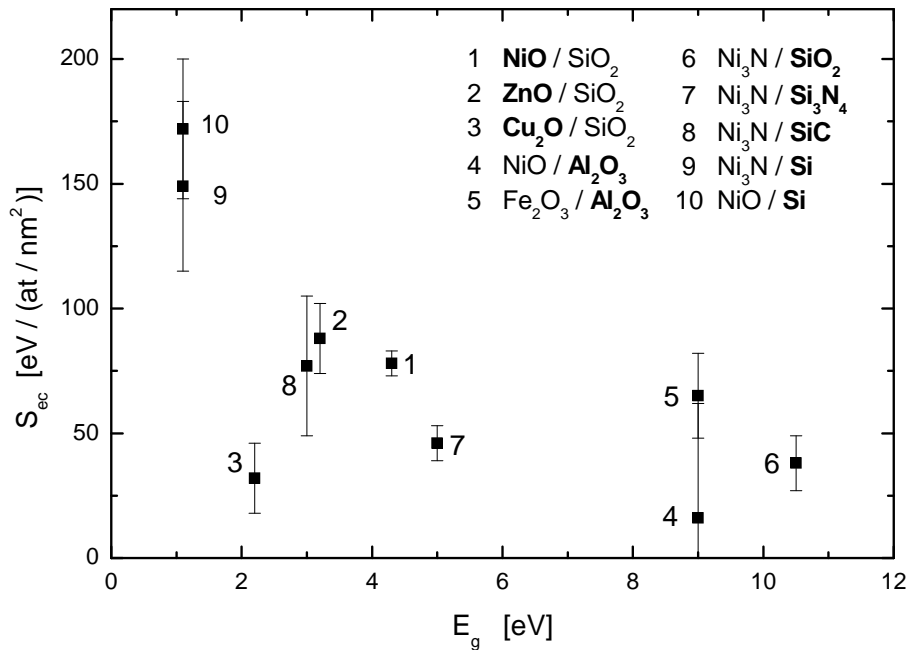
Nach Szenes sollte die Spurbildungsschwelle nur von der Wärmekapazität  $c$  und der Schmelztemperatur  $T_m$  abhängen. Sigrist und Balzer haben in früheren Arbeiten [Sig77] systematische Untersuchungen zur Trackbildung in Kristallen durchgeführt und dabei nach Korrelationen zwischen der Spurbildungsschwelle und Materialkonstanten gesucht. Sie beobachteten höhere Schwellen bei Materialien mit höherer Wärmeleitfähigkeit  $K_{th}$ . Zwar lässt sich die Beziehung nicht quantifizieren, der Trend ist jedoch eindeutig. In Abbildung 5.9 ist die Schwelle der Grenzflächendurchmischung gegen die Wärmeleitfähigkeit  $K_{th}$  des bezüglich der elektronischen Energiedeposition weniger sensitiven Materials aufgetragen (fett gedruckt). Auch hier zeigt sich eine Korrelation, wie sie von Sigrist und Balzer beschrieben wird, was ein weitere Hinweis dafür ist, dass das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung stark mit der Spurbildung in beiden Systemen verknüpft ist. Außerdem ist es ein auch Hinweis für die Gültigkeit des Thermal Spike Modells, da die Wärmeleitfähigkeit  $K_{th}$  Bestandteil der

gekoppelten partiellen Differentialgleichungen 2.15, 2.16 ist.



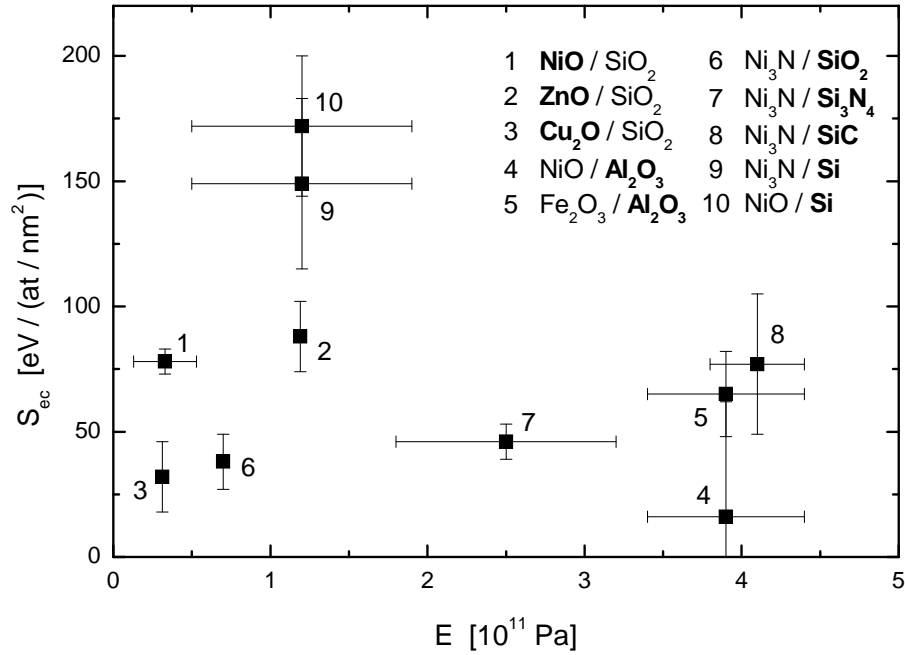
**Abbildung 5.9:** Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $K_{th}$ , bezogen auf die vermeintlich die Schwelle bestimmende Schicht (fett gedruckt).

Nach dem Thermal Spike Modell sollte die Trackbildung auch mit der Bandlücke  $E_g$  des Materials verknüpft sein [Tou96b]. Bei großer Bandlücke ist die mittlere Diffusionslänge der deponierten Energie im Elektronensystem  $\lambda$  kleiner, was zu einer höheren Energiedichte nahe der Ionenspur führt. Auch diese Annahme scheint sich für die Grenzflächendurchmischung zu bestätigen. In Abbildung 5.10 ist die Schwelle  $S_{ec}$  über der Bandlücke der Schicht (fett gedruckt) aufgetragen, die für das Einsetzen der Durchmischung als maßgeblich angenommen wurde.



**Abbildung 5.10:** Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  in Abhängigkeit der Bandlücke  $E_g$ , bezogen auf die vermeintlich die Schwelle bestimmende Schicht (fett gedruckt).

Nach dem Coulomb Explosion Modell (siehe Kapitel 2.2.1) sollte ein niedriges Elastizitätsmodul  $E$  die Spurbildung erleichtern. Hierfür fanden Sigrist und Balzer jedoch keinen experimentellen Beleg [Sig77]. Auch der Vergleich zwischen Elastizitätsmodul und dem Einsetzten der Grenzflächendurchmischung in Abbildung 5.11 liefert keinen Hinweis auf eine Korrelation beider Größen. Daraus lässt sich zwar nicht unbedingt schließen, dass Coulomb Explosion nicht stattfindet. Es ist jedoch nach obiger Betrachtung wahrscheinlich, dass dieser Prozess (der innerhalb von etwa  $10^{-13}$  s abgeschlossen ist) durch einen Thermal Spike (Zeitskala etwa  $10^{-11}$  s) überlagert wird.



**Abbildung 5.11:** Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  in Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls  $E$ , bezogen auf die vermeintlich die Schwelle bestimmende Schicht (fett gedruckt).

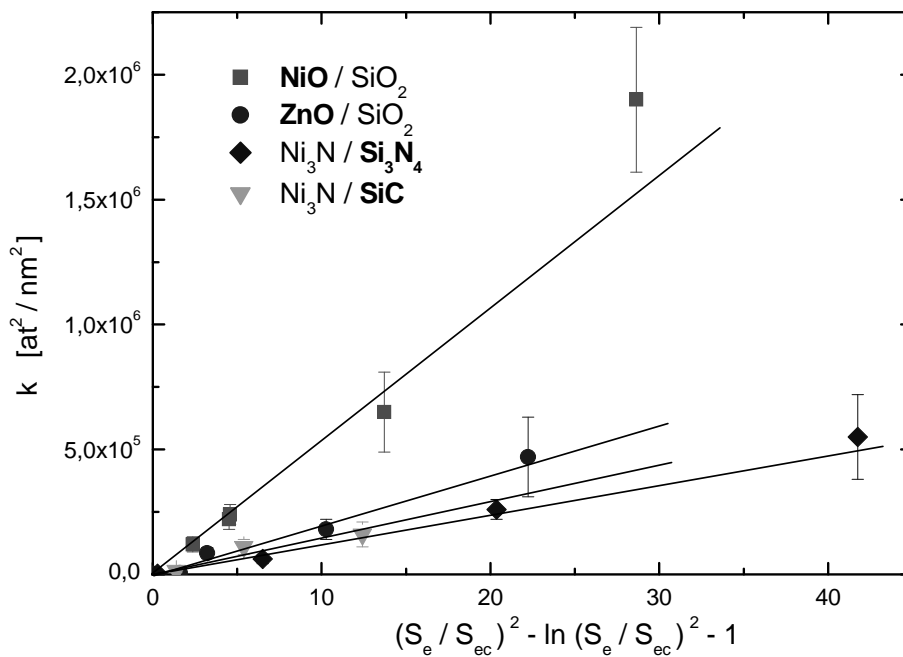
### 5.3 Vergleich der experimentellen Mischrates mit theoretischen Modellen

Findet die Grenzflächendurchmischung in einem kurzzeitig aufgeschmolzenen zylindrischen Track statt, so erwartet man nach Vineyard [Vin76] und Johnson et al. [Joh85], dass die Mischrates  $k$  mit dem Quadrat der deponierten Energie skaliert (siehe Kapitel 2.3.1). Übertragen auf den hier betrachteten Energiebereich wäre demzufolge  $k \sim S_e^2$ . Im Ergebnis-Kapitel 4 wurde daher für alle untersuchten Schichtsysteme die Wurzel der beobachteten Mischrates  $k^{1/2}$  über der deponierten Energie  $S_e$  aufgetragen. Und in der Tat zeigt sich bei fast allen Systemen eine recht gute Übereinstimmung mit obiger Annahme. Zwar deutet dies darauf hin, dass die Grenzflächendurchmischung tatsächlich in einem zylindrischen Thermal Spike stattfindet. Da die Mischenthalpien  $\Delta H_{mix}$  für die untersuchten Schichtsysteme aber nicht verfügbar sind, ist eine quantitative Abschätzung der Mischrates nach Gleichung 2.34 aber leider nicht möglich. Gleichung 2.34 enthält außerdem Fitparameter, die im Bereich nuklearer Energiedeposition bestimmt wurden und daher im Bereich elektronischer Energiedeposition keine Gültigkeit haben. Darüber hinaus wird im

Global Thermal Spike Modell kein Schwellenverhalten, wie es im Rahmen dieser Experimente beobachtet wurde, berücksichtigt. Womit das Modell ohnehin nicht uneingeschränkt auf den Bereich elektronischer Energiedeposition übertragbar ist.

Ein theoretisches Modell zur Bestimmung der Grenzflächendurchmischung im Bereich elektronischer Energiedeposition wurde kürzlich von Szenes publiziert [Sze02c]. Die Grundzüge des Modells sind in Kapitel 2.3.2 beschrieben. Nach Szenes ist die Mischrate

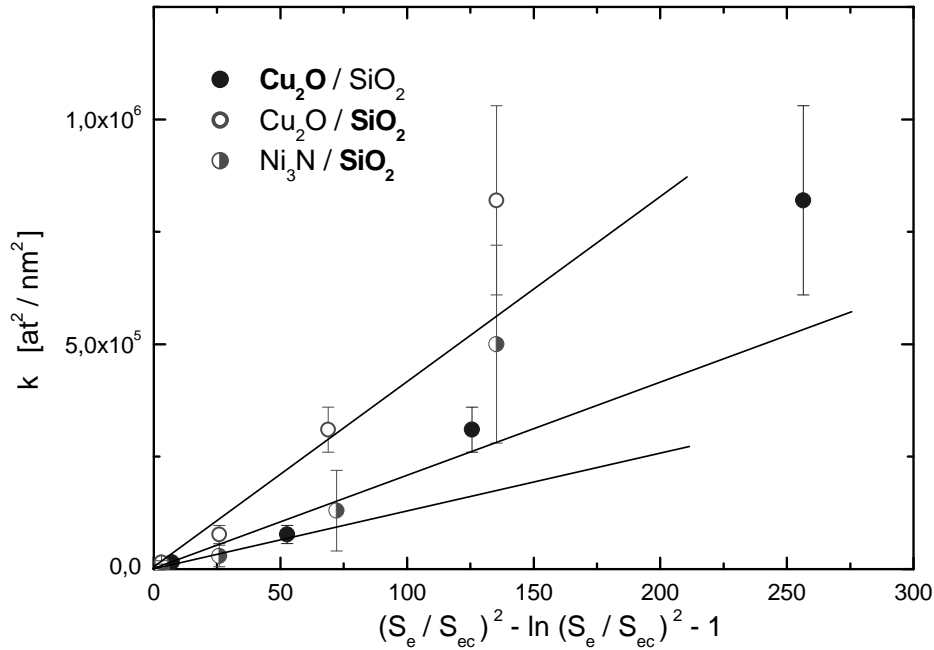
$$k \sim \left[ \left( \frac{S_e}{S_{et}} \right)^2 - \ln \left( \frac{S_e}{S_{et}} \right)^2 - 1 \right] \quad (5.4)$$



**Abbildung 5.12:** Grenzflächendurchmischung  $k$  in Abhängigkeit der deponierten Energie  $S_e$  und der Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$ , bezogen auf die vermeintlich die Schwelle bestimmende Schicht (fett gedruckt).

Das entspricht in erster Näherung ebenfalls einer quadratischen Abhängigkeit  $k \sim S_e^2$  ( $S_e \gg S_{ec}$ ). In Abbildung 5.12 sind die Mischraten entsprechend der Proportionalität 5.4 aufgetragen, wobei die experimentell bestimmten Schwellen der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  statt der theoretischen Spurbildungsschwellen  $S_{et}$  (nach

Szenes) verwendet wurden. Die lineare Abhängigkeit wird von den hier betrachteten Schichtsystemen gut erfüllt, was durch Ausgleichsgeraden verdeutlicht wird. Es fällt auf, dass die Geraden unterschiedliche Steigungen aufweisen, die charakteristisch für das jeweilige Schichtsystem sind und durch das Verhältnis der Diffusionskonstante  $D$  zur thermischen Diffusivität  $D_T$  nach  $(\pi\rho^2a^4(0)D)/(8D_T)$  gegeben ist (Abweichend zu Gleichung 2.38 wurde die atomare Dichte  $\rho$  aus Gründen der Einheitenkonsistenz berücksichtigt.). Szenes geht davon aus, dass die Mischrate  $k$  nur von den Materialeigenschaften der weniger sensitiven Schicht abhängt, die auch das Schwellenverhalten der Grenzflächendurchmischung bestimmt (in Abbildung 5.12 fett gedruckt). Demzufolge müssten Schichtsysteme, deren Mischraten durch das gleiche Material bestimmt sind, die gleiche Geradensteigung aufweisen. In Abbildung 5.13 sind zwei weitere Schichtsysteme analog zu Abbildung 5.12 aufgeführt. Da für  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  nicht eindeutig klar ist, welche Schicht die Schwelle der Grenzflächendurchmischung bestimmt, ist die Mischrate für beide Varianten gezeigt. Geht man (wie Szenes [Sze02c]) davon aus, dass  $\text{SiO}_2$  die Grenzflächendurchmischung bestimmt, so sollte sich die gleiche Geradensteigung wie bei dem Schichtsystem  $\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$  ergeben, dessen Schwelle durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht gegeben ist (siehe Kapitel 5.2). Wie aus Tabelle 5.2 zu entnehmen, unterscheiden sich die Geradensteigungen sehr stark. Zwar ist denkbar, dass die Grenzflächendurchmischung von  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  durch die Deckschicht bestimmt wird. Andererseits ist es wenig verständlich, warum nur eine Schicht für die Mischrate maßgeblich sein sollte. Ist die Schwelle der Trackbildung auf beiden Seiten des Schichtsystems überschritten, und damit ein Aufschmelzen auf beiden Seiten erreicht, so scheint es doch nahe liegender, dass die Materialeigenschaften beider Schichten die Grenzflächendurchmischung bestimmen.



**Abbildung 5.13:** Grenzflächendurchmischung  $k$  in Abhängigkeit der deponierten Energie  $S_e$  und der Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$ , bezogen auf die vermeintlich die Schwelle bestimmende Schicht (fett gedruckt).

System	Geradensteigung [at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]
<b>NiO/SiO<sub>2</sub></b>	$53200 \pm 4500$
<b>ZnO/SiO<sub>2</sub></b>	$20000 \pm 3100$
Ni <sub>3</sub> N/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$11900 \pm 1500$
Ni <sub>3</sub> N/SiC	$14300 \pm 2800$
<b>Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub></b>	$2100 \pm 300$
Cu <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	$4100 \pm 500$
Ni <sub>3</sub> N/SiO <sub>2</sub>	$1300 \pm 500$

**Tabelle 5.2:** Geradensteigungen aus Abbildung 5.12 bzw. 5.13, bezogen auf die jeweils fett gedruckte Schicht

#### 5.4 Abschätzung von effektiven Diffusionskonstanten

Im Folgenden sollen die effektiven Diffusionskonstanten  $D$ , die der Grenzflächendurchmischung zugrunde liegen, abgeschätzt werden. Nach Gleichung 2.28

lässt sich  $D$  abschätzen, indem man den Mischprozess in einer einzelnen Ionenspur der Querschnittsfläche  $\pi r^2$  betrachtet. Umformung der Gleichung führt zu:

$$D_1 = \frac{k}{2 t \pi r^2} \quad (5.5)$$

Zur Abschätzung der Diffusionskonstanten wurden die Mischraten der Schichtsysteme für  $S_e = 300 \text{ eV}/(\text{at}/\text{nm}^2)$  aus den Mischeffizienzen  $\eta$  und den Schwellen  $S_{ec}$  nach Tabelle C.2 bzw. C.1 gemäß  $k = \eta^2(S_e - S_{ec})^2$  bestimmt. Des Weiteren wurde ein mittlerer Spurradius von  $r = 4 \text{ nm}$  angenommen, was einem typischen Spurradius, wie er in Ionenspur–Untersuchungen beobachtet wird (siehe Abbildung 5.4), entspricht. Die Diffusionszeit wurde aufgrund theoretischer Gitter–Temperatur–Rechnungen, die auf dem Thermal Spike Modell [Tou96b] basieren, mit  $t = 10 \text{ ps}$  veranschlagt. In Tabelle 5.3 sind die so abgeschätzten effektiven Diffusionskonstanten unter  $D_1$  aufgeführt, wobei die Mischrate jeweils auf die fett gedruckte Schicht bezogen ermittelt wurde.

Alternativ dazu lassen sich die Diffusionskonstanten auch mit Hilfe des semiempirischen Modells zur Bestimmung der Mischrate nach Szenes (siehe Kapitel 2.3.2) abschätzen. Nach diesem Modell entsprechen die Geradensteigungen  $m$  in Abbildung 5.12 bzw. 5.13,

$$m = \frac{\pi \rho^2 a^4(0) D_2}{8 D_T} \quad (5.6)$$

wobei  $\rho$  die atomare Dichte und  $a(0) = 4.5 \text{ nm}$  ist. Die Wärmediffusionskonstante  $D_T$  lässt sich aus der Wärmeleitfähigkeit  $K_{th}$ , der Wärmekapazität  $c$  und der Dichte  $\rho^*$  bestimmen:

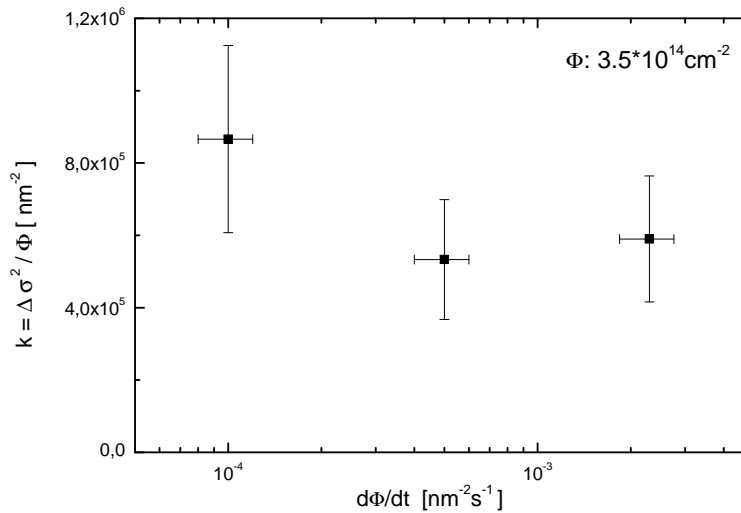
$$D_T = \frac{K_{th}}{\rho^* c} \quad (5.7)$$

Der Raumtemperaturwert von  $D_T$  unterschätzt den Wert für die wesentlich höhere Spiketemperatur. Als grobe Näherung wurde in Anlehnung an Szenes [Sze02c] daher der 10–fache Wert verwendet. Die resultierenden Diffusionskonstanten  $D_2$  sind ebenfalls in Tabelle 5.3 aufgeführt.

System	$D_1$ [ $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ ]	$D_2$ [ $10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$ ]
NiO/SiO <sub>2</sub>	0.5	25
ZnO/SiO <sub>2</sub>	0.2	52
Ni <sub>3</sub> N/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.4	8.3
Ni <sub>3</sub> N/SiC	0.2	43
Cu <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	0.3	2.8
Cu <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	1.2	0.4
Ni <sub>3</sub> N/SiO <sub>2</sub>	0.7	0.1

**Tabelle 5.3:** Effektive Diffusionskonstante:  $D_1$  bestimmt nach Gleichung 5.5,  $D_2$  bestimmt nach Gleichung 5.6

Die in 5.3 tabellierten Diffusionskonstanten dürfen nur als sehr grobe Abschätzung verstanden werden. Für alle Werte gilt jedoch, dass sie etwa im Bereich von  $10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$  bis  $10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$  liegen und damit für einen Diffusionsprozess in flüssiger Phase sprechen, da die Werte für Festkörperdiffusion in der Regel um einige Größenordnungen kleiner sind.



**Abbildung 5.14:** Mischrate  $k$  in Abhängigkeit des Ionenflusses  $d\Phi/dt$ . Die NiO/SiO<sub>2</sub>-Proben wurden mit 230 MeV Xe<sup>15+</sup> jeweils mit gleicher Fluenz  $\Phi = 3.5 \cdot 10^{14}\text{cm}^2$  bestrahlt. Der Strahlstrom variierte dabei etwa von 5 nA bis 110 nA.

Exemplarisch wurde auch die Abhängigkeit der Grenzflächendurchmischung vom Ionenfluss  $d\Phi/dt$  untersucht. Dazu wurden NiO/SiO<sub>2</sub>-Proben mit 230 MeV Xe<sup>15+</sup>-

Ionen bei konstanter Fluenz ( $\Phi = 3.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^2$ ) mit unterschiedlichem Strahlstrom ( $\approx 110 \text{ nA}$ ,  $24 \text{ nA}$  bzw.  $5 \text{ nA}$ ) bestrahlt.

Geht man davon aus, dass jedes einzelne Ionen einen Track mit ca.  $6 \text{ nm}$  Durchmesser bildet (siehe 2.2.2), entspricht das einer Fläche  $A = \pi r^2 \approx 100 \text{ nm}^2 = 10^{-12} \text{ cm}^2$ . Nach einer Fluenz von  $10^{12} \text{ cm}^2$  (einfache Bedeckung) treffen weitere Ionen, statistisch gesehen, auf bereits "geschädigtes" Gebiet. Ein zweiter Einschlag an der selben Stelle erfolgt je nach Ionenfluss nach etwa  $4 \text{ s}$ ,  $20 \text{ s}$  bzw.  $100 \text{ s}$ . Nach dem Thermal Spike Modell (2.2.2) ist das Gitter bereits etwa  $10^{-11} \text{ s}$  nach dem Ioneneinschuss wieder thermalisiert. Falls eine Abhängigkeit der Mischrates vom Ionenfluss zu beobachten ist, sollte diese von Diffusionsprozessen in fester Phase herrühren.

In Abbildung 5.14 ist die Mischrates  $k$  in Abhängigkeit vom Ionenfluss  $d\Phi/dt$  aufgetragen. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit ist keine Variation der Mischrates erkennbar. Festkörperdiffusion spielt bei der beobachteten Grenzflächendurchmischung demnach keine Rolle.

Dieses Ergebnis entspricht damit auch den Erwartungen. Zwar ist die Diffusion von Ni in  $\text{SiO}_2$  nicht bekannt, aber Experimente zur Diffusivität von  $^{18}\text{O}$  in amorphem  $\text{SiO}_2$  [Rod93] erlauben eine Abschätzung. Demnach ist

$$D(T) = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp\left(\frac{-3.4 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (5.8)$$

Bereits bei Raumtemperatur ist  $D(300 \text{ K}) \approx 10^{-55} \text{ cm}^2/\text{s}$ , so dass selbst bei Diffusionszeiten von  $100 \text{ s}$  ( $\sigma_{SI}^2 = 2Dt$ ) und Ionenfluens von  $\Phi = 3.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  keine signifikante Grenzflächenverbreiterung zu erwarten ist. Bei der Bestrahlungstemperatur von  $T = 80 \text{ K}$  sind die Atome praktisch unbeweglich.

## 5.5 Mischeffizienzen

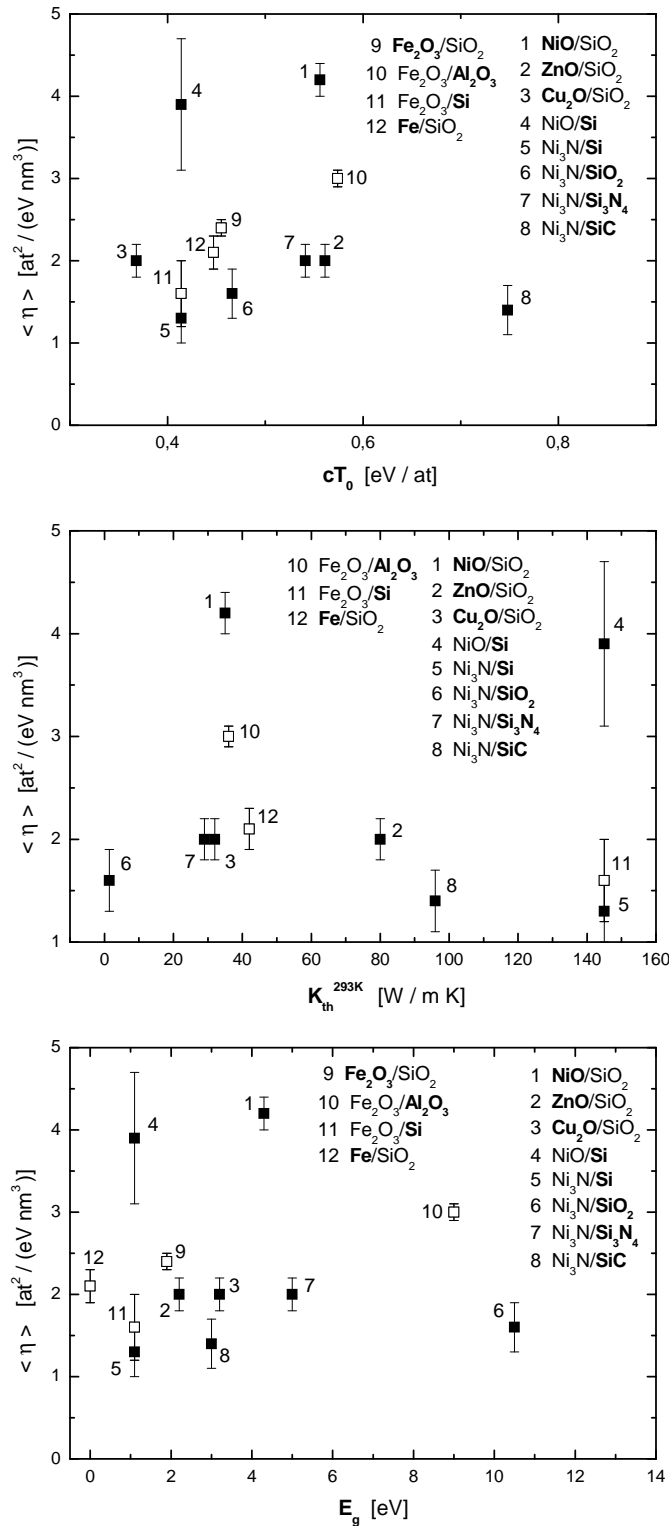
In Kapitel 5.3 wurde die Mischrates  $k$  der Schichtsysteme untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass in erster Näherung  $k \sim S_e^2$  ist, was im Einklang mit dem Global Thermal Spike Modell steht und auch nach der Abschätzung der Mischrates von Szenes für  $S_e \gg S_{ec}$  gilt. Im Folgenden soll die Mischeffizienz  $\eta$ , die als Geradensteigung in der Auftragung  $k^{1/2} = \eta(S_e - S_{ec})$  definiert wurde, näher untersucht werden. Ähnlich wie die Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  sei nun  $\eta$  in Abhängigkeit unterschiedlicher Materialeigenschaften betrachtet. In Abbildung 5.15

wurde die Mischeffizienz aus der Auftragung über dem mittleren Abbremsquerschnitt  $\langle S_e \rangle$  des Schichtsystems bestimmt und über Festkörpereigenschaften des weniger sensitiven Materials, durch das die Schwelle  $S_{ec}$  gegeben ist, aufgetragen. Ergänzend wurden die Mischeffizienzen für  $\text{FeO}_x$ -Schichtsysteme aus den Daten von Renz [Ren02] bestimmt und mit aufgeführt (offene Symbole). Im Gegensatz zum Schwellenverhalten beobachtet man hier keinerlei Korrelation zwischen der Mischeffizienz und dem Produkt der (Raumtemperatur) Wärmekapazität  $c$  und  $T_0 = T_m - T_{irr}$  ( $T_m$ : Schmelztemperatur,  $T_{irr}$ : Bestrahlungstemperatur). Auch die Wärmeleitfähigkeit  $K_{th}$  und die Bandlücke  $E_g$  scheinen nicht mit  $\eta$  korreliert zu sein. Ein ähnliches Bild zeigt sich, wenn die Geradensteigung  $m$  aus  $k(S_e, S_{ec})$  nach Gleichung 2.38 betrachtet wird, die sich ebenfalls als eine Mischeffizienz definieren ließe. In Abbildung 5.16 ist  $m$  analog zu  $\eta$  aufgetragen, wobei nur keramische Dünnschichtsysteme betrachtet wurden, da die Gültigkeit des Szenes-Modells sonst nicht gegeben ist.

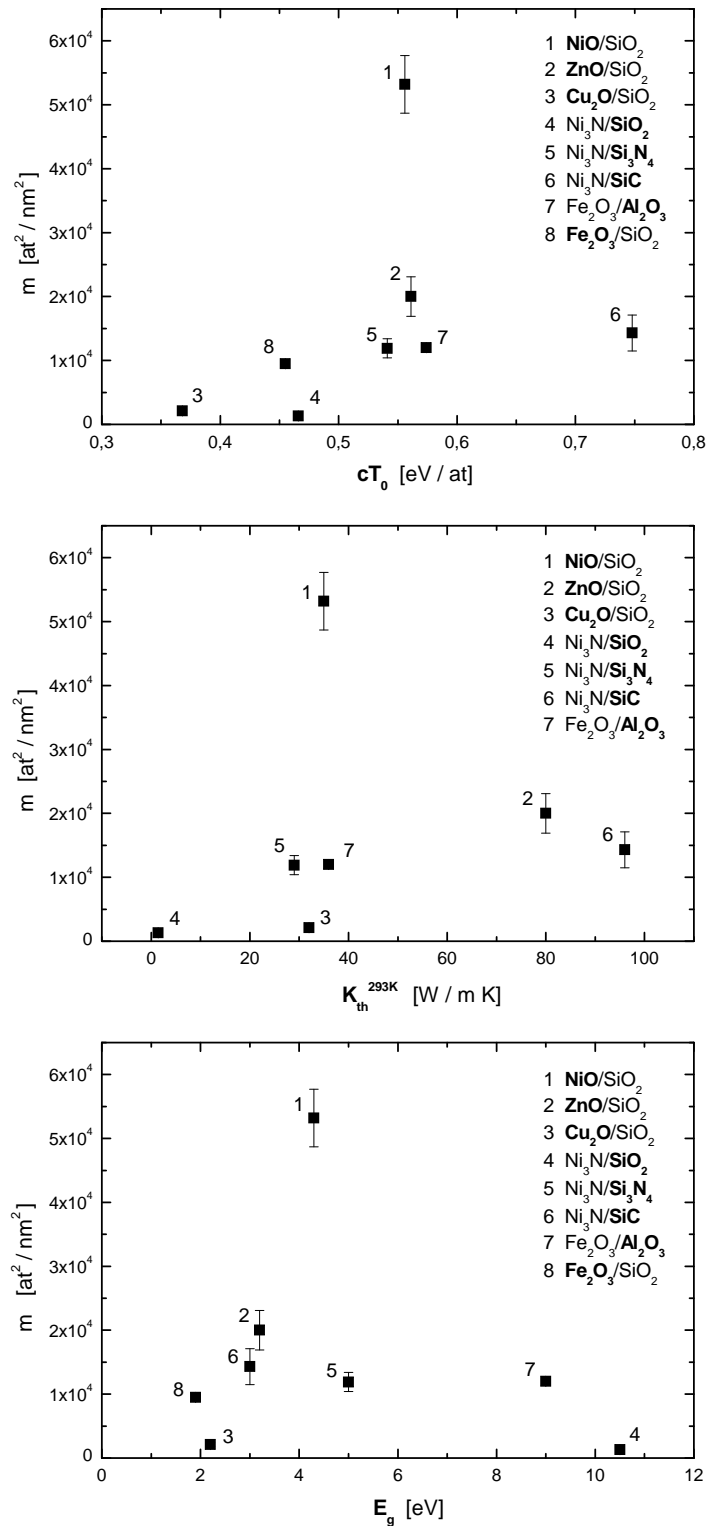
Die bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, dass die Grenzflächendurchmischung für die untersuchten keramischen Systeme in flüssiger Phase stattfindet. Auf diesen Aggregatzustand sind die Materialeigenschaften eines Festkörpers nicht übertragbar und demzufolge nicht aussagekräftig. Es wäre interessant zu untersuchen, inwieweit die Grenzflächendurchmischung von physikalischen Größen wie der Viskosität entsprechender Flüssigkeiten abhängt. Allerdings sind diese Größen für die hier betrachteten Materialien nicht hinreichend untersucht.

In Abbildung 5.16 fällt auf, dass  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  eine deutlich höhere Mischeffizienz aufweist, als die übrigen Systeme. Dies ist auch in Abbildung 5.15 für  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  und  $\text{NiO}/\text{Si}$  zu beobachten, wenngleich es dort nicht so ausgeprägt auftritt. Weitere Besonderheiten im Verhalten von  $\text{NiO}$  werden in Abschnitt 5.8 betrachtet.

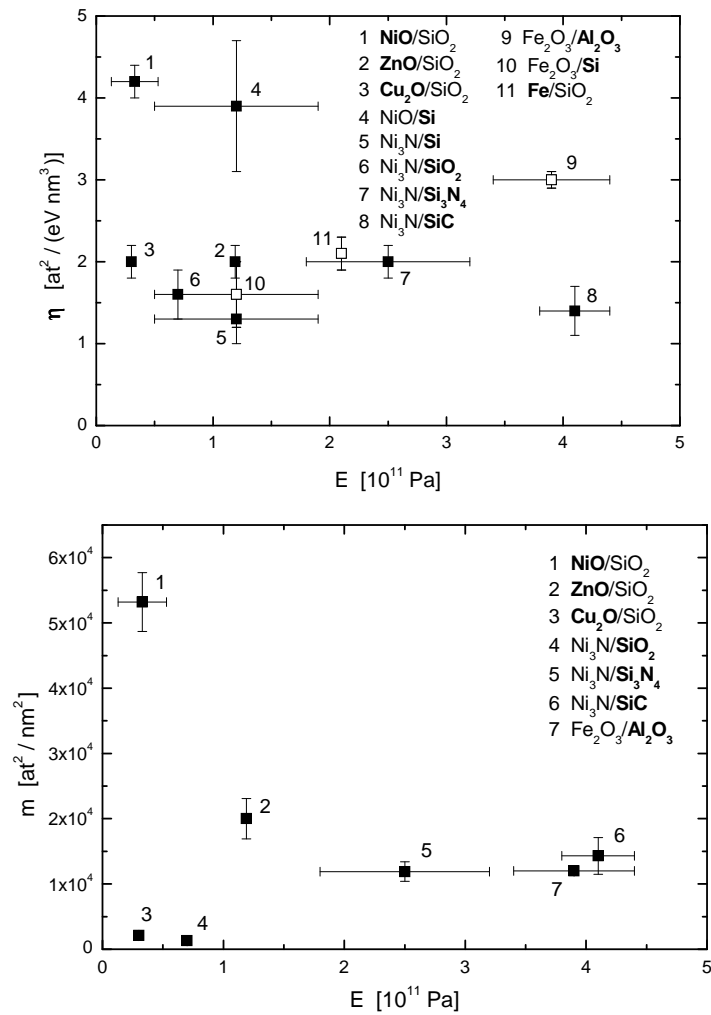
Ergänzend wurden die Mischeffizienz  $\eta$  bzw. die Geradensteigung  $m$  in Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls  $E$  betrachtet (siehe Abbildung 5.17). Auch hier ist, ähnlich wie bei der Spurbildungsschwelle  $S_{ec}$  in Abbildung 5.11, keine Korrelation erkennbar. Es sei noch erwähnt, dass auch keinerlei Abhängigkeit zwischen der Schwelle der Grenzflächendurchmischung  $S_{ec}$  und der Mischeffizienz  $\eta$  gefunden wurde.



**Abbildung 5.15:** Die Mischeffizienz  $\eta$  wurde aus  $k^{1/2} = \eta (\langle S_e \rangle - S_{ec})$  und über Materialeigenschaften der schwellenbestimmenden Schicht (fett) aufgetragen. Oben:  $c$  Wärmekapazität bei Raumtemperatur,  $T_0 = T_m - T_{irr}$ , Mitte:  $K_{th}$  Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur, unten:  $E_g$  Bandlücke. Die offenen Symbole basieren auf Daten nach Renz [Ren02].

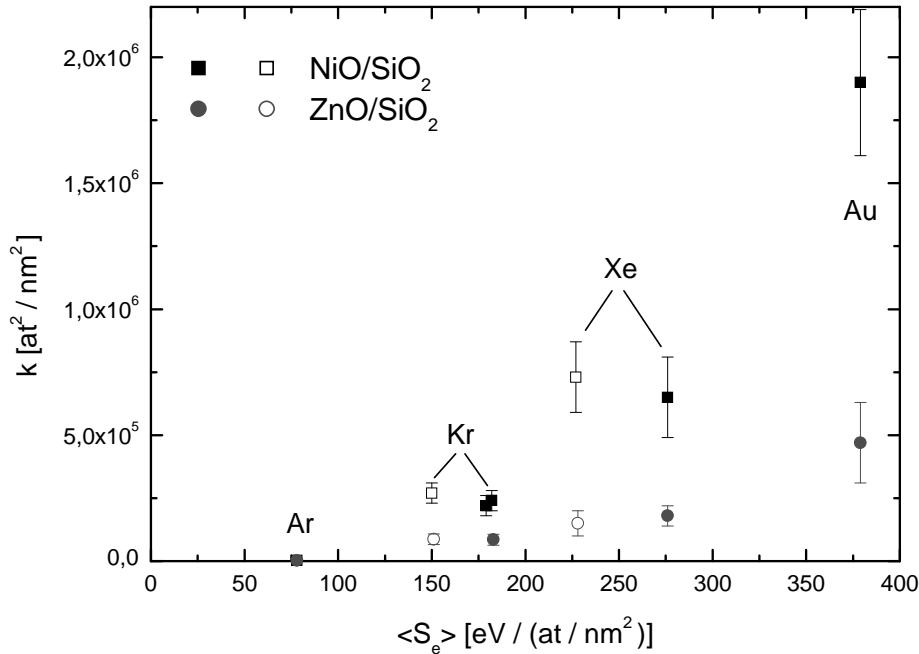


**Abbildung 5.16:** Die Geradensteigung  $m$  wurde aus  $k(S_e, S_{ec})$  nach Szenes (siehe Kapitel 5.3) bestimmt und über Materialeigenschaften der schwellenbestimmenden Schicht (fett) aufgetragen. Oben:  $c$  Wärmekapazität bei Raumtemperatur,  $T_0 = T_m - T_{irr}$ , Mitte:  $K_{th}$  Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur, unten:  $E_g$  Bandlücke.



**Abbildung 5.17:** Oben ist die Mischeffizienz  $\eta$  aus  $k^{1/2} = \eta (< S_e > - S_{ec})$  über dem Elastizitätsmodul  $E$  der schwellenbestimmenden Schicht (fett) aufgetragen. Unten ist die Geradensteigung  $m$  aus  $k(S_e, S_{ec})$  über  $E$  aufgetragen.

## 5.6 Bestrahlung mit moderierten Ionen



**Abbildung 5.18:** Mischrate von NiO/SiO<sub>2</sub> und ZnO/SiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Abbremsquerschnitts, gemittelt über Toplayer und Backing. Bei den offenen Symbolen wurde die Ionenenergie mittels einer 8  $\mu\text{m}$  dicken Aluminiumfolie auf etwa 60 MeV Kr bzw. 110 MeV Xe abgebremst.

Die Bestrahlung von keramischen Dünnschichtsystemen mit schnellen schweren Ionen führt zur Grenzflächendurchmischung, wobei die Mischrate  $k$  mit  $S_e^2$  skaliert. Die Ionenenergien wurden so gewählt, dass  $S_e$  nahe des maximalen elektronischen Energieverlusts der einzelnen Ionensorte im entsprechenden Probenmaterial liegt (siehe Abbildung 2.2). Um weitere Datenpunkte bei anderen elektronischen Abbremsquerschnitten zu erhalten, wurde NiO/SiO<sub>2</sub> und ZnO/SiO<sub>2</sub> mit Kr- bzw. Xe-Ionen geringerer Energie bestrahlt. Dazu wurde der 140 MeV Kr- bzw. der 230 MeV Xe-Ionenstrahl jeweils mit einer 8  $\mu\text{m}$  dicken Al-Folie abgebremst. Nach TRIM Simulationen erhält man aufgrund des Energieverlusts in der Folie somit etwa 60 MeV Kr- bzw. 110 MeV Xe-Ionen. Der elektronische Abbremsquerschnitt  $S_e$  von 60 MeV Kr liegt dabei zwischen dem von 90 MeV Ar und 140 MeV Kr. Analog liegt  $S_e$  von 110 MeV Xe zwischen  $S_e$  von 140 MeV Kr und 230 MeV Xe. Entgegen der Erwartung zeigt sich trotz geringerem elektronischen Energieverlusts eine ähnliche Mischrate wie bei den nicht moderierten Ionen. In Abbildung 5.18 sind die Mischraten der moderierten Ionen mit offenen Symbolen, die der ungebremsten mit vollen

Symbolen gekennzeichnet. Im Folgenden sollen zwei qualitative Erklärungsansätze diskutiert werden.

### **Geschwindigkeitseffekt:**

Betrachtet man den elektronischen Abbremsquerschnitt  $S_e$ , so handelt es sich dabei um das Integral nach Raum und Zeit über die deponierte Energiedichte des Ions im Elektronensystem  $A(r, t)$  (siehe Kapitel 2.2.2). Da die Geschwindigkeit der moderierten Ionen geringer ist als die der ungebremsten Ionen, ist die maximale Reichweite der  $\delta$ -Elektronen ebenfalls geringer, wobei die Reichweite der  $\delta$ -Elektronen mit der vierten Potenz der Ionengeschwindigkeit skaliert. Die gesamte Energie des Ions wird demnach in einem kleineren Volumen deponiert und  $A(r, t)$  fällt steiler ab als bei höherer Ionengeschwindigkeit. Zur Grenzflächendurchmischung trägt allerdings nur der Bereich bei, in dem die Schmelztemperatur überschritten wird. Somit ist es möglich, dass zwar der elektronische Abbremsquerschnitt  $S_e$  der schnelleren Ionen größer ist, die Grenzflächendurchmischung wegen der geringeren Energiedichte nahe der Ionenbahn gleich oder sogar geringer ausfällt. Um die Mischraten verschiedener Ionenbestrahlung vernünftig vergleichen zu können, ist es deshalb sinnvoll, Ionen mit vergleichbarer Relativgeschwindigkeit zu verwenden. Die Abhängigkeit der Mischrate  $k$  von  $S_e$  wurde daher für Abbremsquerschnitte  $S_e$  nahe dem Maximum des jeweiligen Ions betrachtet. Die Ergebnisse der Experimente mit moderierten Ionen wurden dagegen nicht verwendet.

### **Effektive Ionenladung $Z^*$ :**

Zur Berechnung der deponierten Energie im Festkörper mit TRIM wird die effektive Ionenladung  $Z^*$  verwendet. Diese lässt sich abhängig von der Ionengeschwindigkeit näherungsweise nach Gleichung 2.7 berechnen. Die effektive Ionenladung liegt demnach für 230 MeV Xe bei  $Z^* = 22$ , für 110 MeV Xe bei  $Z^* = 17$ , für 260 MeV Kr bei  $Z^* = 22$ , für 140 MeV Kr bei  $Z^* = 18$  und für 60 MeV Kr bei  $Z^* = 13$ . Der Beschleuniger des ISL lieferte dagegen 230 MeV Xe<sup>15+</sup>, 260 MeV Kr<sup>13+</sup> bzw. 140 MeV Kr<sup>10+</sup>. Nach dem Durchgang durch 8  $\mu\text{m}$  Al-Folie kann man davon ausgehen, dass sich die moderierten Ionen in ihrer Gleichgewichtsladung befinden. Da diese erst durch Umladungsprozesse in Materie erreicht wird, ist es nicht selbstverständlich, dass die ungebremsten Ionen an der Grenzfläche der Probe (in etwa 100 nm Tiefe) ihre effektive Ladung ebenfalls bereits erreicht haben. Eine genaue

Abschätzung der effektiven Ladung in Abhängigkeit der Tiefe ist schwierig und am besten experimentell messbar. Ein entsprechendes Experiment wurde von Schiwietz [Schi03] durchgeführt. Dabei wurden dünne Kohlenstoffschichten mit 4.7 MeV/amu  $\text{Ag}^{20+}$  bestrahlt und der Ionisierungsgrad hinter den Folien gemessen. Nach etwa 100 nm war ein mittlerer Ladungszustand von 34+ erreicht. Die effektive Ladung liegt dagegen bei etwa 42+. Ähnliche Experimente wurden kürzlich von Sato et al. publiziert [Sat03]. Hierbei zeigte sich, dass beispielsweise 6.0 MeV/amu Ar erst nach mehr als 1500 nm Kohlenstoff vollständig ionisiert ist. Dagegen wurde vollständige Ionisierung von 6.0 MeV/amu Fe oder Cu bereits nach etwa 600 nm bzw. 750 nm Kohlenstoff erreicht. Da die hier betrachteten Schichtsysteme eine höhere Masse als Kohlenstoff haben, sollte die Ladungsänderung doppelt bis dreifach so schnell ablaufen. Darüber hinaus ist ein geringerer Ladungsunterschied zu überwinden. Entsprechend sei angenommen, dass die effektive Ladung in einer Tiefe von etwa 100 nm bis auf 5% – 10% erreicht ist. Dennoch führt eine geringere effektive Ionenladung zur Überschätzung des elektronischen Abbremsquerschnitts mit TRIM, wobei der Fehler in  $S_e$  proportional zum Fehler in  $Z^*$  ist (siehe Kapitel 2.1.2). Dementsprechend wäre der elektronische Abbremsquerschnitt  $S_e$  der nicht moderierten Ionen 5% – 10% überschätzt. Da dies jedoch im Mittel für alle Bestrahlungen zutrifft, würden die Schwellen der Grenzflächendurchmischung zwar etwas niedriger ausfallen, an der Proportionalität der Mischrate  $k$  zu  $S_e^2$  würde sich dagegen nichts ändern.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass die mit TRIM bestimmten Abbremsquerschnitte im Mittel etwa 15% – 20% oberhalb der mit CASP [CasP], [Schi99] bestimmten Werte liegen. Diese Abweichung ist jedoch unabhängig von der effektiven Ionenladung, die in diesem Abschnitt betrachtet wurde. Sie ist vielmehr ein Anzeichen dafür, wie groß die theoretischen Unsicherheiten, insbesondere im Bereich maximalen elektronischen Energieverlusts, noch sind.

## 5.7 Spurbildung in NiO

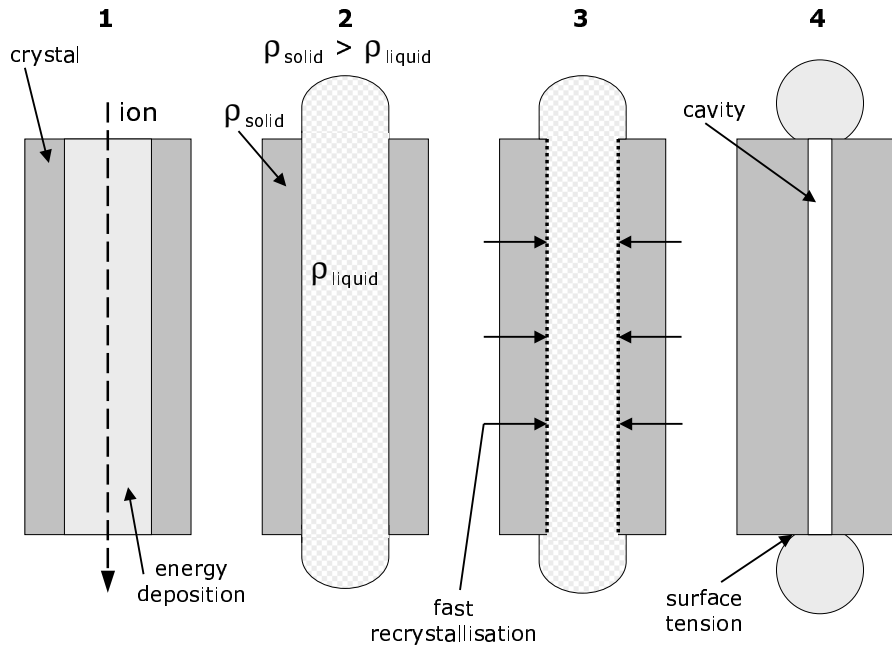


Abbildung 5.19: Modell der Einzelspurbildung in NiO

Bei Untersuchungen zur Ionenstrahlinduzierten Spurbildung in Kristallen beobachtet man mit TEM meist amorphe Spuren in der kristallinen Matrix. Die TEM-Analyse der bestrahlten NiO-Einkristalle deutet dagegen darauf hin, dass sich entlang der Ionenbahn ein rissartiger Hohlraum gebildet hat. Dafür sprechen Fresnelkontraste, die in Über- und Unterfokusaufnahmen der Au und der Xe bestrahlten Proben zu beobachten sind. Auch kugelartige Ausscheidungen, wie sie hier auftreten, sind in der Regel nicht zu sehen. In Abbildung 5.19 ist ein möglicher Ablauf skizziert, der diese Beobachtungen erklären könnte.

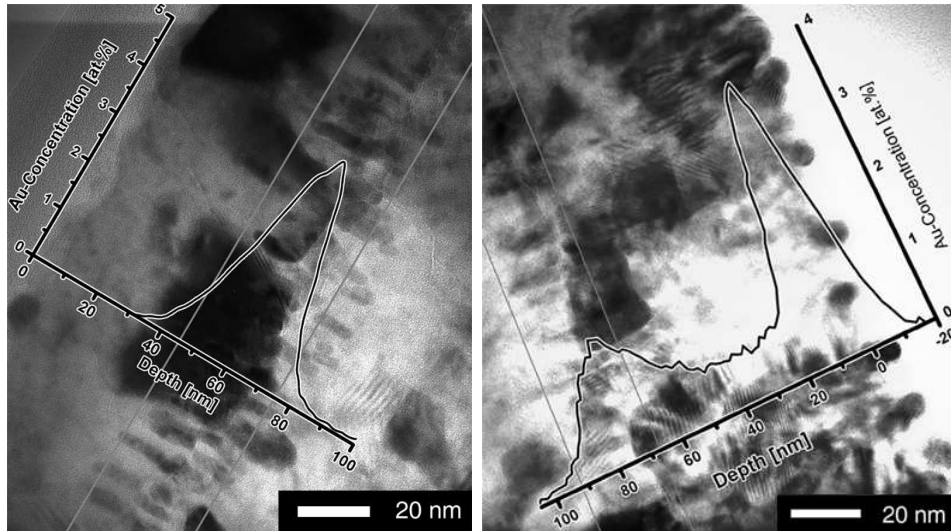
Das hochenergetische Ion verliert seine Energie primär an das Elektronensystem des Festkörpers. Die meiste Energie wird in einem begrenzten Volumen (**1**: hellgrauer Bereich) auf das Gitter übertragen. Ist die Energiedichte groß genug, so führt die damit verbundene Temperaturerhöhung zum Aufschmelzen des Materials entlang der Ionenbahn. In der Regel ist die Dichte in amorpher oder flüssiger Phase kleiner als die der kristallinen Matrix. In  $\text{SiO}_2$  beträgt der Dichteunterschied beispielsweise etwa 20% [Wea83]. Damit kommt es (wie in **2** angedeutet) zur Volumenausdehnung in Spurrichtung, da das Material senkrecht dazu durch die Matrix beschränkt wird. Ist die

amorphe Phase stabil, so sind entsprechende Spuren zu beobachten. Bei NiO besteht allerdings die Vermutung, dass das Material rekristallisiert. Die Rekristallisationsfront sollte von der Matrix radial nach innen laufen (3). Da die Schmelztemperatur schneller unterschritten wird als die Rekristallisation abläuft, ist es nicht möglich, dass das Material, das aufgrund der Volumenänderung aus der Probe getrieben wurde, wieder zurückfließen kann. Die Stoffmenge in der Spur ist demnach zu gering, um das gesamte Volumen mit einer kristallinen Matrix auszufüllen. Als Folge kommt es zu Zugspannungen, die zum Aufreißen entlang der Ionenbahn führen. Warum sich schließlich Kugeln und nicht etwa Hügel an der Probenoberfläche ausbilden, ist nicht ganz klar. Denkbar wäre, dass aufgrund der Vorzugsrichtung der Rekristallisation Oberflächenspannungen zwischen der Matrix und dem ausgetriebenen Material auftreten, die zur Entstehung von Kugeln führen. Da die Wärmeleitung außerhalb der Matrix schlechter sein dürfte, müsste die Lebensdauer der Schmelze dort größer sein als innerhalb der Matrix. EELS Messungen haben außerdem ergeben, dass der Sauerstoffgehalt in den Ausscheidungen gegenüber der Matrix um etwa 15 – 20% geringer ausfällt.

Ein funktionaler Zusammenhang zwischen Rissbreite und elektronischem Abbremsquerschnitt  $S_e$  ist praktisch nicht zu bestimmen, da die Risse in ihrer Breite stark variieren und die Fresnelkontraste eine genaue Bestimmung zusätzlich erschweren. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass die Spurbildung (sowie die der Ausscheidungen) auch hier erst oberhalb einer Schwelle  $S_{et}$  einsetzt und mit größerem elektronischen Energieverlust ausgeprägter wird.

Das eben beschriebene Modell scheint zwar recht plausibel zu sein, ist aber noch mit einigen Unsicherheiten behaftet. Zwar zeigen Beugungsbilder sowohl an reaktiv gesputtertem NiO als auch an einer mit  $4.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV bestrahlten Probe, dass das Material polykristallin ist. Da im Rahmen der TEM Präparation Proben-Temperaturen von 100°C auftreten, ist jedoch nicht klar, ob die Phase schon unmittelbar nach der Bestrahlung vorliegt. Aufschluss könnten in situ XRD-Messungen liefern, in denen man temperaturabhängige Phasenanalysen durchführen müsste. Außerdem müsste untersucht werden, wie groß die etwaige Dichteänderung durch die Ionenbestrahlung tatsächlich ausfällt. Geht man davon aus, dass die aufgeschmolzenen Spuren den gleichen Durchmesser wie die Kugeln an der Probenoberfläche haben, würde man aufgrund von Volumenabschätzungen eine um etwa 20% geringere Dichte der flüssigen bzw. amorphen Phase erwarten. Experimentell könnten Untersuchun-

gen zur Volumenänderung durch Ionenbestrahlung weitere Informationen liefern, die allerdings nur dann Erfolg versprechend wären, falls die Bestrahlung mit sehr hohen Fluenzen schließlich doch zur Amorphisierung von NiO führen sollte.



**Abbildung 5.20:** Au-Marker in NiO nach [Wie02], **links:** bestrahlt mit  $10 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  140 MeV Kr, **rechts:** bestrahlt mit  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV Xe

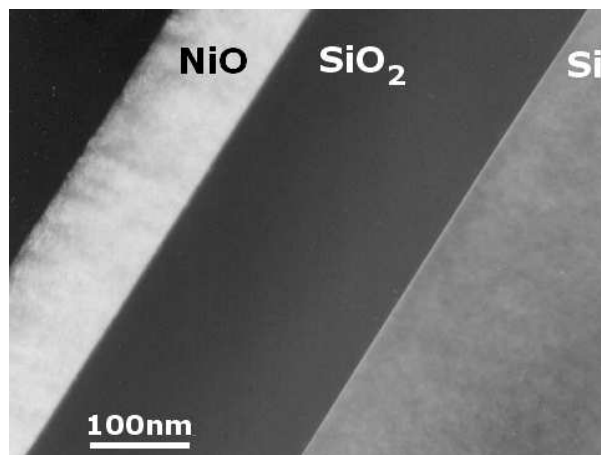
Interessante Parallelen sind in diesem Zusammenhang mit Arbeiten von Bolse und Wiesner [Bol03c] zu beobachten. Untersucht wurde das ionenstrahlinduzierte Verhalten von 1 nm bis 2 nm dicken Au-Markern in einer NiO-Matrix. Die in etwa 70 nm Tiefe liegenden Markerschichten bestehen aus inhomogenen sphärischen Au-Ausscheidungen. Nach der Bestrahlung mit  $10 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  140 MeV Kr beobachtet man deutlich schmalere zylinderförmige Ausscheidungen. Die Bestrahlung mit  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  140 MeV Au führt sogar zu kugelförmigen Au-Ausscheidungen an der Probenoberfläche (siehe Abbildung 5.20). Unter der Annahme, dass die Au-Löslichkeit in flüssigem NiO höher ist als in kristalliner Phase, lässt sich das Phänomen in ähnlicher Weise interpretieren wie die eben betrachtete Entstehung der Einzelspuren. Geht man von einer breiten flüssigen Ionenspur wie in Abbildung 5.19 beschrieben aus, in der das in diesem Gebiet befindliche Au gelöst ist, so müsste das Au durch die folgende Rekristallisationsfront zur Mitte der Ionenspur transportiert werden. Wenn wie bei Kr-Bestrahlung nur aufgeschmolzene Spursegmente vorliegen, ergeben sich damit schmale begrenzte Zylinder. Mehrfachbestrahlung, wie sie bei hohen Fluenzen auftritt, führt dazu, dass sich das Gold entlang der zuletzt aufgetretenen

Ionenspur anreichert. Entstehen wie bei Xe-Bestrahlung durchgehende aufgeschmolzene Spuren, so kann das Au über den gleichen Mechanismus bis zur Oberfläche transportiert werden, wo es sich ähnlich dem NiO in Kugeln ausscheidet.

## 5.8 NiO – Das etwas andere Material

Bei den Untersuchungen zur Ion-Festkörper-Wechselwirkung im Bereich elektronischer Energiedeposition an keramischen Systemen ist das abweichende Verhalten von NiO gegenüber den meisten anderen Keramiken mehrfach aufgefallen.

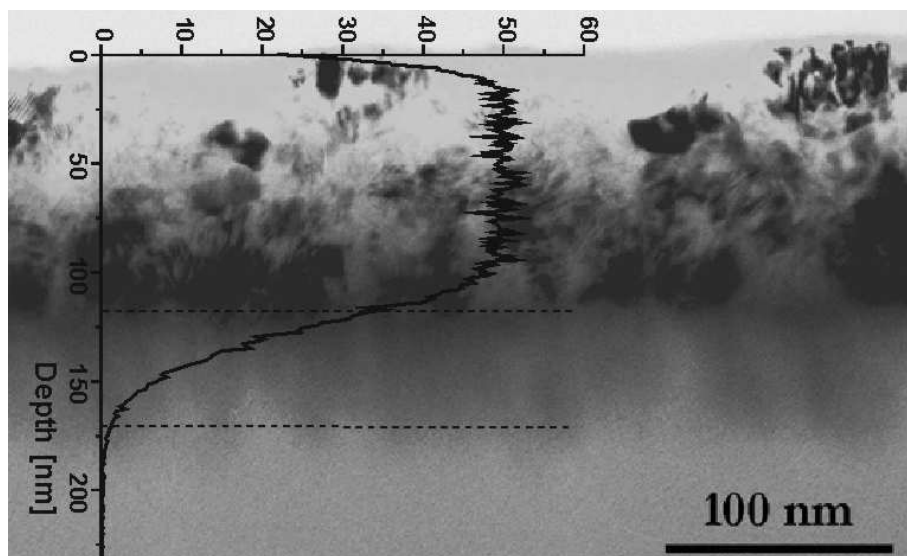
Die Bildung von Einzelspuren wurde in einer Vielzahl von Isolatoren untersucht. In der Regel wurden amorphe Spuren in einer kristallinen Matrix und gelegentlich Hügel an der Probenoberfläche beobachtet. Von der Ausbildung von Rissen entlang der Ionenbahn sowie der Ausscheidung von Kugeln an der Probenoberfläche, wie sie hier für NiO beschrieben wurde, wurde nach Kenntnisstand dieser Arbeit dagegen nicht berichtet.



**Abbildung 5.21:** TEM-Aufnahme einer unbestrahlten NiO/SiO<sub>2</sub>-Probe

Neben den TEM-Untersuchungen von einzelnen Tracks in NiO wurden auch TEM-Aufnahmen von einer NiO/SiO<sub>2</sub>-Probe gemacht, die mit  $4.3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  230 MeV Xe bestrahlt war. In Abbildung 5.21 ist das Bild einer unbestrahlten Referenzprobe zu sehen. Man erkennt die scharf voneinander getrennten einzelnen Schichten. Die bestrahlte Probe in Abbildung 5.22 weist an der Grenze von NiO zu SiO<sub>2</sub> ausgeprägt Schatten auf. Die etwa 120 nm dicke polykristalline NiO-Deckschicht ist recht deutlich gegenüber dem folgenden Schattenbereich abgetrennt. Die Schatten ragen

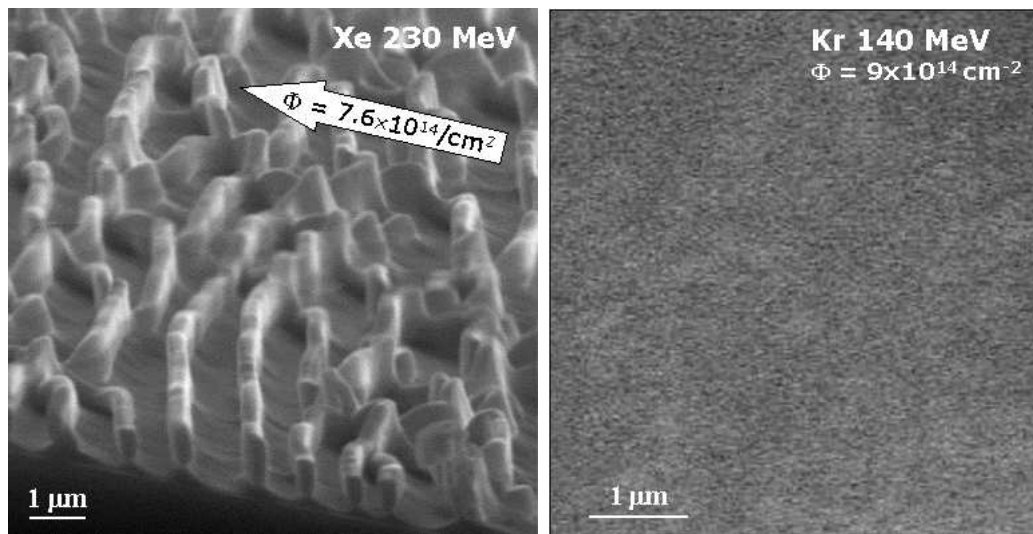
dagegen auf der anderen Seite inhomogen in die SiO<sub>2</sub>-Schicht hinein. Zum Vergleich ist das Ni-Konzentrationsprofil, das aus RBS-Messungen gewonnen wurde, eingezeichnet. Die gestrichelten Linien begrenzen etwa den durchmischten Bereich, in dem Schatten im TEM-Bild zu sehen sind. Dieser deckt sich gut mit der abfallenden NiO-Flanke. Das TEM-Bild vermittelt den Eindruck, dass zwar NiO in die SiO<sub>2</sub>-Schicht diffundiert, umgekehrt zeigt die NiO-Schicht jedoch keinen diffusen Rand. Geht man von der Argumentationsführung der Spurbildung in NiO aus, so kommt es aufgrund der geringeren Dichte des flüssigen NiO im Vergleich zu kristallinem NiO zur Volumenausdehnung in Spurrichtung. Da die SiO<sub>2</sub>-Schicht bereits amorph ist, sollte die Dichteänderung vergleichsweise gering ausfallen. Damit wäre eine Vorzugsrichtung der Grenzflächendurchmischung von NiO nach SiO<sub>2</sub>, wie sie sich in Abbildung 5.22 andeutet, denkbar. Bei einem solchen Szenarium stellt sich allerdings die Frage, inwieweit ein Diffusionsbegriff im herkömmlichen Sinn verwendbar ist. Andererseits lassen sich die Konzentrationsprofile des Systems recht gut durch eine Gauss'sche Fehlerfunktion beschreiben.



**Abbildung 5.22:** TEM-Aufnahme einer mit  $4.3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  230 MeV Xe bestrahlten NiO/SiO<sub>2</sub>-Probe.

Feyh untersuchte die Grenzflächendurchmischung von NiO/SiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des Bestrahlungswinkels [Fey02]. Er beobachtet maximale Durchmischung bei senkrechter Bestrahlung. Die Mischrate nimmt proportional zu  $\cos^2 \phi$  mit dem Verkippungswinkel  $\phi$  gegen die Probennormale ab. Dieses Verhalten spricht für einen Mischprozess,

der primär in Spurrichtung abläuft. Renz [Ren02] findet dagegen bei analogen Untersuchungen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  keine Korrelation zwischen Mischrates und Bestrahlungswinkel, was dafür sprechen würde, dass der Mischprozess isotroper Natur ist. Bestrahlt man  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  unter größeren Verkippungswinkeln, so treten oberhalb eines kritischen Winkels periodische Risse senkrecht zur Bestrahlungsrichtung auf. Dies wird auf bestrahlungsinduzierte elastische Verspannungen (*Grinfeld-Instabilitäten*) zurückgeführt [Bol03b]. Weitere Bestrahlung mit höheren Ionenfluenzen führt zur Lamellenbildung im ursprünglich aufgeprägten Rissabstand, was mit dem *Hammer-Effekt* [Kla91] erklärt wird. Andere keramische Systeme zeigten in der Regel keine bzw. keine annähernd periodische Oberflächenstrukturierung. In Abbildung 5.23 ist exemplarisch die SEM-Oberflächeaufnahme von  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  (links) bzw. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (rechts) zu sehen. Die Proben wurden jeweils unter  $75^\circ$  zur Probennormalen bestrahlt.



**Abbildung 5.23:** SEM-Aufnahmen der Probenoberfläche von  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$ , bestrahlt mit  $7.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  230 MeV Xe (links) bzw. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , bestrahlt mit  $9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  140 MeV Kr (rechts)

Schließlich sei noch angemerkt, dass auch die Mischeffizienz  $\eta$  (bzw. die Geradensteigung  $m$  in  $k(S_e)$  nach Szenes) bei  $\text{NiO}/\text{SiO}_2$  und  $\text{NiO}/\text{Si}$  etwa um den Faktor zwei bis drei größer ist als bei anderen Schichtsystemen (siehe Abbildung 5.15 bzw. 5.3). Es bleibt Aufgabe zukünftiger Experimente zu klären, inwieweit Dichteänderungen und Rekristallisationseffekte das abweichende Verhalten von  $\text{NiO}$  tatsächlich bedingen.



## A Durchgeführte Bestrahlungen

NiO/SiO <sub>2</sub>	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Ar 90 MeV	10 ± 2	-7 ± 26	1.4	1.3
	40 ± 6	0 ± 26		
	75 ± 11	22 ± 28	1.3	1.3
	133 ± 20	39 ± 27		
Ni 80 MeV	5 ± 1	55 ± 28		
	10 ± 2	114 ± 46		
	20 ± 4	262 ± 76		
Kr 60 MeV	12.4 ± 1.9	363 ± 85		
	16.3 ± 2.4	403 ± 88		
	28.1 ± 4.2	807 ± 149		
Kr 140 MeV	8.3 ± 1.2	168 ± 51		
	10.8 ± 1.6	259 ± 58		
	12.4 ± 1.9	331 ± 83		
Kr 260 MeV	6.6 ± 1.0	87 ± 40		
	13.3 ± 2.0	402 ± 88		
	16.7 ± 2.5	359 ± 84		
Xe 110 MeV	1.0 ± 0.2	55 ± 38		
	3.0 ± 0.5	229 ± 55		
	5.1 ± 0.8	375 ± 85		
Xe 230 MeV	0.7 ± 0.1	65 ± 41	1.1	1.2
	1.7 ± 0.3	180 ± 52		
	4.3 ± 0.7	223 ± 54		
Au 350 MeV	0.08 ± 0.02	32 ± 27		
	0.41 ± 0.06	79 ± 41		
	0.65 ± 0.10	113 ± 45		
	0.84 ± 0.13	160 ± 49		
	1.2 ± 0.2	221 ± 54		
	2.5 ± 0.4	494 ± 121		
Xe 0.9 MeV	62 ± 9	21 ± 6		
	124 ± 19	61 ± 17		

**Tabelle A.1:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

<b>ZnO/SiO<sub>2</sub></b>	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a$ (ub) [nm]	$R_a$ (be) [nm]
Ar 90 MeV	80 ± 12	25 ± 24		
Ni 80 MeV	5 ± 1	3 ± 54		
	10 ± 2	40 ± 56		
	20 ± 4	111 ± 89		
Kr 60 MeV	16.3 ± 2.4	139 ± 45		
	28.1 ± 4.2	247 ± 73		
Kr 140 MeV	5.2 ± 0.8	39 ± 27		
	10.2 ± 1.5	95 ± 41		
	25.5 ± 3.8	214 ± 68	1.9	1.9
Xe 110 MeV	1.0 ± 0.2	21 ± 25		
	3.0 ± 0.5	42 ± 27		
	5.1 ± 0.8	77 ± 28		
Xe 230 MeV	3.1 ± 0.5	51 ± 26		
	5.2 ± 0.8	96 ± 29		
	9.3 ± 1.4	173 ± 48	1.9	1.9
Au 350 MeV	0.41 ± 0.06	20 ± 24		
	0.84 ± 0.13	46 ± 25		
	2.5 ± 0.4	109 ± 42	1.9	1.8

**Tabelle A.2:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Ar 90 MeV	55 ± 8	61 ± 28		
	91 ± 14	184 ± 50		
Kr 260 MeV	4.2 ± 0.6	35 ± 27		
	10.0 ± 1.5	82 ± 36		
	27.0 ± 4.1	198 ± 57	1.6	2.2
Xe 230 MeV	1.3 ± 0.2	26 ± 26		
	5.3 ± 0.8	134 ± 47		
	13.3 ± 2.0	589 ± 130		
	26.3 ± 3.9	765 ± 176		
Au 350 MeV	0.08 ± 0.02	1 ± 20		
	0.41 ± 0.06	18 ± 22		
	0.84 ± 0.13	52 ± 25		
	1.6 ± 0.2	184 ± 48		
	2.9 ± 0.4	-	1.8	2.5
Xe 0.9 MeV	62 ± 9	32 ± 16		
	124 ± 19	69 ± 31	2.1	1.7

**Tabelle A.3:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

<b>CuO/SiO<sub>2</sub></b>	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Ar 90 MeV	55 ± 8	519 ± 133		
	91 ± 14	956 ± 202		
Kr 260 MeV	4.2 ± 0.6	74 ± 35		
	10.0 ± 1.5	223 ± 58		
	27.0 ± 4.1	444 ± 96	1.9	1.9
Xe 230 MeV	2.1 ± 0.3	19 ± 36		
	2.5 ± 0.4	100 ± 55		
	5.1 ± 0.8	122 ± 58		
	7.6 ± 1.1	258 ± 86		
Au 350 MeV	0.41 ± 0.06	32 ± 35		
	0.65 ± 0.10	75 ± 51		
	2.9 ± 0.4	-	1.6	3.6
Xe 0.9 MeV	62 ± 9	46 ± 13		
	124 ± 19	123 ± 18	1.4	1.5

**Tabelle A.4:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

<b>NiO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Ar 90 MeV	45 ± 7	1 ± 25		
Xe 230 MeV	2.1 ± 0.3	17 ± 24		
Au 350 MeV	0.4 ± 0.1	24 ± 25		
	2.5 ± 0.4	152 ± 47	2.2	2.3

**Tabelle A.5:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

NiO/Si	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a$ (ub) [nm]	$R_a$ (be) [nm]
Ar 90 MeV	52 ± 8	0 ± 24		
	87 ± 13	-6 ± 24		
Kr 140 MeV	6.8 ± 1.0	2 ± 20		
	11.4 ± 1.7	3 ± 20		
	25 ± 3.8	–	2.4	1.8
Xe 230 MeV	1.0 ± 0.2	8 ± 25		
	2.9 ± 0.4	78 ± 30		
	3.1 ± 0.5	68 ± 28		
	6 ± 1	–	2.0	2.0
	9 ± 1.5	–	1.6	1.6
Au 350 MeV	0.5 ± 0.1	19 ± 24		
	1.5 ± 0.2	135 ± 45		
	3.1 ± 0.5	284 ± 77		
	5.1 ± 0.8	–	1.5	3.5

**Tabelle A.6:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a$ (ub) [nm]	$R_a$ (be) [nm]
Kr 140 MeV	3.5 ± 0.5	107 ± 45		
	9.2 ± 1.4	226 ± 75		
Xe 230 MeV	1.0 ± 0.2	96 ± 82		
	2.9 ± 0.4	504 ± 165		
	5.9 ± 0.9	–	1.7	1.8
Au 350 MeV	0.5 ± 0.1	-2 ± 55		
	1.5 ± 0.2	175 ± 80		
	3.1 ± 0.5	454 ± 130		

**Tabelle A.7:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Ar 90 MeV	40 ± 6	15 ± 22	1.9	1.4
	75 ± 11	12 ± 22		
	133 ± 20	36 ± 25		
Kr 260 MeV	6.6 ± 1.0	34 ± 22	1.5	1.6
	13.3 ± 2.0	87 ± 27		
	29.9 ± 4.5	-		
Xe 230 MeV	1.8 ± 0.3	31 ± 27		
	4.8 ± 0.7	75 ± 30		
	9.4 ± 1.4	313 ± 43		
Au 350 MeV	0.4 ± 0.1	23 ± 22	2.0	2.1
	1.6 ± 0.2	87 ± 27		
	2.9 ± 0.4	-		
Xe 0.9 MeV	62 ± 9	92 ± 27	2.8	1.6
	124 ± 19	148 ± 30		

**Tabelle A.8:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

$\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiO}_2$	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Ar 90 MeV	40 ± 6	16 ± 21		
	55 ± 8	21 ± 18		
	91 ± 14	25 ± 25		
Kr 260 MeV	9.9 ± 1.5	29 ± 23	2.2	2.0
Xe 230 MeV	2.6 ± 0.4	35 ± 23	1.6	1.7
	20 ± 3	-		
Au 350 MeV	0.4 ± 0.1	27 ± 23		
	1.2 ± 0.2	57 ± 26		
Xe 0.9 MeV	124 ± 19	80 ± 12	2.0	2.6

**Tabelle A.9:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

$\text{Ni}_3\text{N}/\text{SiC}$	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Kr 140 MeV	7.5 ± 1.1	27 ± 20	0.8	3.0
	13 ± 2.0	25 ± 20	0.9	1.9
	23 ± 3.5	26 ± 20	0.7	1.8
Xe 230 MeV	2.0 ± 0.3	26 ± 20	1.0	1.1
	7.5 ± 1.1	23 ± 20	0.5	0.5
	13 ± 2	293 ± 55	0.4	0.6
Au 350 MeV	1.2 ± 0.2	47 ± 30	0.4	2.9
	8.1 ± 1.2	123 ± 34	0.4	0.5

**Tabelle A.10:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

$\text{Ni}_3\text{N}/\text{Si}$	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Kr 140 MeV	7.5 ± 1.1	0 ± 19	0.4	0.6
	13 ± 2.0	15 ± 19	0.5	1.6
	23 ± 3.5	12 ± 18	0.5	2.4
Xe 230 MeV	2.2 ± 0.3	18 ± 19	0.4	0.5
	7.5 ± 1.1	11 ± 21	0.6	0.6
	13 ± 2.0	52 ± 22	0.5	0.6
Au 350 MeV	1.2 ± 0.2	22 ± 20	0.6	1.5
	2.9 ± 0.4	54 ± 20	0.4	0.6

**Tabelle A.11:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

Ni/SiO <sub>2</sub>	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
*Ar 100 MeV	31 ± 4.7	-4 ± 19		
*Xe 230 MeV	9.0 ± 1.4	3 ± 20		
Au 350 MeV	8.1 ± 1.2	4 ± 22	3.4	2.3
Xe 0.9 MeV	62 ± 9	10 ± 2		

**Tabelle A.12:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

\* backing SiO<sub>2</sub>-Quarz

Cu/SiO <sub>2</sub>	$\Phi$ [nm <sup>-2</sup> ]	$\Delta\sigma^2$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>4</sup> ]	$R_a(\text{ub})$ [nm]	$R_a(\text{be})$ [nm]
Xe 230 MeV	12.7 ± 1.9	4 ± 19		
	22.8 ± 3.4	6 ± 19		
Au 350 MeV	8.1 ± 1.2	2 ± 16	2.1	2.0
Xe 0.9 MeV	62 ± 9	21 ± 11		
	124 ± 19	80 ± 19	1.7	1.8

**Tabelle A.13:** Bestrahlungsfluenzen  $\Phi$  und aus RBS-Messungen bestimmte Grenzflächenverbreiterung  $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$

## B Mischraten

### NiO/SiO<sub>2</sub>

Ion & Energie	$S_e(\text{NiO})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{SiO}_2)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 90 MeV	92	63	0.3 ± 0.2	0.05
Ni 80 MeV	174	122	12 ± 3	0.18
Kr 60 MeV	173	127	27 ± 4	0.39
Kr 140 MeV	215	149	24 ± 4	0.24
Kr 260 MeV	214	143	22 ± 4	0.11
Xe 110 MeV	264	190	73 ± 14	0.86
Xe 230 MeV	327	224	65 ± 16	0.49
Au 350 MeV	449	309	190 ± 29	0.80
Xe 0.9 MeV	24		0.4 ± 0.1	26

**Tabelle B.1:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in NiO und in SiO<sub>2</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

### ZnO/SiO<sub>2</sub>

Ion & Energie	$S_e(\text{ZnO})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{SiO}_2)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 90 MeV	93	63	0.3 ± 0.3	0.05
Ni 80 MeV	176	122	0.5 ± 0.3	0.16
Kr 60 MeV	175	127	8.7 ± 2.1	0.47
Kr 140 MeV	216	149	8.5 ± 2.2	0.17
Xe 110 MeV	265	190	15 ± 5	0.62
Xe 230 MeV	328	224	18 ± 4	0.47
Au 350 MeV	453	309	47 ± 16	0.82

**Tabelle B.2:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in ZnO und in SiO<sub>2</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

### Cu<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>

Ion & Energie	$S_e(\text{Cu}_2\text{O})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{SiO}_2)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 90 MeV	104	63	1.5 ± 0.4	0.08
Kr 260 MeV	243	143	7.7 ± 2.0	0.14
Xe 230 MeV	367	224	31 ± 5	0.35
Au 350 MeV	519	309	82 ± 21	0.77
Xe 0.9 MeV	32		0.5 ± 0.2	33

**Tabelle B.3:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in Cu<sub>2</sub>O und in SiO<sub>2</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

### CuO/SiO<sub>2</sub>

Ion & Energie	$S_e(\text{CuO})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{SiO}_2)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 90 MeV	93	63	10 ± 2	0.06
Kr 260 MeV	214	143	18 ± 4	0.17
Xe 230 MeV	326	224	27 ± 7	0.41
Au 350 MeV	458	309	98 ± 58	0.67
Xe 0.9 MeV	21		0.8 ± 0.2	24

**Tabelle B.4:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in CuO und in SiO<sub>2</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

**NiO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

<b>Ion &amp; Energie</b>	$S_e(\text{NiO})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{Si}_3\text{N}_4)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 90 MeV	92	64	0.0 ± 0.3	0.08
Xe 230 MeV	327	228	8.2 ± 5.8	0.37
Au 350 MeV	449	314	61 ± 20	0.54

**Tabelle B.5:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in NiO und in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

**NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

<b>Ion &amp; Energie</b>	$S_e(\text{NiO})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{Al}_2\text{O}_3)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Kr 140 MeV	215	150	26 ± 8	0.22
Xe 230 MeV	327	228	148 ± 49	0.40
Au 350 MeV	449	315	123 ± 33	0.70

**Tabelle B.6:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in NiO und in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

**NiO/Si**

<b>Ion &amp; Energie</b>	$S_e(\text{NiO})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{Si})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 90 MeV	92	82	0.0 ± 0.2	0.05
Kr 140 MeV	215	189	0.3 ± 1.5	0.17
Xe 230 MeV	327	226	23 ± 7	0.39
Au 350 MeV	449	394	83 ± 19	0.84

**Tabelle B.7:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in NiO und in Si nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

**Ni<sub>3</sub>N/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

<b>Ion &amp; Energie</b>	$S_e(\text{Ni}_3\text{N})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{Si}_3\text{N}_4)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 90 MeV	110	64	0.3 ± 0.2	0.08
Kr 260 MeV	254	144	6.2 ± 1.9	0.14
Xe 230 MeV	384	228	26 ± 4	0.50
Au 350 MeV	529	314	55 ± 17	0.94
Xe 0.9 MeV	30		1.3 ± 0.3	30

**Tabelle B.8:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in Ni<sub>3</sub>N und in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

**Ni<sub>3</sub>N/SiO<sub>2</sub>**

<b>Ion &amp; Energie</b>	$S_e(\text{Ni}_3\text{N})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{SiO}_2)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 90 MeV	110	64	0.3 ± 0.2	0.11
Kr 260 MeV	254	143	2.9 ± 2.4	0.22
Xe 230 MeV	384	229	13 ± 9	0.44
Au 350 MeV	529	309	50 ± 22	1.00
Xe 0.9 MeV	31		0.6 ± 0.2	34

**Tabelle B.9:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in Ni<sub>3</sub>N und in SiO<sub>2</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

**Ni<sub>3</sub>N/SiC**

Ion & Energie	$S_e(\text{Ni}_3\text{N})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{SiC})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Kr 140 MeV	252	148	1.5 ± 0.8	0.40
Xe 230 MeV	384	225	11 ± 3	0.72
Au 350 MeV	529	310	16 ± 5	1.09

**Tabelle B.10:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in Ni<sub>3</sub>N und in SiC nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

**Ni<sub>3</sub>N/Si**

Ion & Energie	$S_e(\text{Ni}_3\text{N})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{Si})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Kr 140 MeV	252	189	0.6 ± 0.7	0.33
Xe 230 MeV	384	286	3.4 ± 1.5	0.62
Au 350 MeV	529	394	19 ± 7	0.90

**Tabelle B.11:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in Ni<sub>3</sub>N und in Si nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

**Ni/SiO<sub>2</sub>**

Ion & Energie	$S_e(\text{Ni})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{SiO}_2)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Ar 100 MeV	124	62	-0.1 ± 0.6	0.08
Xe 230 MeV	451	224	0.3 ± 2.2	0.94
Au 350 MeV	620	309	0.4 ± 2.7	1.48
Xe 0.9 MeV	33		0.1 ± 0.1	54

**Tabelle B.12:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in Ni und in SiO<sub>2</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

---

**Cu/SiO<sub>2</sub>**

<b>Ion &amp; Energie</b>	$S_e(\text{Cu})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_e(\text{SiO}_2)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$k$ [10 <sup>4</sup> at <sup>2</sup> /nm <sup>2</sup> ]	$F_D(\text{Grenze})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
Xe 230 MeV	451	224	0.3 ± 0.7	0.59
Au 350 MeV	640	309	0.2 ± 2.0	1.24
Xe 0.9 MeV	35		0.5 ± 0.2	43

**Tabelle B.13:** Elektronischer Abbremsquerschnitt  $S_e$  in Cu und in SiO<sub>2</sub> nach TRIM [Bie80], sowie die Mischraten  $k$  für die einzelnen Ionenbestrahlungen. Ergänzend ist jeweils der Schadensenergiequerschnitt  $F_D$  aufgeführt.

## C Mischschwellen und Mischeffizienzen

$$k^{1/2} = \eta (S_e - S_{ec})$$

System	$S_{ec}(\text{toplayer})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_{ec}(\text{backing})$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]	$S_{ec}(\langle \rangle)$ [eV/(at/nm <sup>2</sup> )]
NiO/SiO <sub>2</sub>	78 ± 5	53 ± 3	66 ± 4
ZnO/SiO <sub>2</sub> *	88 ± 14 ( 74 ± 9 )	60 ± 10 ( 50 ± 6 )	74 ± 12 ( 62 ± 7 )
Cu <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	32 ± 14	20 ± 9	26 ± 11
NiO/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	113 ± 42	77 ± 30	95 ± 36
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25 ± 65	16 ± 46	21 ± 56
NiO/Si	197 ± 32	172 ± 28	185 ± 30
Ni <sub>3</sub> N/Si	199 ± 46	149 ± 34	174 ± 40
Ni <sub>3</sub> N/SiO <sub>2</sub>	66 ± 18	38 ± 11	52 ± 15
Ni <sub>3</sub> N/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	80 ± 11	46 ± 7	63 ± 9
Ni <sub>3</sub> N/SiC	130 ± 47	77 ± 28	103 ± 37

**Tabelle C.1:** Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung. \* Die Schwellen in Klammern wurden unter Berücksichtigung der Mischraten in ZnO/SiO<sub>2</sub>-Quartz [Kra02] bestimmt.

<b>System</b>	$\eta$ (toplayer) [at <sup>2</sup> /(eV nm <sup>3</sup> )]	$\eta$ (backing) [at <sup>2</sup> /(eV nm <sup>3</sup> )]	$\eta$ (<>) [at <sup>2</sup> /(eV nm <sup>3</sup> )]
NiO/SiO <sub>2</sub>	3.5 ± 0.2	5.1 ± 0.3	4.2 ± 0.2
ZnO/SiO <sub>2</sub> *	1.7 ± 0.2 ( 1.7 ± 0.1 )	2.6 ± 0.3 ( 2.4 ± 0.2 )	2.0 ± 0.2 ( 2.0 ± 0.1 )
Cu <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	1.6 ± 0.1	2.7 ± 0.2	2.0 ± 0.2
NiO/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.9 ± 0.5	2.8 ± 0.7	2.3 ± 0.5
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8 ± 0.7	4.0 ± 1.0	3.3 ± 0.8
NiO/Si	3.6 ± 0.7	4.2 ± 0.8	3.9 ± 0.8
Ni <sub>3</sub> N/Si	1.1 ± 0.3	1.6 ± 0.4	1.3 ± 0.3
Ni <sub>3</sub> N/SiO <sub>2</sub>	1.2 ± 0.3	2.1 ± 0.4	1.6 ± 0.3
Ni <sub>3</sub> N/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.6 ± 0.1	2.7 ± 0.2	2.0 ± 0.2
Ni <sub>3</sub> N/SiC	1.1 ± 0.2	1.9 ± 0.4	1.4 ± 0.3

**Tabelle C.2:** Mischeffizienzen

\* Die Mischeffizienzen in Klammern wurden unter Berücksichtigung der Mischraten in ZnO/SiO<sub>2</sub>-Quartz [Kra02] bestimmt.

## D Materialkonstanten

System	<sup>1)</sup> $\rho$ [at/nm <sup>3</sup> ]	<sup>2)</sup> $T_m$ [°C]	<sup>3)</sup> $c$ [J/(g·K)]	<sup>4)</sup> $K_{th}$ [W/(m·K)]	<sup>3)</sup> $\Delta H_{coh}$ [eV/at]	<sup>5)</sup> $E_g$ [eV]	<sup>6)</sup> $E$ [10 <sup>11</sup> Pa]
NiO	107.5	1984	0.593	35	2.38	4.3	0.33(20)
ZnO	83.0	1975	0.495	80(20)	1.89	3.2	1.19
Cu <sub>2</sub> O	75.7	1235	0.445	32	1.26	2.2	0.31
CuO	96.9	1326	0.532	18	1.93	1.4	–
SiO <sub>2</sub>	67.9	1610	0.738	1.4(1)	2.14	10.5(1.5)	0.7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	103.3	1900	0.710	29(4)	0.85	5.0(3)	2.5(7)
SiC	96.6	2700	0.668	96(18)	3.2	3	4.1(3)
Si	50.3	1410	0.712	145(4)	2.36	1.1	1.2(7)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117.0	2072	0.775	36(4)	3.14	9	3.9(5)
Ni	91.3	1455	0.444	91	4.46	–	2.0
Cu	84.5	1083	0.384	401	3.51	–	1.3
Ni <sub>3</sub> N	96.3	?	?	?	1.14	?	?

**Tabelle D.1:** Übersicht der für diese Arbeit relevanten Materialkonstanten:  $\rho$ : at. Dichte,  $T_m$ : Schmelztemperatur,  $c$ : Wärmekapazität,  $K_{th}$ : Wärmeleitfähigkeit,  $\Delta H_{coh}$ : Kohäsionsenergie,  $E_g$ : Bandlücke,  $E$ : Elastizitätsmodul

<sup>1)</sup> nach [Wea83] (B - 73ff)

<sup>2)</sup> [Wea83] (B - 73ff)

<sup>3)</sup> nach [Wea83] (D - 53ff)

<sup>4)</sup> Die Wärmeleitfähigkeiten wurden aus verschiedenen Quellen bezogen: [NIST01], nach [Wea83] (E - 6ff), [MIT], [Eng], [Flo02], [Vel97] und [Zin02]. Da die Werte teilweise doch erheblich variierten, ist dort ein mittlerer Wert mit entsprechendem Intervall angegeben.

<sup>5)</sup> Die Bandlücken wurden aus verschiedenen Quellen bezogen: [Saw84], [Wea83](E-101), [Ghi88], [Tou96b], [MIT], [Xu95] und [Zin02].

<sup>6)</sup> Die meisten Elastizitätsmodi wurden aus [NIST01], [MIT], [web03] und [Gme98] entnommen. Da die Werte teilweise doch erheblich variierten, ist dort ein mittlerer Wert mit entsprechendem Intervall angegeben.

## Literaturverzeichnis

- Aba96** E. N. Abarra, K. Takano, F. Hellman, A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett. Vol. 77, No.16 (1996) 3451
- Ava00** D. K. Avasthi, W. Assmann, H. Nolte, H. D. Mieskes, S. Ghosh, N. C. Mishra, Nucl. Instr. and Meth. 166/167 (2000) 345
- Bie80** J. P. Biersack, L. G. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257
- Bol94** W. Bolse, Mater. Sci. Eng. R12 (1994) 53
- Bol03c** W. Bolse, J. Wiesner, to be published in the conference proceedings of the International Conference on Radiation Effects in Insulators 12 in Nucl. Instr. and Meth. B
- Bor91** P. Borgesen, D. A. Lilienfeld, H. Msaad, Nucl. Instr. and Meth. B59/60 (1991) 563
- Bol03** W. Bolse, J. Wiesner, 12th Int'l Conf. on Radiation Effects in Insulators, Gramado, Brasil, 2003, to be published in NIM B
- Bru80** O. Brümmer, J. Heydenreich, K. H. Krebs, H. G. Schneider, Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, Vieweg (1980)
- Bur90** L. A. Bursill, G. Braunshausen, Phil. Mag. A Vol. 62, No. 4 (1990) 395
- CasP** <http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html>
- Che90** Y. T. Cheng, Mater. Sci. Rep. 5 (1990) 45
- Chu78** W.-K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press (1978)
- Cra76** J. Crank, The Mathematics of Diffusion (Oxford University Press 1976) 20f.
- Cre96** A. Crespo-Sosa, P. Schaaf, W. Bolse, K. P. Lieb, M. Gimbel, U. Geyer, C. Tosello, Phys. Rev. B Vol. 53 No. 22 (1996) 14795
- Dam98** H. Dammak, A. Dunlop, Nucl. Instr. and Meth. B146 (1998) 285

- Doo86** L. R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B15 (1986) 227
- Dun93** A. Dunlop, D. Lesueur, Radiat. Eff. Def. Sol. 126 (1993) 123
- Eng** Engineering material properties  
[http://www.apo.nmsu.edu/Telescopes/SDSS/eng.papers/19950926\\_ConversionFactors/19950926\\_MProperties.html](http://www.apo.nmsu.edu/Telescopes/SDSS/eng.papers/19950926_ConversionFactors/19950926_MProperties.html)
- Fey02** A. Feyh, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2002)
- Fle65** R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, J. Appl. Phys. Vol. 36 No. 11 (1965) 3645
- Fle75** R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, Nucl. Nuclear Tracks in Solids (Chapter 1), University of California Press (1975)
- Flo02** D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, J. Appl. Phys. 91(2) (2002) 890
- Fuc90** E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme, Particle Beam Microanalysis, VCH Weinheim (1990)
- Ghi88** J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, M. T. Czyzyk, Phys. Rev. B Vol. 38, No. 16 (1988) 11322
- Gme98** Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry, bis (1998)
- Har00** J. F. Harbsmeier, Doktorarbeit, Universität Göttingen (2000)
- ISL** <http://www.hmi.de/isl/>
- Jul03** <http://www.physik.uni-jena.de/exphys/ionen/>
- Joh85** W. L. Johnson, Y. T. Cheng, M. van Rossum, M.-A. Nicolet, Nucl. Instr. and Meth. B7/8 (1985) 657
- Kat68** R. Katz, E. J. Kobetich, Phys. Rev. 170 (1968) 401
- Kla91** S. Klaumünzer, A. Benyagoub, Phys. Rev. B, Vol.43 No.10 (1991) 7502
- Lor94** M. H. Loretto, Electron Beam Analysis of Materials, Chapman and Hall (1994)

- May02** M. Mayer, Nucl. Instr. and Meth. B194 (2002) 177
- Mef93** A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, et al., Phys. Rev. B Vol. 48, No. 2 (1993) 920.
- MIT** MIT Artificial Intelligence Laboratory  
<http://www.ai.mit.edu/people/tk/tks/>
- Nag99** R. Nagel, H. Hahn, A. G. Balogh, Nucl. Instr. and Meth. B148 (1999) 930
- Nas94** M. Nastasi, J. W. Mayer, Mater. Sci. Eng. R12 (1994) 1
- Nas96** M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, Ion–Solid Interactions, Cambridge University Press (1996)
- NIST01** National Institute of Standards and Technology,  
<http://www.ceramics.nist.gov/srd/scd/scdquery.htm>
- Pai85** B. M. Paine, R. S. Averback, Nucl. Instr. and Meth. B7/8 (1985) 666
- Ren02** T. Renz, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2002)
- Ris01** L. Rissanen, S. Dhar, K. P. Lieb, Phys. Rev. B63 (2001) 155411
- Rod93** J. Rodriguez–Viejo, F. Sibieude, M. T. Clavaguera–Mora, C. Monty, Appl. Phys. Lett. Vol. 63, No. 14 (1993) 1906
- Rum03** C. Rumbolz, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2003)
- Sat03** Y. Sato, A. Kitagawa, M. Muramatsu, T. Murakami, S. Yamada, C. Kobayashi, Y. Kageyama, T. Miyoshi, H. Ogawa, H. Nakabushi, T. Fujimoto, T. Miyata, Y. Sano, Nucl. Instr. and Meth. B201 (2003) 571
- Saw84** G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. Vol. 53, No.24 (1984) 2339
- Schi99** G. Schiwietz, P. L. Grande, Nucl. Instr. and Meth. B153 (1999) 1
- Schi03** G. Schiwietz, private Mitteilung
- Schw99** M. Schwickert, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1999)
- Sei56** F. Seitz, J. S. Koehler, Solid State Phys. 2 (1956) 305

- Sig77** A. Sigrist, R. Balzer, *Helv. Phys. Acta*, Vol. 50 (1977) 49
- Sig81** P. Sigmund, A. Gras–Marti, *Nucl. Instr. and Meth.* B182/183 (1981) 25
- Stu91** F. Studer, C. Houpert, H. Pascard, R. Spohr, J. Vetter, J. Y. Fan, M. Toulemonde, *Radiat. Eff. Def. Sol.* 116 (1991) 59
- Stu97** F. Studer, M. Hervieu, J. M. Costantini, M. Toulemonde, *Nucl. Instr. and Meth.* B122 (1997) 449
- Sze96** G. Szenes, *Nucl. Instr. and Meth.* B116 (1996) 141
- Sze97** G. Szenes, *Nucl. Instr. and Meth.* B122 (1997) 530
- Sze00** G. Szenes, *Nucl. Instr. and Meth.* B166–167 (2000) 949
- Sze02** G. Szenes, *Nucl. Instr. and Meth.* B191 (2002) 27
- Sze02a** G. Szenes, *Nucl. Instr. and Meth.* B191 (2002) 54
- Sze02b** G. Szenes, F. Pászti, Á. P’eter, D. Fink, *Nucl. Instr. and Meth.* B191 (2002) 186
- Sze02c** G. Szenes, *Appl. Phys. Lett.* 81(24) (2002) 4622
- Tes95** J. R. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania (1995)
- Tou94** M. Toulemonde, S. Bouffard, F. Studer, *Nucl. Instr. and Meth.* B91 (1994) 108
- Tou96a** M. Toulemonde, Ch. Dufour, Z. G. Wang, E. Paumier, *Nucl. Instr. and Meth.* B112 (1996) 26
- Tou96b** M. Toulemonde, J. M. Costantini, Ch. Dufour, A. Meeftah, E. Paumier, F. Studer, *Nucl. Instr. and Meth.* B116 (1996) 37
- Uhr85** M. Uhrmacher, K. Pampus, F.J. Bergmeister, D. Purschke, K.P. Lieb, *Nucl. Instr. and Meth.* B9 (1985) 234
- Vel97** L. Veleva, S. A. Tomás, E. Marin, A. Cruz–Orea, I. Delgadillo, J. J. Alvarado–Gil, P. Quintana, R. Pomés, F. Sánchez, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 9 (1997) 1641

- Vin76** G. H. Vineyard, Rad. Eff. 29 (1976) 245
- Wal86** M. P. R. Waligorski, R. N. Hamm, R. Katz, Nucl. Tracks Radiat. Meas. 11 (1986) 309
- Wan94** Z. G. Wang, Ch. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde, J. Phys. Condens. Matter 6 (1994) 6733
- Wan96** Z. G. Wang, Ch. Dufour, B. Cabeau, J. Dural, G. Fuchs, E. Paumier, F. Pawlak, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B107 (1996) 175
- Wea83** R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1983) D50
- web03** <http://www.webelements.com/>
- Wei92** G. Schatz, A. Weidinger, Nukleare Festkörperphysik, B. G. Teubner, Stuttgart (1992)
- Wie02** J. Wiesner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2002)
- Xu95** Y.-N. Xu, W. Y. Ching, Phys. Rev. B Vol. 51, No. 24 (1995) 17379
- Zie85** J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Vol 1, Pergamon Press, New York (1985)
- Zin02** S. J. Zinkle, V. A. Skuratov, D. T. Hoelzer, Nucl. Instr. and Meth. B191 (2002) 758
- 
- Bol03a** W. Bolse, B. Schattat, Nucl. Instr. Meth. B (2002), im Druck
- Bol03b** W. Bolse, B. Schattat, A. Feyh, J. Appl. Phys. (2003), im Druck
- Bol03d** W. Bolse, B. Schattat, A. Feyh, T. Renz, to be published in the conference proceedings of the International Conference on Radiation Effects in Insulators 12 in Nucl. Instr. and Meth. B
- Bol02** W. Bolse, B. Schattat, Nucl. Instr. Meth. B190 (2002) 173
- Fey02b** A. Feyh, B. Schattat, W. Bolse, S. Klaumünzer, A. Jasenek, A. Wallianos, Phys. Rev. Lett. (2002), eingereicht

- Jas00a** A. Jasenek, T. Hahn, M. Schmidt, K. Weinert, M. Wimbor, G. Hanna, M. Hartmann, H. W. Schock, U. Rau, J. H. Werner, B. Schattat, S. Kraft, K. H. Schmid, W. Bolse, G. La Roche, A. Robben, K. Bogus, Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000)
- Jas00b** A. Jasenek, U. Rau, T. Hahn, G. Hanna, M. Schmidt, M. Hartmann, H.W. Schock, J. H. Werner, B. Schattat, S. Kraft, K. H. Schmid, W. Bolse, Appl. Phys. A 70 (2000) 1
- Kra02** S. Kraft, B. Schattat, W. Bolse, S. Klaumünzer, F. Harbsmeier, A. Kulinska, A. Löffl, J. Appl. Phys. 91(3) (2002) 1129
- Sch03** B. Schattat, S. Dhar, K. P. Lieb, W. Bolse, Radiation Measurements (2003), akzeptiert
- Sch02a** B. Schattat, W. Bolse, S. Klaumünzer, F. Harbsmeier, A. Jasenek, Appl. Phys. A76 (2003), 165
- Sch02b** B. Schattat, W. Bolse, S. Klaumünzer, F. Harbsmeier, A. Jasenek, Nucl. Instr and Meth. B191 (2002) 577
- Sri03** S. K. Srivastava, D. Kabiraj, B. Schattat, H. D. Carstanjen, D. K. Avasthi, eingereicht bei Nucl. Instr. Meth. B (2003)
-

## Danksagung

Die letzten Jahre haben mich gelehrt, dass man mit seinen Herausforderungen wächst und dass das Schönste an einer solchen Arbeit die vielen wunderbaren Menschen sind, die einen auf diesem Weg begleiten. Dieser Teil meiner Arbeit liegt mir daher besonders am Herzen.

Meiner besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ulrich Kneißl, der mich zur Promotion ermuntert und mich in den letzten Jahren stets voll unterstützt hat. Ich konnte mich immer auf seine differenzierte Beurteilung all meiner Spektren verlassen. Auch Frau Kneißl möchte ich an dieser Stelle danken, die uns immer wieder hervorragend in ihrem Heim verköstigt hat.

Prof. Dr. Wolfgang Bolse danke ich für die optimale Betreuung meiner Doktorarbeit. Er hat mich in den letzten Jahren gefordert, geführt und mir Reibungspunkte und Rückhalt gegeben. Ich habe die Entscheidung zu promovieren nie bereut.

Prof. Dr. Gisela Schütz danke ich für die Übernahme des Mitberichts, sowie für die Hilfe, die sie mir zukommen ließ.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die vielen erfolgreichen Strahlzeiten am Hahn–Meitner–Institut in Berlin. Gedankt sei daher der gesamten Beschleuniger-mannschaft, die immer wieder bemüht war, noch ein paar Ionen mehr für mich aus der Maschine zu kitzeln. Dr. Heinz Homeyer hat uns als Leiter des Ionenstrahl-labors in jeder Hinsicht unterstützt. Danken möchte ich auch Dr. Hans-Gerhard Bohlen für die flexible Handhabung der Strahlzeitpläne. Dr. Jörg Röhrich hat an der Entwicklung des Au–Strahls maßgeblich mitgewirkt und damit viele Erkenntnisse dieser Arbeit erst möglich gemacht. Dr. Wolfgang Bohne danke ich für die Durchführung von ERDA–Messungen und dafür, dass ich ihm immer wieder ein paar Stunden Strahlzeit abschwatzen konnte. Danken möchte ich auch Dr. Melanie Roth, Dr. Konrad Czerski, Friedrich Staufenberg, Dr. Gregor Schiwietz, Dr. Gerhard Schumacher und allen anderen Mitarbeitern des Ionenstrahl-labors, die entscheidend zu meinem Wohlbefinden am ISL beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt jedoch Dr. Siegfried Klaumünzer, der so viele Strahlzeiten in seiner unverwechselbaren Art begleitet hat und durch die vielen anregenden Gesprächen maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Viele RBS-Messungen, Profilometermessungen sowie die Probenpräparation der Nickelnitride erfolgten in Zusammenarbeit mit dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen. Für ihre Unterstützung danke ich Prof. Dr. Klaus-Peter Lieb, Dr. Sankar Dhar, Detlef Purschke und Dr. Agnieszka Kulinska. Besonderer Dank gebührt Dr. Felix Harbsmeier, mit dem die effizienten Marathon-Messzeiten sehr viel Spaß gemacht haben.

In meinen RBS-Messzeiten am Institut für Festkörperphysik der Universität Jena wurde ich von Prof. Dr. Werner Wesch, Dr. Frank Schrempel, Dr. Elke Wendler, Dr. Heiner Metzner, Ullrich Barth, Fanny Albrecht, Gunnar Pasold in vielen kleinen und großen Dingen unterstützt. Carmen Voigt danke ich für unzählige Profilometermessungen. Dr. Thomas Hahn hat nicht nur etliche Male bis in die Nacht ausgeharrt, um den Beschleuniger herunterzufahren, er ist mir in den Jahren auch zu einem guten Freund geworden. Danke.

Dr. Christina Trautmann hat völlig unbürokratisch einige Proben für mich an der GSI in Darmstadt bestrahlt. Außerdem ist sie für mich ein Beispiel dafür, dass man sich den Spaß und die Begeisterung in der Physik bewahren kann.

Dr. Roland Scholz vom MPI für Mikrostrukturphysik in Halle habe ich für die TEM-Aufnahmen und die wertvollen Hinweise zu deren Interpretation zu danken.

Weitere TEM-Aufnahmen verdanke ich Dr. Fritz Phillipp vom MPI in Stuttgart.

Dr. Axel Jasenek und Dr. Gerhard Bilger vom Institut für Physikalische Elektronik sei für viele Probenpräparationen und ihre Hilfsbereitschaft gedankt.

Den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt unter Leitung von Walter Namyslak danke ich für die Erledigung vieler kleiner und großer Aufträge sowie für das Igelasyl. Kurt Heinrich und die Mitarbeiter der Elektronikwerkstatt standen mir (auch bei kleinen Problemen mit meinem guten alten Wagen) hilfreich zur Seite. Ewald Wagner sei Dank für Hilfe in Vakuumsfragen und sportliche Herausforderungen. Aber auch die Unterstützung durch die gesamte Beschleunigertruppe und die logistische Hilfe von Cornelia Hauser sollen nicht unerwähnt bleiben.

Danken möchte ich auch allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Nukleare Festkörperphysik, die für ein sehr gutes Arbeitsklima gesorgt haben. Den Gründungsmitgliedern Karl-Heinz Schmid und Saskia Kraft folgte mit viel neuem Elan Ando Feyh. Tilman Renz bereicherte die Gruppe mit seiner hilfsbereiten Art und Jens Wiesner wusste bei Computer-Problemen immer weiter. Derzeit sind

Christian Rumbolz, Mirjam Beuttler, Hartmut Paulus humorvolle Kollegen und wertvolle Gesprächspartner. Dereje Etissa-Debissa und Ammar Elsanousi haben meine Englischkenntnisse gefördert.

Den Mitgliedern der anderen Arbeitsgruppen danke ich für den Blick über den Tellerrand, ihre Hilfsbereitschaft und inspirierende Kaffeepausen. Michael Fey und Dr. Ralf Kunz sei insbesondere für ihre Hilfe in Rechnerfragen gedankt (... ich komm mal kurz vorbei ...). Dr. Heinz-Hermann Pitz danke ich für die Beantwortung vieler kleiner Fragen in der Physik und um die Physik herum und Christoph Kohstall ...

Betina Grützner möchte ich dafür danken, dass sie stets mehr als eine Sekretärin war und sich außerdem nicht gescheut hat, diese Arbeit Korrektur zu lesen.

Dr. Sanjeev Kumar Srivastava became a prized friend of mine, when I was in India and revised the english part of this work.

Wolfgang Eisele, Jochen Fauth, Stefanie Bertsch, Matthias Burger und Rainer Agelek haben sich mit mir durch das Studium gekämpft und damit den Grundstein für diese Arbeit gelegt.

Meine Eltern Dieter und Maja Schattat sowie mein Bruder Rajko mit Kind und Kegel sind für mich Netz und doppelter Boden und haben mir so immer den nötigen Rückhalt gegeben.

Meinem Freund Christoph Kohstall danke ich für die wunderbare Zeit an seiner Seite. Die beste Entscheidung ...

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Beate Schattat  
Geburtsdatum / -ort: 22.04.1972 / Weilburg an der Lahn  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

1978 – 1982 Friedrich-Schiller-Grundschule in Neuhausen a.d.F.  
1982 – 1989 Heinrich-Heine-Gymnasium in Nellingen  
1989 – 1992 Max-Planck-Gymnasium in Nürtingen  
Mai 1992 Abitur

## Studium

1992 – 1999 Mathematik- und Physikstudium an der Universität Stuttgart  
Nov. 1998 Abschluss: Erstes Staatsexamen in Mathematik und Physik  
Thema der Abschlussarbeit:  
Praktikumsversuch zur  $\beta$ -Spektroskopie mit  
Hilfe eines Toroid-Sektorfeld- $\beta$ -Spektrometers

## Beruflicher Werdegang

Mai 1992 – Aug. 1992 Metallverarbeitungspraktikum bei der Firma  
Hirschmann in Neckartenzlingen  
1994 – 1999 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Stuttgart  
1999 – 2003 Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Strahlenphysik  
der Universität Stuttgart

## Auslandsaufenthalte

Okt. 1985 – Juli 1986 Kasachstan (damalige UdSSR)  
Okt. 2002 – Nov. 2002 Nuclear Science Centre in New Delhi, Indien