

Modifikation von Halbmetall– und Halogenid–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
Hartmut Paulus
aus Böblingen

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Bolse
Mitberichter: Prof. Dr. H. Dosch

Tag der mündlichen Prüfung: 31.10.2007

Institut für Halbleiteroptik und Funktionelle Grenzflächen
Universität Stuttgart
2007

A rabbit is sitting outside its hole writing its dissertation when a fox comes along.

"What are you writing?" the fox asked slyly.

"My dissertation," answers the rabbit.

"And what are you writing it on?" asks the fox (slyly).

"How to eat foxes."

The fox thinks this is incredibly funny and starts to laugh, but the rabbit urges the fox to join her in her hole. The fox agrees; we see the fox slyly follow the rabbit, and later the rabbit returns to her dissertation.

Along comes a wolf, who asks the rabbit,

"What are you writing there?"

"My dissertation."

"And what are you writing it on?"

"How to eat a wolf."

"And how would a rabbit know anything about eating wolves?"

"Well," says our rabbit, "Why don't you come down in my lab and see?"

So the wolf follows the rabbit into the hole, and soon the rabbit returns to the surface alone again.

Now, if we had been able to see inside the rabbit's hole, we would have seen piles of bones and a *lion*. The moral of the story is:

Don't ask, "What is your thesis on?"; ask, "Who is your advisor?"

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung verschiedener durch Hochenergie-Ionenbestrahlung induzierter Prozesse in Dünnschichtsystemen. Dabei wurden insbesondere Daten zur Grenzflächendurchmischung in bisher wenig oder gar nicht untersuchten Materialklassen gesammelt. Untersucht wurden die beiden Erdalkalihalo- genide Bariumfluorid und Kalziumfluorid auf Substraten aus kristallinem Silizium, amorphem Silizium und amorphem Siliziumoxid, sowie das Halbmetall Bismut auf Substraten aus kristallinem Silizium und amorphem Siliziumoxid. Die Herstellung der Schichtsysteme erfolgte durch thermisches Aufdampfen der Deckschicht auf die entweder beheizten oder bei Raumtemperatur befindlichen Substrate.

Um die unterschiedlichen Effekte in Abhängigkeit der durch die Bestrahlung depo- nierten Energiedichte untersuchen zu können, wurden die Proben mit Ar-, Kr-, Xe- und Au-Ionen von 110 MeV bis zu 600 MeV Energie bestrahlt und so der elektroni- sche Energieverlust S_e variiert. Die Proben wurden durchweg bei $T \approx 80$ K bestrahlt. Alle Proben dieser Arbeit wurden mit Rutherford Rückstreu-spektrometrie (RBS) untersucht, da es diese Methode ermöglicht Konzentrationstiefenprofile verschiede- ner Elemente in der Probe zu bestimmen und so die Grenzflächendurchmischung zu quantifizieren. Außerdem liefert diese Methode Informationen über die atomare Flä- chenbelegung und deren laterale Schwankungen.

Ein Hauptthema war die Untersuchung der durch Hochenergie-Ionenbestrahlung in- duzierten Grenzflächendurchmischung in den verwendeten Schichtsystemen. Systeme mit kristallinem Silizium als Substrat zeigten in dieser Arbeit in keinem Fall eine Grenzflächendurchmischung. In Übereinstimmung mit dem bisherigen Kenntnisstand zeigten die Schichtsysteme, die eine Grenzflächendurchmischung aufwiesen, eine ma- terialabhängige Schwelle S_{ec} für das Einsetzen dieses Prozesses. Wird diese Schwelle im elektronischen Energieverlust überschritten, erhält man für die ionisch gebundenen Materialien dieser Arbeit Mischraten, die mit denen kovalent gebundener Materialien vergleichbar sind.

Die bekannte Korrelation zwischen dem Einsetzen der Durchmischung und dem Auf- treten von Ionenspuren in den einzelnen Materialien, konnte in dieser Arbeit bestä- tigt werden. Allerdings ist die Überschreitung der Spurbildungsschwelle in beiden die Grenzfläche bildenden Materialien zwar eine notwendige aber keine hinreichende Be- dingung für das Auftreten von Grenzflächendurchmischung. Sind die Stoffe welche die Grenzfläche bilden, chemisch nicht mischbar, dann tritt auch keine Grenzflächen-

durchmischung durch Hochenergie-Ionenbestrahlung auf. Dies ist beim in dieser Arbeit untersuchten System Bismut auf Siliziumoxid der Fall. Es konnte gezeigt werden, dass Bismut nur dann in einer Siliziumoxid Matrix diffundieren kann, wenn zusätzlicher Sauerstoff vorhanden ist, da Bismut nur dann als Netzwerkwandler wirken kann. Die nach dem *Thermal Spike Modell* erwartete Korrelation zwischen den Schwellen der Grenzflächendurchmischung und den für dieses Modell wichtigen Materialkonstanten (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Schmelztemperatur und Bandlücke) konnte für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien bestätigt werden. Für eine Diffusion der Materialien in geschmolzener Phase, wie dies das Thermal Spike Modell nahe legt, sprechen die Werte für die Diffusionskonstanten, die ich aus den beobachteten Mischraten abschätzen konnte. Die nach dem *Coulomb Explosions Modell* erwartete Korrelation zwischen dem Elastizitätsmodul der Materialien und der Schwelle der Grenzflächendurchmischung konnte nicht gefunden werden.

Die in dieser Arbeit beobachteten Mischraten wachsen oberhalb der Schwelle S_{ec} quadratisch mit dem elektronischen Energieverlust. Ein solches Verhalten wurde auch schon bei kovalent gebundenen Materialien gefunden und lässt sich mit dem *Global Thermal Spike Modell* erklären. Diese geht von einer quasi eindimensionalen und instantanen Energiedeposition entlang der Ionenbahn aus. Die deponierte Energie breitet sich als Wärmeenergie radial zur Ionenbahn aus und bewirkt so die Ausbildung zylindrischer Spuren. Diese Bedingungen werden durch die bei Hochenergie-Ionenbestrahlung auftretenden Prozesse sehr gut erfüllt. Trägt man die Wurzel der Mischrate als Funktion des elektronischen Energieverlustes auf, so wächst diese oberhalb der Schwelle linear mit dem elektronischen Energieverlust. Die Steigung dieser Geraden kann man als Mischeffizienz interpretieren. Die für die Mischeffizienzen bestimmten Werte sind mit den Werten kovalent gebundener Isolatoren vergleichbar. Bestimmt man die zu den Mischprozessen gehörenden Diffusionskonstanten, so erhält man Werte die typisch für Diffusion in flüssiger Phase sind.

In dieser Arbeit konnte das erste Mal die Kompaktierung poröser *nicht amorpher* Materialien durch Hochenergie-Ionenbestrahlung experimentell nachgewiesen werden. Hierzu wurden zahlreiche poröse Schichten mit Dicken von 150 nm und 300 nm aus Bariumfluorid und Kalziumfluorid auf kristallinem Silizium und amorphem Siliziumoxid hergestellt. In Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Theorie hängt die, aus Messungen mit einem mechanischen Oberflächenprofilometer gewonnene Kompaktierungsrate nur von der anfänglichen Dichte des Materials, nicht aber von der Dicke

der Schicht ab. Allerdings weicht die Kompaktierungsrate von den Vorhersagen der bisherigen Theorie für amorphe Materialien ab, da bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien unter anderem Rekristallisationseffekte nicht vernachlässigt werden können.

Gleichzeitig mit der der Kompaktierung, die einer Erhöhung der mittleren Dichte des bestrahlten Materials entspricht, wird die laterale Abweichung von der mittleren Dichte reduziert, die laterale Dichteverteilung in den Proben also homogenisiert. Die Daten aus den RBS-Messungen ermöglichen eine Quantifizierung der lateralen Dichteschwankungen, die exponentiell mit der Bestrahlungsfluenz abnehmen. Die Homogenisierungsrate steigt in den untersuchten Materialien linear mit dem elektronischen Energieverlust an. Auch dieser Prozess tritt erst oberhalb einer materialabhängigen Schwelle auf, die für die untersuchten Fluoride mit der Schwelle für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung vergleichbar ist. Im Gegensatz zur Kompaktierung ist die Homogenisierung nicht unabhängig von der Schichtdicke. Je dicker eine Schicht ist und je größer die anfänglichen Dichteschwankungen sind, um so langsamer erfolgt die Homogenisierung. Sowohl die Abhängigkeit der Homogenisierung von der Schichtdicke, als auch die Unabhängigkeit der Kompaktierung von der Schichtdicke, konnten durch Computer-Simulationen bestätigt werden.

Aus den RBS-Messungen ließ sich außerdem die Abnahme der atomaren Flächenbelegung durch das Absputtern von Molekülen auf Grund des elektronischen Energieverlustes der Ionen im Material bestimmen. Die sehr hohen Sputterausbeuten, die für Halogenidverbindungen typisch sind, konnten in dieser Arbeit für Bariumfluorid und Kalziumfluorid beobachtet werden. Trotz anderem Analyseverfahren und abweichenden Bestrahlungsbedingungen konnte ich die experimentellen Ergebnisse einer internationalen Forschergruppe zum Sputterverhalten von Kalziumfluorid-Einkristallen durch meine Ergebnisse aus Experimenten mit Dünnschichtsystemen bestätigen.

Summary

The subject of this work was the investigation of atomic transport processes induced by swift heavy ion (MeV/amu) irradiation in the regime of electronic energy loss. In this regime electronic excitation and ionization processes slow down the ion, while nuclear stopping is negligible. The formation of a defect rich or even an amorphous volume around the ion path, a so called ion track, demonstrates that part of the deposited electronic energy is transferred to the lattice. To improve the understanding of the effects induced by swift heavy ion (SHI) irradiation, experiments with interface mixing in various thin film systems have been made. During the last decade metals [Rum03], covalent bound insulators [Scha03] and semiconductors have been investigated. One of the aims of this work was to extend these studies to materials that have till now not been closely examined. As one material the semi-metal Bismuth was chosen, as in contrast to most other metals Bismuth is known to be sensitive to SHI irradiation [Duf99]. In addition the earth alkali halides Bariumfluoride and Calciumfluoride have been chosen. These materials are also known to be sensitive to SHI irradiation but in contrast to covalent bound insulators, these ionic bound insulators do not show amorphous ion tracks, but formation of colloids and color centers due to the irradiation [Jen98].

There are two more aspects that make BaF_2 and CaF_2 interesting for experiments with SHI. One is their extremely high sputter yield due to the irradiation [Tou02], the other thing is, that these materials grow porous on room temperature substrates [Pul79]. As it has been shown that SHI irradiation is able to compact porous amorphous materials [Kla02], it was interesting to see whether this effect also occurs in non amorphous materials.

Thin films (thickness 50 nm to 300 nm) of these materials have been deposited onto three different substrates: crystalline silicon wafers, Si wafers covered with 400 nm sputter deposited amorphous Si and Si wafers covered with 250 nm thermally grown SiO_2 . The thin films of Bi, BaF_2 and CaF_2 have been grown by thermal evaporation onto room temperature substrates. In case of the fluorides the substrate has sometimes been heated up to 900 K during deposition, to achieve dens films instead of porous ones.

The irradiations with swift heavy ions were performed at the Ionenstrahllabor (ISL) of the Hahn–Meitner–Institut, Berlin. To investigate the dependence of the effects on the electronic stopping power S_e , the samples were irradiated with Ar, Kr, Xe and

Au ions at energies varying from 110 MeV up to 600 MeV. The applied ion fluences Φ reached from $5 \cdot 10^{12} \frac{\text{ions}}{\text{cm}^2}$ to $7 \cdot 10^{14} \frac{\text{ions}}{\text{cm}^2}$. To prevent global heating of the samples, they were fixed with silverpaint onto copper blocks which were cooled by liquid nitrogen during irradiation. To be able to compare the irradiation effects with the untreated samples, only half of each sample was exposed to the ion beam.

To analyze the samples especially in terms of interface mixing, Rutherford backscattering (RBS) measurements were performed on the irradiated and non-irradiated part of each sample, using a 1 MeV He^+ -particle beam either at the Stuttgart University DYNAMITRON [Ham79] or the tandetron accelerator JULIA [Jul03] at Friedrich-

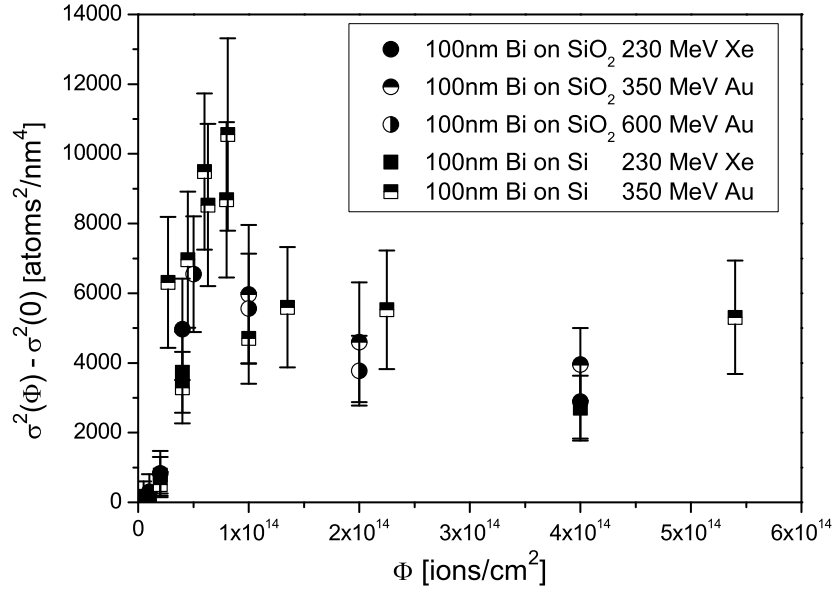


Figure 0.1: Change of the variance of the Gaussian component of the depth profile $\Delta\sigma^2$ versus the applied ion fluence for the Bi-coated samples irradiated with 230 MeV Xe and 350–600 MeV Au ions.

Schiller University Jena. The elemental concentration depth profiles or the film thickness distribution respectively, have been extracted from the RBS data and then 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 Φ , is a measure of the mixing effect. It should be noted at this point, that the interfacial edges of the RBS profiles are always a combination of the layer thickness fluctuations (surface and interface roughness) and the chemical intermixing of the interface. To determine the contribution of the surface effects to the observed changes of $\Delta\sigma^2$, selected samples have been investigated uti-

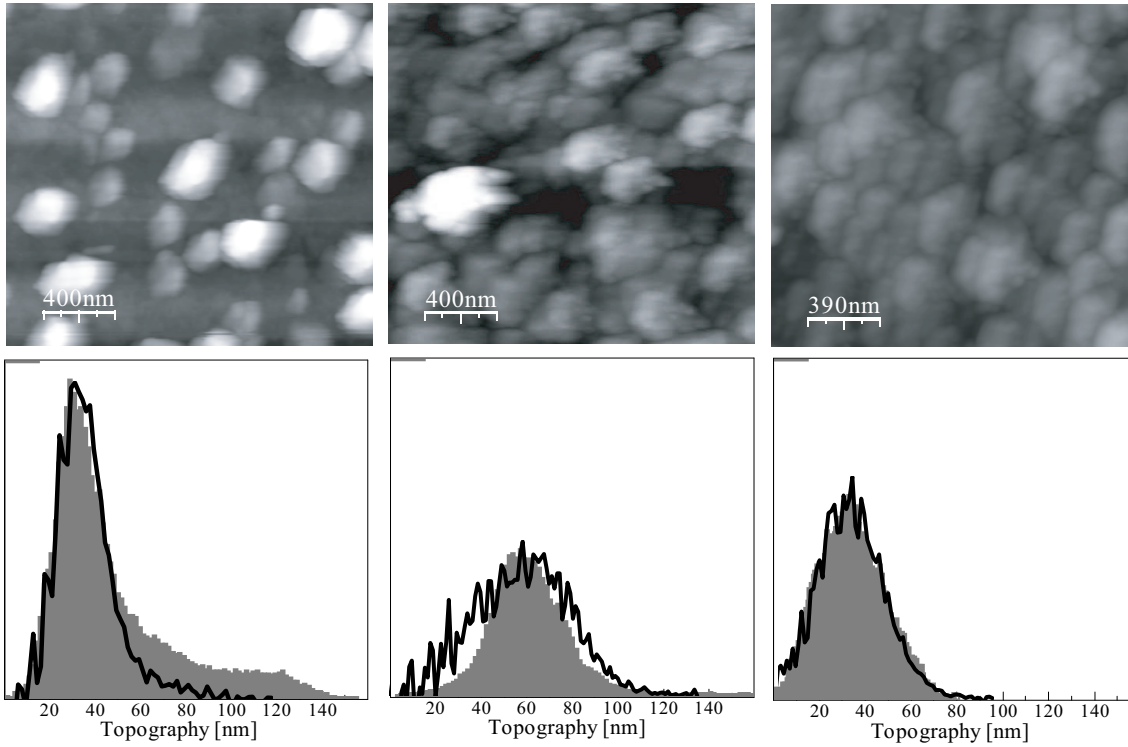


Figure 0.2: Top: AFM images of an unirradiated sample (left), a sample irradiated with $5 \cdot 10^{13}$ ions/cm² (middle) and $5,4 \cdot 10^{14}$ ions/cm² 350 MeV Au-ions (right). Bottom: Height distributions for these samples. RBS results are plotted as line, AFM results as area.

lizing Atomic Force Microscopy (AFM) in order to image the surface morphology and to characterize the surface roughness by measuring the height distribution function. To measure the porosity and SHI induced compaction, the thickness of the Fluoride layers has been measured with a surface profilometer.

I will start with the results of the experiments with Bismuth. It is known, that the quality of thin Bi-films strongly depends on the growth conditions and that deposition at room temperature usually does not result in smooth layers [Nam75]. In fact, the RBS spectra of the unirradiated part of the samples always exhibited a long tail at the low energy edge of the Bi peak, which points at an extreme surface roughness with a non-Gaussian height distribution. The difference $\Delta\sigma^2 = \sigma(\Phi) - \sigma(0)$ of the variances of the irradiated and the unirradiated parts of the samples increases with increasing fluence and is at its maximum around a fluence of $7 \cdot 10^{13}$ ions/cm², independent of the substrate, the ion and the energy (see fig. 0.1). With further increase of the ion fluence, however, $\Delta\sigma^2$ decreases again. The AFM measurements showed

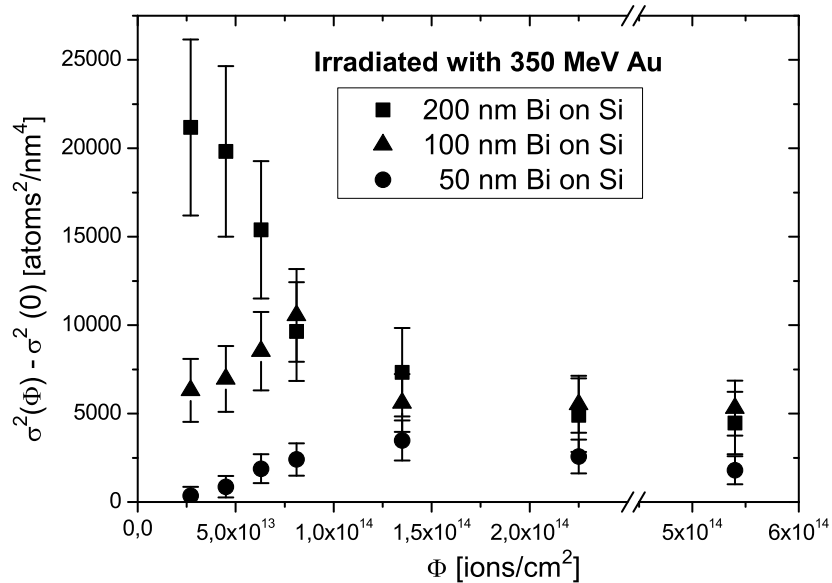


Figure 0.3: $\Delta\sigma^2$ versus the applied ion fluence for Bi-films of different thicknesses. All samples irradiated with 350 MeV Au-ions.

that the as-deposited film (nominally 100 nm) has few but very high (up to 150 nm) structures at the surface. These particles result in a non-Gaussian surface height distribution and are responsible for the long tail of the RBS signal of the unirradiated samples. As can be seen in the AFM images (see fig. 0.2) the SHI irradiation reduces the size of these structures and at the same time additional new structures are formed with a height of 50 nm on the average. Their number increases so that they finally cover the whole surface. Hence, with increasing fluence the surface height distribution becomes more and more Gaussian-like and at the same time its variance, $\Delta\sigma^2$, increases. At $7 \cdot 10^{13}$ ions/cm² (independent of the ion and its energy) the surface height distribution reaches a fully Gaussian shape and $\Delta\sigma^2$ is at a maximum. Continuation of the irradiation now reduces the width (σ^2) of the distribution, since the larger particles vanish and finally only the small structures remain.

In fact, when comparing the height distributions from the AFM measurements with the film thickness variations calculated from RBS (under the assumption of a sharp and smooth interface) it turns out that the changes in the variances of the RBS depth profiles just reflect the restructuring of the sample surface. As shown in fig. 0.2, the height profiles obtained with these two independent techniques agree fairly well, which means that the changes in the RBS spectra in this case are predominantly determined by the changing surface morphology. This is supported by the observation that the

development of $\Delta\sigma^2$ strongly depends on the initial film thickness (fig. 0.3), which one would not expect for interface effects.

The surprising result, that the observed changes do not depend very much on the electronic energy deposition can be understood by the fact, that the development of tracks in Bi shows a near-threshold regime, where the track radii only slightly increase with the deposited energy density [Duf93]. This regime covers the ion/energy combinations used in this work.

The disappearance of the large structures on the as deposited films during irradiation can be explained with an enhanced thermal spike effect. These particles are thermally only weakly coupled to the Bi-film and hence the energy deposited in the ion track cannot dissipate as fast as in the Bi-bulk. This results in a smaller track formation

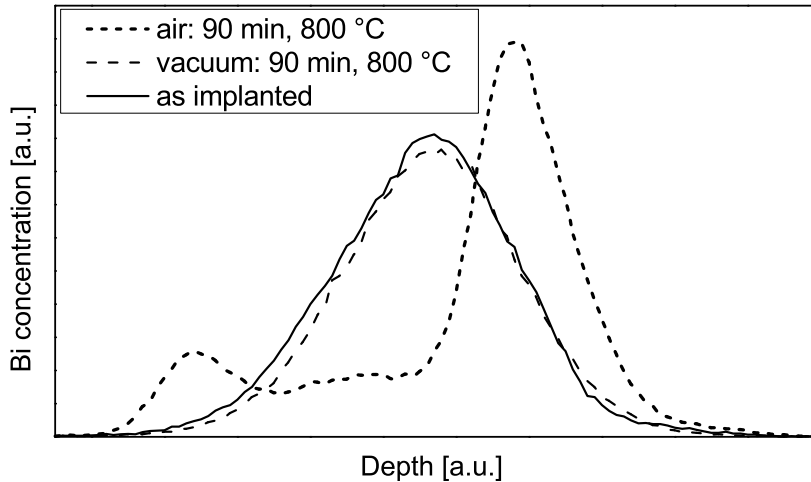


Figure 0.4: Bismuth concentration profiles of a virgin and two heated samples. Diffusion of Bismuth for annealing at air is clearly visible.

threshold and a longer lifetime of the melt and allows the particle to spread over the surface and thus disappear. It is difficult to explain the formation of the new small structures. One reason for this effect could be a surface instability due to the compressive in-plane stresses, which are often generated by SHI bombardment. These stresses can at least partly relax by undulating the surface [Gao99].

The missing interface mixing, in spite of the electronic stopping power sensitivity of both Bi and SiO_2 , is most probably due to chemical driving forces. This was demonstrated by implanting $2 \cdot 10^{16}$ Bi/cm² into the center of two 250 nm a-SiO₂-layer on Si and subsequent heating at 1070 K in air and vacuum, respectively. No effect on the Bi depth profile can be observed after vacuum annealing, while annealing in air

drives the Bismuth towards the surface and the interface of the sample (see fig. 0.4). This clearly shows that Bi (like alkalines) can only diffuse into SiO_2 in the presence of additional oxygen as only in this case it can work as a network modifier and break the bridging oxygen of the SiO_2 tetrahedrons.

I will now recapitulate the results of the halogenides. The structure of the fluoride films strongly depends on the deposition conditions [Asa83]. As expected for the films deposited at room temperature the low energy edge of the RBS spectrum belonging to the coating is less steep for the unirradiated part of the sample than for the ir-

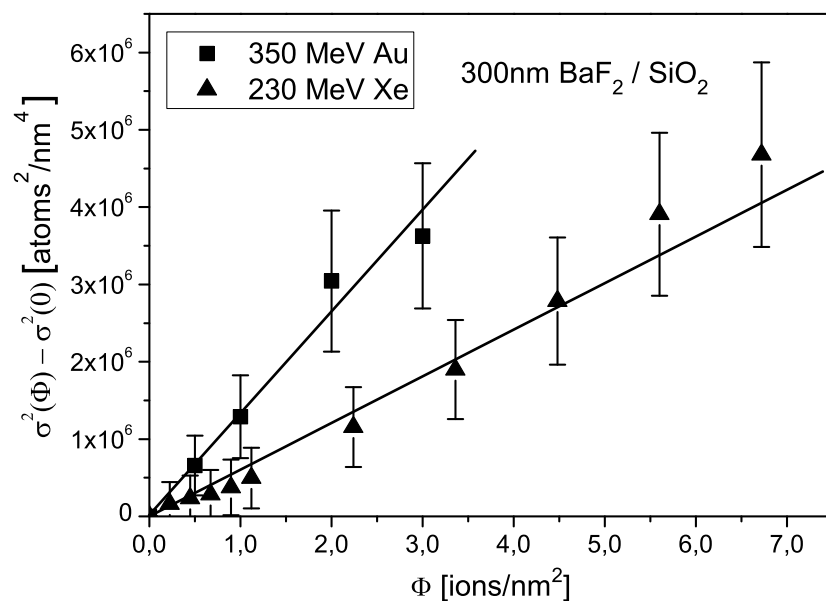


Figure 0.5: $\Delta\sigma^2$ versus the applied ion fluence for 300 nm thick and dens BaF_2 films on SiO_2 irradiated with 230 MeV Xe and 350 MeV Au.

radiated one. If the coating is deposited onto a substrate that is heated to 900 K, a smooth layer can be grown and ion beam mixing can be easily observed. Figure 0.5 shows $\Delta\sigma^2$ versus the applied ion fluence for 300 nm BaF_2 on SiO_2 for such samples irradiated with 230 MeV Xe and for 350 MeV Au. One can clearly see a linear increase of the variance of the interface concentration profiles with the ion fluence. Such a behavior is typical for ion beam mixing [Bol03]. The slope of such plots can be interpreted as mixing rate k .

The situation is a little more complicated for layers deposited onto room temperature substrates. If one plots the variance σ^2 for the irradiated samples versus the ion fluence, the values for low fluences decrease exponentially with continuing irradiation.

This indicates compaction of the initially porous layer. We have been able to confirm that the observed change is really due to compaction by measuring the geometrical film thickness of irradiated and virgin samples with a surface profilometer. For higher

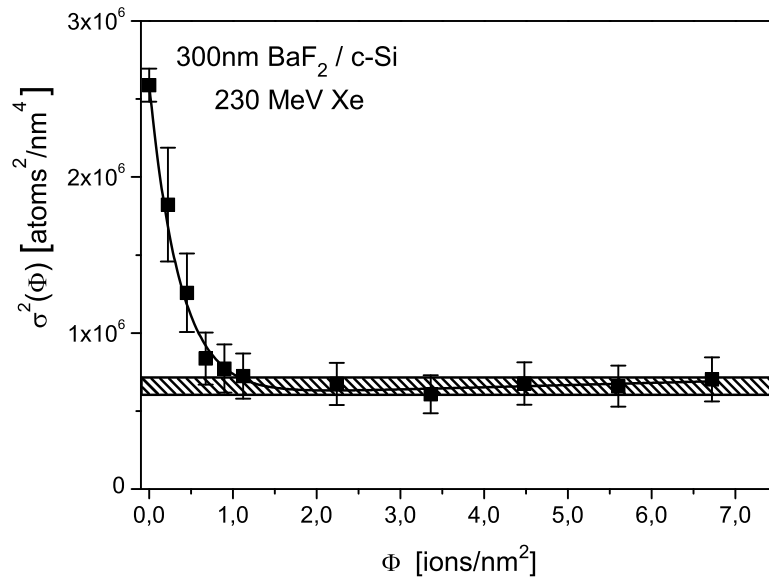


Figure 0.6: σ^2 as a function of fluence. The hatched bar indicates the value one would expect for a smooth and dens layer, taking into account detector resolution and energy straggling.

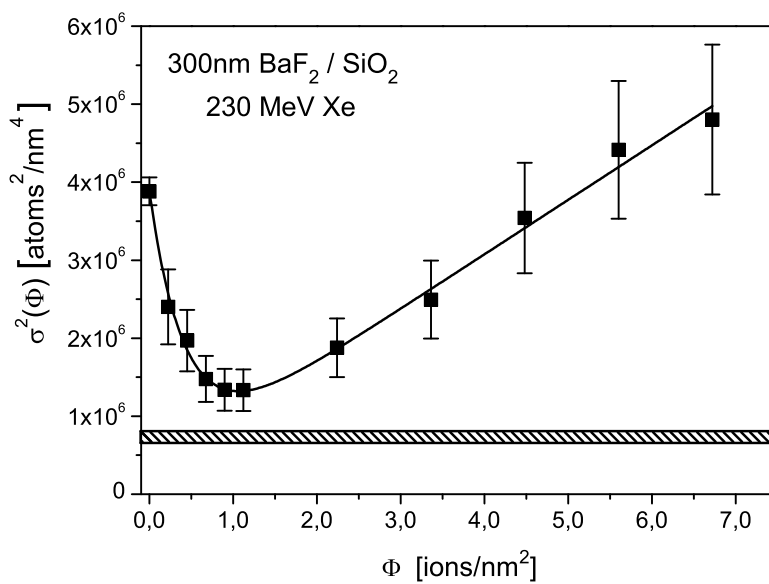


Figure 0.7: Same graph as in fig. 0.6 but for a SiO_2 -substrate.

fluences, in the case of Si-substrates, σ^2 approaches the value expected for a perfectly dens and smooth layer (see fig. 0.6). In case of SiO_2 and a-Si, σ^2 again increases (see fig. 0.7) due to interface mixing of the coating and the substrate material.

If the square root of the mixing rate k versus the electronic energy loss S_e is plotted and than fitted linear (see fig. 0.8), one can obtain the threshold S_{ec} for the interface mixing. As there is no simple relation between the electronic energy loss in different materials, there are three possibilities to determine the threshold. One

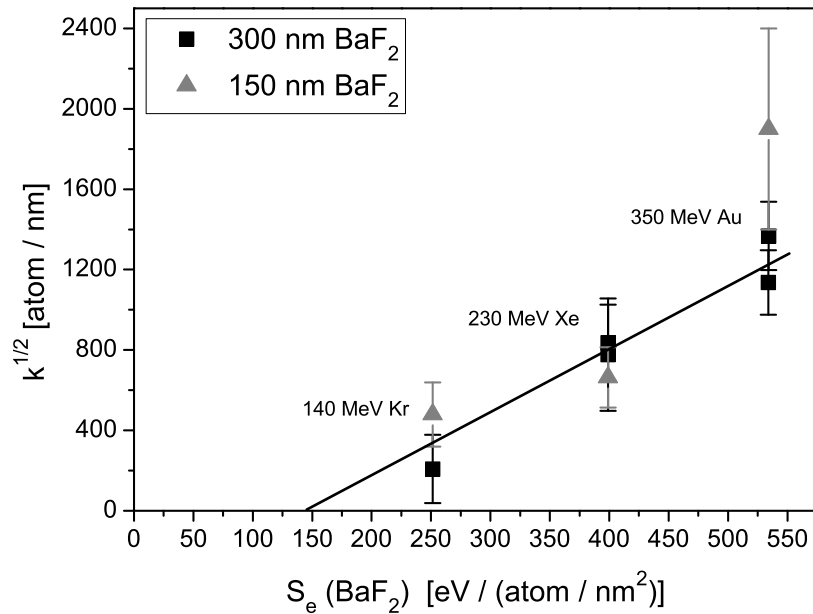


Figure 0.8: $k^{1/2}$ versus electronic energy loss in BaF_2 for samples with 150 nm and 300 nm coatings on SiO_2 .

has to plot $k^{1/2}$ as a function of S_e in the coating, in the substrate and as a function of the averaged S_e of coating and substrate. The results for the S_{ec} values of all substrate and coating combinations are listed in table 0.1. The material that is printed bold, is the one used to calculate the S_e values. To interpret the results right, one has to take into account, that the mixing threshold S_{ec} is determined by the less S_e sensitive material. Only if molten zones inside the ion track are formed in the coating as well as in the substrate, interface mixing can occur. We found interface mixing in the a-Si and a- SiO_2 systems, for both coatings. No mixing was found in the systems with an c-Si substrate. This fits the fact that no ion tracks have been found in c-Si in the energy region investigated for this work. In general CaF_2 seems to be more sensitive to electronic energy loss than BaF_2 . The threshold for mixing in

System	S_{ec}	System	S_{ec}
BaF₂/SiO₂	$145 \pm 61 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF₂/SiO₂	$14 \pm \frac{37}{12} \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF ₂ / SiO₂	$82 \pm 36 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF ₂ / SiO₂	$12 \pm \frac{31}{10} \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF₂/SiO₂	$113 \pm 50 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF₂/SiO₂	$13 \pm \frac{34}{11} \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF₂/ a-Si	$169 \pm 67 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF₂/a-Si	$74 \pm 52 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF ₂ / a-Si	$124 \pm 50 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF ₂ / a-Si	$75 \pm 53 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF₂/a-Si	$146 \pm 58 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF₂/a-Si	$75 \pm 53 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$

Table 0.1: Mixing threshold S_{ec} of all substrate and coating combinations. The material that is printed bold, is the one used to calculate the S_e values.

CaF₂ systems seems to be so low, that the threshold is determined by the substrate. For a-SiO₂ the threshold for plastic deformation is around $25 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$. As elongated molten zones are needed for this effect, it seems reasonable to find a threshold for interface mixing which is a little lower and still suits within the error bars. For CaF₂ on a-Si the mixing threshold is significantly lower than all known threshold for ion induced effects in a-Si. The threshold for plastic deformation of a-Si is known to be around $185 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$. The reason why we find a smaller threshold for mixing may be the same as for a-SiO₂. If one also takes into account the errors for the system, the differences seem acceptable.

BaF₂ seems to be less sensitive than a-SiO₂ and a-Si. This is why the mixing threshold for the BaF₂ systems seems to be independent of the substrate (see table 0.1). This is also in good agreement with results from the compaction where BaF₂ also shows a threshold much larger than CaF₂.

The mixing rates k found in this material systems compare well to the ones found in systems with covalent bound insulators. They also follow the relation $k^{\frac{1}{2}} = \eta(S_e - S_{ec})$ as predicted by the global thermal spike model [Joh85]. The mixing efficiencies η extracted from this formula are of the same range as for kovalent bound insulators, indicating that the mixing process is the same. The diffusion constants calculated for the mixing processes in this systems suit to mixing in liquid phase (see table 0.2), as diffusion constants for solid state diffusion are usually four orders of magnitude larger. Even if the track structure in the fluorides is different, their mixing behavior fits nice the results known from other insulators. The dependence of the track formation thresholds of BaF₂ and CaF₂ on material properties clearly points to the

System	D [$10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$]	System	D [$10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$]
BaF₂/SiO₂	0.9	CaF₂/SiO₂	2.6
BaF ₂ / SiO₂	2.5	CaF ₂ / SiO₂	1.8
BaF₂/a-Si	0.4	CaF₂/a-Si	0.8
BaF ₂ / a-Si	1.4	CaF ₂ / a-Si	0.7

Table 0.2: Diffusion constants calculated using the mixing rate of the bold printed material.

thermal spike as the effect responsible for the track formation.

As mentioned above, the initially porous fluoride films get compacted due to the SHI irradiation. If the geometric film thickness D is measured as a function of the fluence and than fitted with an exponential law as: $D(\Phi) = D(0) \cdot \exp(-\frac{\Phi}{\Phi_{\text{poro}}})$ one gets the parameter Φ_{poro} as a measure for the compaction rate. In agreement with the model

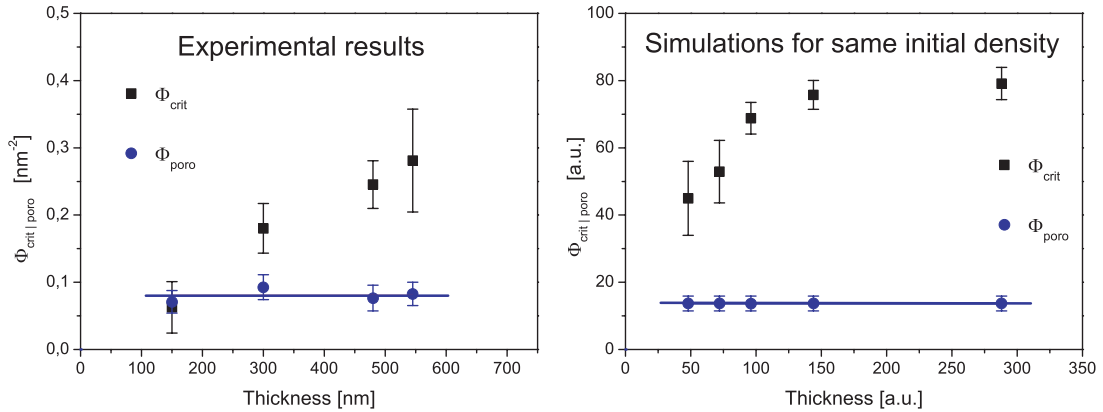


Figure 0.9: Results of experiment (left) and simulation (right) for Φ_{crit} (squares) and Φ_{poro} (circles).

for amorphous materials [Kla02], this parameter is independent of the film thickness, which was also confirmed by computer simulations (see fig. 0.9).

While the profilometer measures the macroscopic density and its increase due to the irradiation, RBS measures the lateral density variation. These density variations also get reduced during the compaction process as the density gets homogenised. This homogenisation of the density is visible in the RBS spectra as a decrease of the values of σ^2 . If one fits this decrease with an exponential decay as: $\sigma^2(\Phi) = \sigma^2(0) \cdot \exp(-\frac{\Phi}{\Phi_{\text{crit}}}) + k \cdot \Phi + c$ one gets the parameter Φ_{crit} as a measure

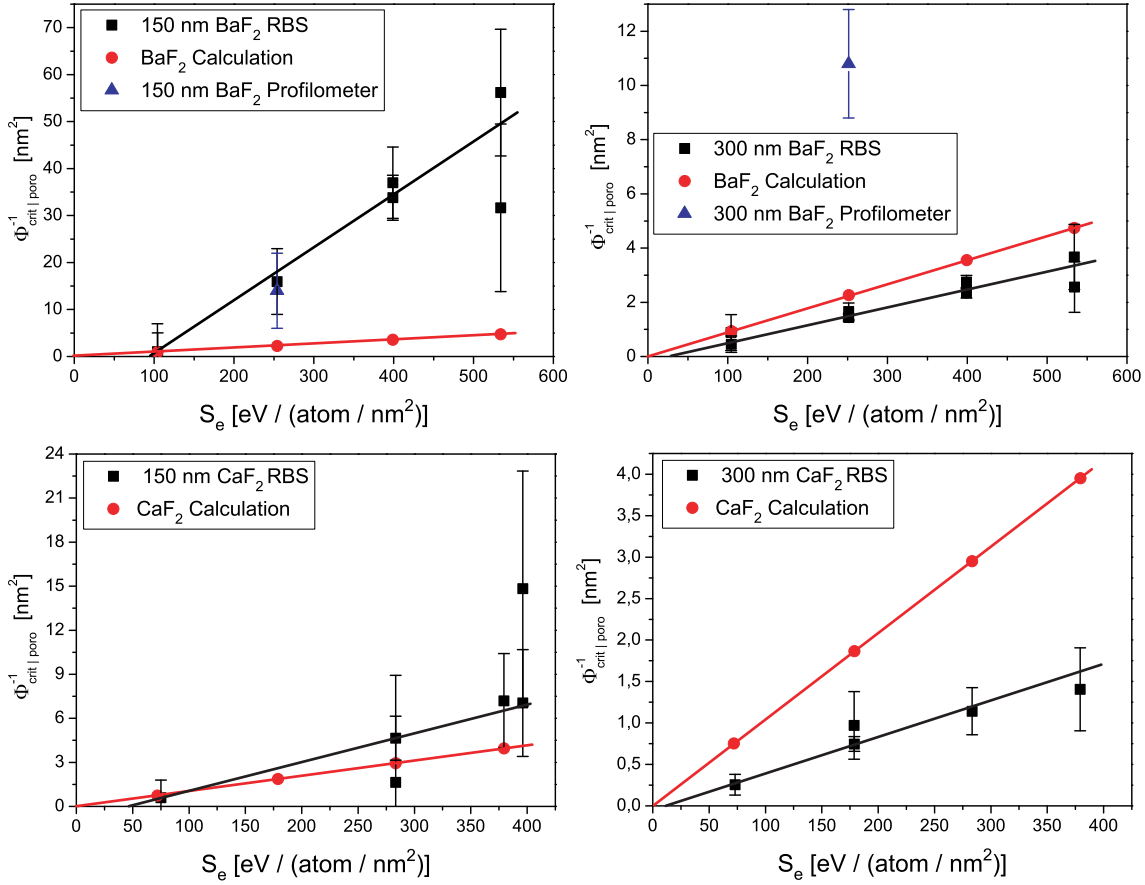


Figure 0.10: Experimental results for homogenisation Φ_{crit} (squares) and compaction Φ_{poro} (triangles). Also plotted the expected values for compaction (Φ_{poro}) from the model for amorphous materials (circles). One clearly sees the dependence of the homogenisation on the film thickness.

for the homogenisation rate. The figures 0.6 and 0.7 show fits obtained using this formula for $c\text{-Si}$ (fig. 0.6) and $a\text{-SiO}_2$ (fig. 0.7). Although interface mixing occurs in the case of SiO_2 as substrate, the exponential decay induced by the homogenisation is the same. In contrast to the compaction (Φ_{poro}) the homogenisation (Φ_{crit}) depends largely upon the film thickness, a behavior that was also confirmed by computer simulations (see fig. 0.9). The model for the compaction predicts that $\Phi_{\text{poro}}^{-1} \propto S_e$. This relation also holds for Φ_{crit} (see fig. 0.10). The threshold for the homogenisation one gets from these plots confirms the results of the mixing threshold, likewise in this experiment CaF_2 is more sensitive to SHI irradiation than BaF_2 .

For high irradiation fluences, especially in the case of 350 MeV Au-ions, the film thickness gets reduced due to electronic sputtering. The sputter yield (the number of

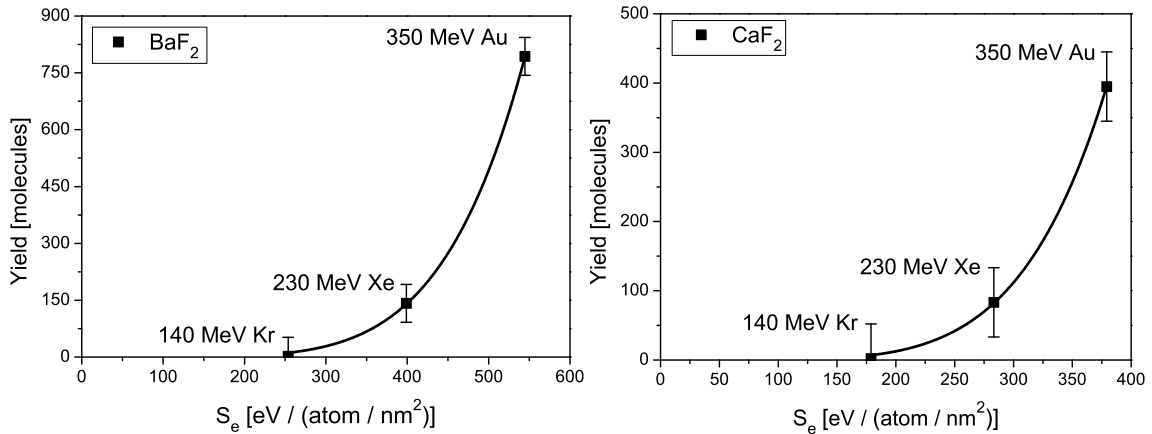


Figure 0.11: Sputter yield for BaF₂ (left) and CaF₂ (right). The different ions and energies are labeled.

molecules leaving the surface per single ion impact) can be calculated from the reduction of the atomic area density measured with RBS. The results for BaF₂ and CaF₂ are shown in figure 0.11. The maximum sputter yield was observed for irradiation with 350 MeV Au-ions. In the case of BaF₂ the yield is 795 ± 50 molecules, in the case of CaF₂ the yield is 395 ± 50 molecules. It is known from numerous experiments, that a power law exists between the electronic energy loss and the sputtering yield [Joh93]. The exponent determined from experimental results however strongly depends on the material. Different models also provide strongly different exponents [Beu03]. The exponent of the power law fit in the case of BaF₂ is $5,57 \pm 0,22$ and in the case of CaF₂ $5,39 \pm 0,21$ (see fig. 0.11). From these fits the threshold for sputtering can be computed. This amounts to $139 \pm 19 \frac{\text{eV} \cdot \text{nm}^2}{\text{atom}}$ for BaF₂ and to $102 \pm 13 \frac{\text{eV} \cdot \text{nm}^2}{\text{atom}}$ for CaF₂. Thus the threshold for the effect in this experiment is again higher in BaF₂ than in CaF₂. One has to consider, that the threshold for sputtering is always higher than the track formation threshold, so that these values cannot be compared directly with the other thresholds.

So far only data about sputtering in LiF single crystals have been published [Tou02]. There already are similar experiments with CaF₂ single crystals, whose provisional results Marcel Toulemonde [Tou07] made accessible for me. Despite the very different analysis methods, other irradiation conditions and different sample structure, the experimental results of this work are in very good agreement with the data of his collaboration. This however does not change the fact, that the reason for the extreme sputtering yields of these materials is still not understood.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xx
Tabellenverzeichnis	xxiv
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretische Grundlagen und Modelle	3
2.1 Ion–Festkörper–Wechselwirkung	3
2.1.1 Nuklearer Energieverlust	4
2.1.2 Elektronischer Energieverlust	5
2.1.2.1 Effektive Ionenladung	8
2.2 Bildung von Ionenspuren	9
2.2.1 Coulomb Explosion	10
2.2.1.1 Athermisches Schmelzen	11
2.2.2 Thermal Spike	11
2.2.3 Spurmorphologie	17
2.3 Grenzflächendurchmischung	18
2.4 Anisotrope plastische Deformation	22
2.4.1 Hammering-Effekt	22
2.4.1.1 Trinkaus-Modell	23
2.5 SHI induzierte Kompaktierung poröser Stoffe	26
2.6 Sputtern durch elektronischen Energieverlust	28
3 Experimentelles	30
3.1 Probenpräparation	30
3.1.1 Thermisches Verdampfen	30
3.1.2 Schichtwachstum bei Fluoriden	32
3.2 Bestrahlung der Proben	34
3.3 Analysemethoden	38
3.3.1 Rutherford Backscattering Spectrometry	38

3.3.1.1	Physikalische Grundlagen	39
3.3.1.2	Interpretation von RBS-Spektren	42
3.3.1.3	Auflösungsvermögen und Meßtechnik	47
3.3.1.4	Für RBS genutzte Beschleuniger	48
3.3.2	Elastic Recoil Detection Analysis	49
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie	50
3.3.4	Oberflächenprofilometrie	52
4	Ergebnisse und Diskussion	55
4.1	Bismut	55
4.1.1	Ergebnisse der RBS-Messungen	56
4.1.2	Einfluss der Oberflächenstruktur	59
4.1.2.1	Physikalische Ursachen der Umstrukturierung	65
4.1.3	Bismut Diffusion in SiO ₂	69
4.1.3.1	Abschließende Betrachtungen	73
4.2	Bariumfluorid und Kalziumfluorid	74
4.2.1	Ionenstrahlinduziertes Mischen	75
4.2.1.1	Stöchiometrie der bestrahlten Fluoridschichten	79
4.2.1.2	Schwellen der Grenzflächendurchmischung .	80
4.2.1.3	Auswertung der Schwellen der Grenzflächen- durchmischung	81
4.2.1.4	Vergleich der Schwellen mit Daten anderer Experimente	82
4.2.1.5	Vergleich der Schwellen mit der Theorie . .	84
4.2.1.6	Vergleich der Mischrate mit der Theorie . .	86
4.2.1.7	Mischeffizienzen	88
4.2.1.8	Abschätzung von Diffusionskonstanten . . .	89
4.2.1.9	Abschließende Betrachtung	90
4.2.2	Bestrahlungsbedingte Kompaktierung und Homogenisierung poröser Fluorid-Schichten	91
4.2.2.1	Dichte der deponierten Schichten	92
4.2.2.2	Anmerkungen zur Auswertung der Daten .	94
4.2.2.3	Übersicht über die experimentellen Ergebnisse	96
4.2.2.4	Computer-Simulationen für poröse Schichten	99
4.2.2.5	Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie . .	105

4.2.2.6	Schwellen und Effizienzen der Homogenisierung	105
4.2.2.7	Abschließende Betrachtungen	107
4.2.3	Sputtern durch elektronischen Energieverlust	108
4.2.3.1	Auswertung der Daten	108
4.2.3.2	Ergebnisse	110
4.2.3.3	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen	112
4.2.3.4	Abschließende Betrachtungen	112
Anhang		
A	Supplement	114
B	Mischraten	122
C	Mischschwellen und Mischeffizienzen	124
D	Werte für Φ_{crit}	125
E	Schwellen und Effizienzen der Homogenisierung	127
F	Materialkonstanten	128
Literaturverzeichnis		129
Danksagung		139

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ion–Festkörper–Wechselwirkung	3
2.2	Schematische Darstellung zum Energieverlust	5
2.3	Energieverlust in CaF_2	7
2.4	Verlauf der Temperatur nach dem Thermal Spike Modell	13
2.5	Grenzflächendurchmischung in Oxiden	16
2.6	Spurmorphologie in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlustes	17
2.7	Schematische Darstellung der Grenzflächendurchmischung	18
2.8	Hammering-Effekt bei senkrechtem Ionenbeschuss	23
2.9	Trinkaus-Modell	23
3.1	Beschichtungsanlage der Arbeitsgruppe	30
3.2	Thermisches Verdampfen	31
3.3	Temperatur des Probenhalters	33
3.4	Ionen und Energie am HMI	34
3.5	Probenhalter	35
3.6	Schemazeichnung zur Bestrahlung der Proben	37
3.7	Schemazeichnung zur Atomaren Flächenbelegung	39
3.8	RBS–Schemazeichnung	39
3.9	Kinematischen Faktor	40
3.10	RBS–Spektrum von $\text{BaF}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$	43
3.11	Entfaltetes RBS–Spektrum von $\text{BaF}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Si}$	44
3.12	Entfaltetes RBS–Spektrum von $\text{LiF} / \text{SiO}_2 / \text{Si}$	44
3.13	Schema eines Konzentrationsprofils	45
3.14	Schema zu RBS an durchmischten, rauen und porösen Schichten . . .	46
3.15	ERDA–Schemazeichnung	49
3.16	Schemazeichnung eines AFM	51
3.17	Schemazeichnung einer Probe für Profilometermessungen	53

4.1	$\Delta\sigma^2$ als Funktion von Φ für Bismut auf SiO_2 und Si	56
4.2	$\Delta\sigma^2$ als Funktion von Φ für alle Proben mit 100 nm Bismut	57
4.3	Spurradien in Bismut	58
4.4	$\Delta\sigma^2$ als Funktion von Φ für 50 nm, 100 nm und 200 nm Bismut	59
4.5	RBS–Spektren von unbestrahlten und bestrahlten Bismut Proben	60
4.6	Vergleich zwischen Höhenverteilung und Schichtdickenverteilung	61
4.7	RBS–Spektren von unbestrahlten Proben mit 100 nm und 200 nm Bismut	64
4.8	Schemazeichnung einer bestrahlten Bismut Probe	65
4.9	Volumen von Bismut als Funktion der Temperatur	67
4.10	Schemazeichnungen zum Verspannungsaufbau in Bismut	68
4.11	Spektren mit Bismut implantierter Proben	70
4.12	Spektren der an Luft beheizten, Bismut implantierten Proben	71
4.13	$\Delta\sigma^2$ als Funktion von Φ für dichtes BaF_2	75
4.14	σ^2 als Funktion von Φ für poröses BaF_2	77
4.15	$k^{\frac{1}{2}}$ als Funktion von S_e für BaF_2 und CaF_2 auf SiO_2	78
4.16	Auftragung nach dem Szenes–Modell für BaF_2 und CaF_2 auf SiO_2	87
4.17	Schemazeichnung einer Probe für Profilometermessungen	91
4.18	Dichte von BaF_2 und CaF_2 als Funktion der Schichtdicke	93
4.19	Ergebnisse der Profilometermessungen zur Kompaktierung	94
4.20	σ^2 als Funktion von Φ für poröses BaF_2 aus Si	95
4.21	$\Phi_{\text{crit poro}}^{-1}$ als Funktion von S_e für CaF_2	97
4.22	$\Phi_{\text{crit poro}}^{-1}$ als Funktion von S_e für BaF_2	98
4.23	Schemazeichnung zur Computer–Simulation	100
4.24	Beispiele zur Abnahme der Porengröße in den Simulationen	100
4.25	Experimentelle Ergebnisse für Φ_{poro} und Φ_{crit}	102
4.26	Simulations–Ergebnisse für Φ_{poro} und Φ_{crit}	102
4.27	Φ_{crit} als Funktion von $\sigma^2(0)$ und als Funktion der Varianz	104
4.28	Beispiel RBS–Spektren für Sputtern	109
4.29	Sputtern von BaF_2 für 350 MeV Au und 230 MeV Xe	110
4.30	Sputtern als Funktion von S_e	111
A.1	AFM–Aufnahmen einer entnetzenden Bi_2O_3 Schicht	114
A.2	RBS–Spektren einer BaF_2 –Proben mit beginnendem Entnetzen	115
A.3	AFM–Aufnahme einer entnetzenden BaF_2 –Schicht	116
A.4	Höhenlinien–Plot einer entnetzenden BaF_2 –Schicht	117

A.5 Höhenprofil	117
A.6 Aufreißen einer BaF ₂ -Schicht als Folge der RT-Bestrahlung	118
A.7 Oberflächenbedeckung als Funktion der Fluenz	119

Tabellenverzeichnis

3.1	Ladungszustand und Energie der verwendeten Ionenstrahlen	35
4.1	Abschätzungen zum Massentransport in bestrahlten Bismut-Proben .	67
4.2	S_e -Werte für alle Ionenstrahlen und Materialien	79
4.3	Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung S_{ec} . . .	82
4.4	Mischeffizienzen	88
4.5	Abschätzung der Diffusionskonstanten	89
4.6	Schwellen und Effizienzen der Homogenisierung	106
B.1	Abbremsquerschnitte und Mischraten in BaF_2/SiO_2	122
B.2	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $BaF_2/a-Si$	122
B.3	Abbremsquerschnitte und Mischraten in CaF_2/SiO_2	123
B.4	Abbremsquerschnitte und Mischraten in $CaF_2/a-Si$	123
C.1	Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung S_{ec} . . .	124
C.2	Mischeffizienzen	124
D.1	Kritische Fluenzen der Homogenisierung für 300 nm BaF_2	125
D.2	Kritische Fluenzen der Homogenisierung für 300 nm CaF_2	125
D.3	Kritische Fluenzen der Homogenisierung für 150 nm BaF_2	126
D.4	Kritische Fluenzen der Homogenisierung für 150 nm CaF_2	126
E.1	Schwellen und Effizienzen der Homogenisierung	127
F.1	Materialkonstanten	128

1 Einleitung und Motivation

Wenn man einen Festkörper mit Ionen einer Energien von einigen MeV/amu bestrahlt, so verlieren die Ionen ihre Energie primär über Anregungs- und Ionisationsprozesse an das Elektronensystem des Targets (elektronischer Energieverlust). Dies führt zu einer hohen Anregung des Festkörpers innerhalb eines schmalen Zylinders ($\varnothing \approx 3 - 20$ nm) mit stark ionisierten Targetatomen entlang der Flugbahn der Ionen. Die Bildung von einzelnen Defekten oder amorphen Bereichen belegt, dass die im Elektronensystem deponierte Energie auch auf das Targetgitter übertragen wird.

Ziel dieser experimentellen Arbeit ist es, Daten zu Atomtransportprozessen im Bereich elektronischer Energiedeposition zu gewinnen, um so eine Überprüfung und Erweiterung der bisherigen theoretischen Modelle zu ermöglichen.

Als wichtigste Methode wurde die systematische Untersuchungen ionenstrahlinduzierter Grenzflächendurchmischung in Dünnschichtsystemen gewählt. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der direkten Untersuchung von Spuren in Bulkmaterial ist, dass Defektausheilung oder Rekristallisation keine Rolle spielen, da es sich bei der Durchmischung von Grenzflächen um einen irreversiblen Prozess handelt.

Als standard Analysemethode kam Rutherford Rückstreu-spektrometrie zum Einsatz, da diese eine zerstörungsfreie Bestimmung der Konzentrationstiefenprofile verschiedener Elemente und damit der Grenzflächendurchmischung ermöglicht. Aus den Daten zur Grenzflächendurchmischung lassen sich indirekt die Spurbildungsschwellen der untersuchten Materialien bestimmen und Informationen über die chemische Mischbarkeit der beteiligten Materialien gewinnen.

Nachdem in den letzten Jahren Experimente zur Grenzflächendurchmischung durch Hochenergie-Ionenstrahlen mit Metallen, kovalent gebundenen Isolatoren und Halbleitern gemacht wurden ist es ein Ziel dieser Arbeit diese Experimente auf bislang wenig untersuchte Materialien auszudehnen und so das bisherige Bild zu erweitern. Als Materialien für meine Experimente habe ich die beiden ionisch gebundenen Erdalkalihalogenide Bariumfluorid und Kalziumfluorid, sowie das Halbmetall Bismut, verwendet. Von Bismut ist bekannt, dass es anders als die meisten Metalle empfindlich auf Hochenergie-Ionenbestrahlung ist. Anders als die meisten anderen sensitiven Materialien besitzt Bismut einen ausgeprägten Übergangsbereich der Spurentwicklung. Die Spurradien steigen deshalb anfänglich nur sehr leicht mit zunehmendem Energieverlust an.

Die ionisch gebundene Materialien boten sich deshalb für eine Untersuchung an, weil

sie ebenfalls sensitiv auf elektronischen Energieverlust sind. Besonders interessant sind sie, weil ionisch gebundene Materialien eine von anderen Isolatoren abweichende Spurmorphologie aufweisen. Statt zylinderförmiger amorpher Spuren bilden ionische Kristalle, auch bei hohen Werten des elektronischen Energieverlustes, unterbrochene Spuren mit einer facettenartigen Struktur aus Kolloiden. Umgeben ist die eigentliche Ionenspur außerdem von zahlreichen Gitterfehlern, insbesondere Farbzentren. Es stellte sich daher die Frage, ob die Ionenspuren in diesen Materialien durch einen anderen Mechanismus verursacht werden, als die amorphen Spuren in kovalent gebundenen Materialien.

Zusätzlich sollen in dieser Arbeit Modelle zur plastischen Deformation amorpher Materialien durch Hochenergie-Ionenbestrahlung auf ihre Anwendbarkeit bei nicht amorphen Materialien getestet werden. Da bekannt ist, dass poröse amorphe Materialien durch Hochenergie-Ionenbestrahlung kompaktiert werden können, sollte dieser Effekt in kristallinen Materialien untersucht werden. Für diese Experimente boten sich Bariumfluorid und Kalziumfluorid ebenfalls an, da bekannt ist, dass dünne Fluorid-Schichten insbesondere bei der Abscheidung auf kalten Substraten porös aufwachsen.

2 Theoretische Grundlagen und Modelle

2.1 Ion–Festkörper–Wechselwirkung

Trifft ein Ion auf einen Festkörper, so verliert es seine kinetische Energie E über verschiedene Wechselwirkungen. Diese Ion–Festkörper–Wechselwirkungen führen gemittelt über viele Ionen zu einem mittleren Energieverlust $\frac{dE}{dx}$ der Ionen pro Wegstrecke. Man unterscheidet dabei zwischen zwei unterschiedlichen Prozessen, die beide auf der Coulomb–Wechselwirkung basieren aber in erster Näherung voneinander unabhängig sind. Besitzt das Ion eine Energie von einigen keV/amu, so dominieren elastische Stöße zwischen dem Ion und den Targetatomen. Diesen Prozess bezeichnet man als nuklearen Energieverlust. Überschreitet der Energieübertrag in einem binären Stoßprozess die Verlagerungsschwelle E_d des Targetmaterials, kommt es zu direkten Atomverlagerungen in Form von Ersetzungsstößen oder der Erzeugung von Zwischengitteratom–Leerstellen–Paaren. Liegt die Ionenenergie dagegen im Bereich von MeV/amu tritt

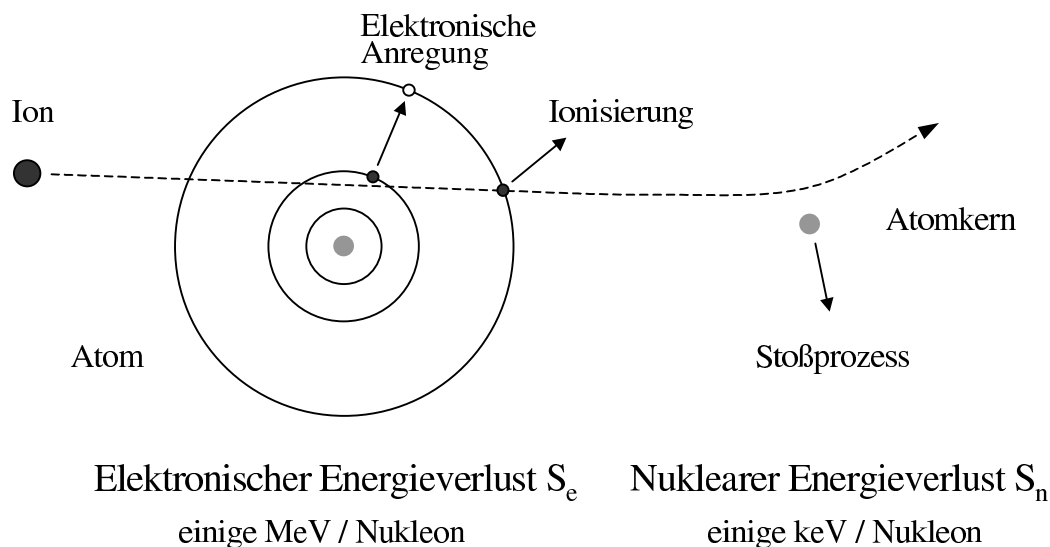


Abbildung 2.1: Ion–Festkörper–Wechselwirkung: Darstellung von elektronischem und nuklearem Energieverlust eines Ions.

dieser Prozess in den Hintergrund und Elektronenanregungen und Ionisationsprozesse werden die dominierenden Mechanismen, die das Ion abbremsen. Man spricht dann von elektronischem Energieverlust. Während beim nuklearen Energieverlust 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. Der gesamte Energieverlust eines Ions setzt sich aus nuklearem und elektronischem Energieverlust zusammen [Nas96]:

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

Der Abbremsquerschnitt berechnet sich aus dem Quotienten aus Energieverlust und atomarer Dichte N des Targetmaterials:

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

Ich verwende in dieser Arbeit meist *dichtefreie* Größen, wie den Abbremsquerschnitt, da sich die dichtefreien Größen auf die atomare Flächenbelegung beziehen, wie sie beispielsweise bei der Rutherford Rückstreuung (RBS) und anderen Ionenstrahl basierten Analyseverfahren gemessen wird. Dabei versteht man unter atomarer Flächenbelegung die Anzahl der Streuzentren (das heißt Atome) pro Flächeneinheit.

2.1.1 Nuklearer Energieverlust

Unter nuklearem Energieverlust versteht man den Übertrag der Energie vom Ion an den Festkörper mittels einzelner elastischer Streuprozesse mit den Atomkernen der Targetatome. Da dieser Effekt nur bis zu Ionenenergien von etwa 10 keV/amu der dominierende Prozess ist, spielt er für die Untersuchungen dieser Arbeit keine Rolle. Der Beitrag zum gesamten Energieverlust der in dieser Arbeit verwendeten Ionenstrahl-Material-Kombinationen, liegt zwischen 0,11% für 110 MeV Argon-Ionen in Silizium und 0,66% für 350 MeV Gold-Ionen in Bismut. Deshalb wird der nukleare Energieverlust bei allen Auswertungen dieser Arbeit vernachlässigt.

Anschaulich wird dies durch Abbildung 2.2, die eine schematische Darstellung des nuklearen und elektronischen Energieverlustes und ihrer jeweiligen Abhängigkeit von der Energie des Ions zeigt sowie durch Abbildung 2.3, die den mit SRIM berechneten nuklearen und elektronischen Energieverlust für die in dieser Arbeit verwendeten Ionen-Strahlen in CaF_2 als Funktion der logarithmisch dargestellten Ionenenergie zeigt.

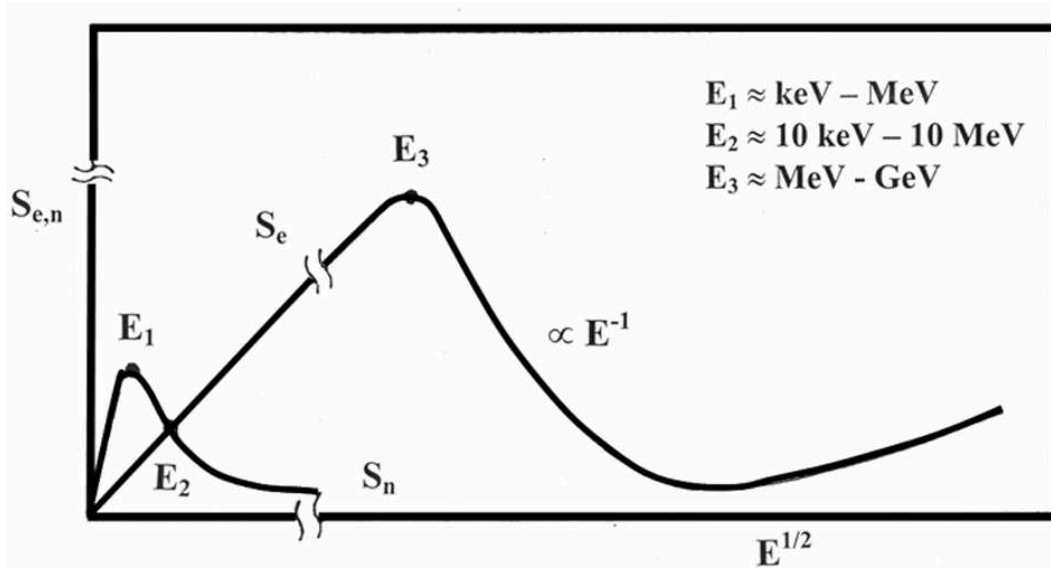


Abbildung 2.2: Schema zum nuklearen und elektronischen Energieverlust.

2.1.2 Elektronischer Energieverlust

Wichtiger für diese Arbeit ist der elektronische Energieverlust. Dabei verlieren die Ionen zwischen den diskreten elastischen Stößen mit den Targetatomen quasi-kontinuierlich Energie an das Elektronensystem des Targets.

Beim elektronischen Energieverlust unterscheidet man in der Regel zwei Bereiche, die sich durch die effektive Ladung Q^* des Ions unterscheiden. Ist Z_I die Anzahl der Elektronen im Grundzustand, dann gilt nach Bohr

$$Q^* = Z_I \cdot \left(\frac{v_I}{v_0 Z_I^{2/3}} \right) \quad (2.3)$$

Hierbei ist v_I die Ionengeschwindigkeit, $v_0 \approx 2,2 \cdot 10^8$ cm/s die Bohr'sche Geschwindigkeit und Z_I die Kernladungszahl des Ions. Die experimentellen Befunde lassen sich jedoch besser durch folgende Abschätzung [Nas96] beschreiben:

$$Q^* = Z_I \cdot \left[1 - \exp \left(-0,92 \cdot \left(\frac{v_I}{v_0 Z_I^{2/3}} \right) \right) \right] \quad (2.4)$$

Im Bereich sehr hoher Ionengeschwindigkeiten (verglichen mit der Elektronenorbitalgeschwindigkeit $v_I \gg v_0 Z_I^{2/3}$), kann man von einem nahezu vollständig ionisierten Ion

ausgehen. In diesem Fall lässt sich die Coulomb–Wechselwirkung zwischen Ion und Targetelektronen relativ einfach berechnen [Nas96]. Muss man noch keine relativistischen Effekte berücksichtigen, gilt nach Bethe–Bloch [Blo32]:

$$S_{e_H}(E) = \frac{2\pi M_I Z_I^2 Z_T e^4}{m_e E} \ln \frac{4m_e E}{M_I Z_T I_0} = \frac{8\pi Z_I^2 e^4}{I_0 \epsilon_B} \ln \epsilon_B \quad (2.5)$$

mit

$$\epsilon_B = \frac{2m_e v_I^2}{Z_T I_0}. \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet m_e die Elektronenmasse, v_I die Ionengeschwindigkeit und I_0 das mittlere Anregungspotential. Für dieses gilt $I_0 = 12 + 7Z_T^{-1}$ [eV], falls $Z_T < 13$ und $I_0 = 9,76 + 58,5Z_T^{-1.19}$ [eV], falls $Z_T \geq 13$. Damit ist für diesen Bereich $S_e \propto \frac{\ln E}{E}$. Ist die Geschwindigkeit der Ionen hingegen klein im Vergleich zur Elektronenorbitalgeschwindigkeit, also $v_I < v_0 Z_I^{2/3}$, so ist das Ion nur teilweise ionisiert. Das bedeutet, dass die Kernladung des Ions teilweise abgeschirmt wird. Unterschiede in der angenommenen Abschirmfunktion und dem zwischenatomaren Potential haben unterschiedliche Werte für den errechneten elektronischen Energieverlust zur Folge. Gängig ist die Berechnung des elektronischen Abbremsquerschnitts nach Lindhard, Scharff und Schiøtt [Lin63]:

$$S_{e_L}(E) = k_L E^{1/2} = 3,83 \frac{Z_I^{7/6} Z_T}{(Z_I^{2/3} + Z_T^{2/3})^{3/2}} \left(\frac{E}{M_I} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Im Bereich niedriger Ionenenergie ist $S_e \propto \sqrt{E}$ (siehe Abbildung 2.2). Das lässt sich dadurch erklären, dass die effektive Ladung und mit dieser auch die Coulombkraft, mit zunehmender Ionengeschwindigkeit wächst. Ist das Ion vollständig ionisiert (Bereich hoher Ionenenergie), ändert sich die Coulombkraft nicht mehr. Da auf Grund der höheren Geschwindigkeit die Wechselwirkungszeit zwischen Ion und Targetelektronen immer kürzer wird, sinkt der elektronische Abbremsquerschnitt mit zunehmender Geschwindigkeit wieder ($S_e \propto (Z_I^2/v_I^2)$). Die Werte für den Übergang zwischen diesen beiden Bereichen muss man interpolieren. Biersack [Bie80] verwendet dafür folgenden Ansatz:

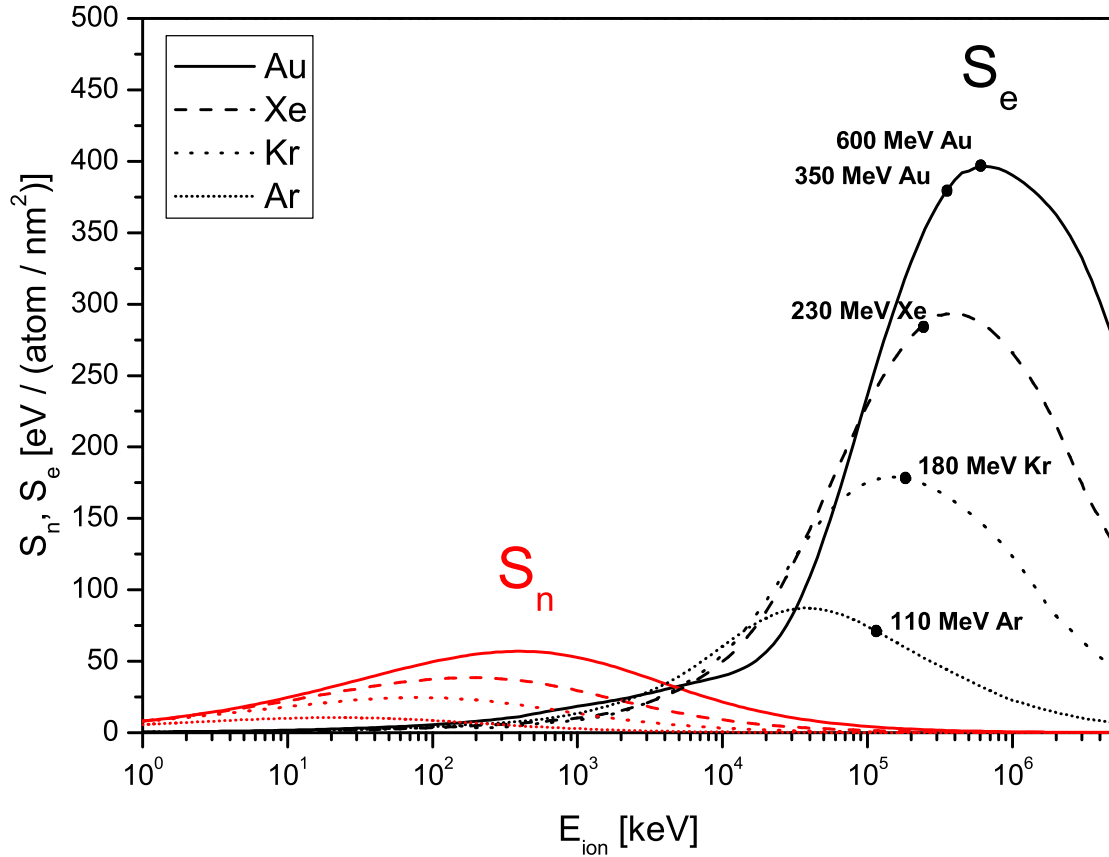


Abbildung 2.3: Energieverlust für Au-, Xe-, Kr- und Ar-Ionen in CaF_2 als Funktion der logarithmisch dargestellten Ionenenergie in keV.

$$S_e(E) = \left\{ S_{eL}^{-1}(E) + \left(\frac{8\pi Z_I^2 e^4}{I_0 \epsilon_B} \ln \left(\epsilon_B + 1 + \frac{5}{\epsilon_B} \right) \right)^{-1} \right\}^{-1} \quad (2.8)$$

Basierend auf diesen Modellen wurde das Monte Carlo Simulationsprogramm SRIM [Zie85] entwickelt, das auch verwendet wurde, um die für diese Arbeit benötigten Energieverlustwerte der Ionen in den entsprechenden Materialien zu berechnen. Abbildung 2.3 zeigt die mit SRIM erhaltenen nuklearen und elektronischen Abbremsquerschnitte für die in dieser Arbeit verwendeten Ionen in CaF_2 . Die tatsächlich verwendeten Energien sind in der Abbildung besonders gekennzeichnet. Sie liegen jeweils in der Nähe des Maximums des elektronischen Energieverlustes. Da dieses allerdings im Interpolationsbereich liegt, sind die mit SRIM errechneten Werte für S_e fehlerbehaftet. Vergleiche zwischen Simulationsergebnissen von SRIM mit experimentell bestimmten

Werten, haben eine maximale Abweichung von 15% ergeben. Je nach Ion, Energie und Material kann die Abweichung auch deutlich kleiner sein.

2.1.2.1 Effektive Ionenladung

Berechnet man den elektronischen Energieverlust S_e mit SRIM, so wird dabei die effektive Ionenladung Q^* verwendet. Diese entspricht dem von der Ionengeschwindigkeit abhängigen Gleichgewichtsladungszustand des Ions. Diesen kann man näherungsweise mit folgender semi-empirischen Formel [Bet72] berechnen:

$$Q^* = Z_I \left(1 - \exp\left(-\frac{v_P}{v_B} \cdot Z_I^{-2/3}\right) \right) \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnet Z_I die Kernladungszahl des Projektil-Ions, v_P die Geschwindigkeit des Projektil-Ions und v_B die Bohrsche Geschwindigkeit. Nach dieser Formel liegt der Gleichgewichtsladungszustand für 110 MeV Argon-Ionen bei $Q^* = 14+$, 140 MeV Krypton-Ionen bei $Q^* = 19+$, 230 MeV Xenon-Ionen bei $Q^* = 24+$ und 350 MeV Gold-Ionen bei $Q^* = 29+$. Der Gleichgewichtsladungszustand für die meisten in dieser Arbeit verwendeten Ionenstrahlen liegt höher, als der vom Beschleuniger gelieferte Ladungszustand (Argon 6+, Krypton 10+, Xenon 15+, Gold 29+). Folglich ist der elektronische Energieverlust zuerst deutlich niedriger als der mit SRIM bestimmte Wert, wobei der Fehler in S_e quadratisch von Q^* abhängt. Am größten ist dieser Effekt für den 110 MeV Argon-Strahl, während der 350 MeV Gold-Strahl vom Beschleuniger mit dem zu erwartenden Gleichgewichtsladungszustand geliefert wird. Allerdings erreicht auch das Argon Ion schon nach wenigen Nanometern im Festkörper den Gleichgewichtsladungszustand durch Abstreifen von Elektronen. Eine genaue Berechnung der effektiven Ladung in Abhängigkeit von der Tiefe ist jedoch schwierig. Toulemonde hat, basierend auf Experimenten und Rechnungen, eine Formel vorgeschlagen, um die Dicke von Kohlenstoff-Schichten zu berechnen, nach der ein Ion seinen Gleichgewichtsladungszustand erreicht [Tou06]:

$$z = \frac{5}{2} \cdot (E_P)^{\frac{3}{2}} \quad (2.10)$$

Dabei ist z die Dicke in $\mu g/cm^2$ und E_P die Energie des Projektil-Ions in MeV/amu . Nach dieser Formel würde ein Argon-Ion mit 110 MeV Energie seinen Gleichgewichts-

ladungszustand nach 45 nm Kohlenstoff erreichen.

Da die in dieser Arbeit untersuchten Materialien aber eine größere Elektronendichte aufweisen als Kohlenstoff, dürfte die Ladungsänderung doppelt bis dreifach so schnell ablaufen. Ein Einfluss dieses Effektes auf die Grenzflächendurchmischung kann deshalb ausgeschlossen werden. Für die Kompaktierung und Homogenisierung kann dieser Effekt für die Schichten mit 300 nm Schichtdicke ebenfalls vernachlässigt werden. Den größten Fehler würde ich bei den Proben mit 150 nm CaF_2 für Bestrahlung mit 110 MeV Argon erwarten, doch selbst dieser dürfte unter 10% liegen. In Anbetracht der generellen Unsicherheit bei der Bestimmung der Werte von S_e , kann dieser Effekt für die Auswertung der Daten dieser Arbeit dem zu folge vernachlässigt werden.

2.2 **Bildung von Ionenspuren**

Alle in dieser Arbeit behandelten Effekte basieren letztlich auf der sogenannten Spurbildung. Für das Ausbilden einer Ionenspur im Bereich des elektronischen Energieverlustes ist die Frage entscheidend, wie die Energie vom Elektronensystem an das Kristallgitter, beziehungsweise an die Atomrümpfe des Festkörpers, übertragen wird. Hierzu werden in der Literatur einige Modelle diskutiert, die ich im Anschluss behandeln.

Die Entdeckung von Ionenspuren geht auf Silk und Barnes [Sil59] zurück, die durch Kernfragmente in Mica erzeugte Schadensspuren beobachteten. Spricht man heute von einer Ionenspur, so sind damit häufig zwei unterschiedliche Dinge gemeint. Zum einen wird mit dem Begriff Ionenspur der transient angeregte Bereich entlang der Flugbahn des Ions bezeichnet, zum anderen aber auch der als Folge dieser vorübergehenden Anregung gebildete defektreiche oder amorphe Zylinder im Festkörper. Eine transiente Ionenspur muss aber nicht zwingend eine dauerhafte Veränderung des Festkörpers zur Folge haben. Als Beispiel sei hier kristallines Silizium genannt, bei dem man heute davon ausgeht, dass es als Folge des Einschlags eines hochenergetischen Ions zwar eine transient angeregte Ionenspur bildet, in dem aber auf Grund von Rekristallisation keine dauerhaften Veränderungen zurück bleiben.

Bildet sich in einem Material jedoch eine defektreiche oder amorphe Ionenspur, so kann man diese teilweise direkt, zum Beispiel mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (siehe exemplarisch [Bur90], [Stu97] und [Wes98]), beobachten. Die älteste Methode besteht darin, die Spur durch Ätzen mit einem geeigneten Lösungsmittel soweit zu vergrößern, dass sie im Mikroskop sichtbar wird. Dies ist möglich, da das

geschädigte Material leichter geätzt werden kann, als kristallines Material. Die typischen Durchmesser des dauerhaft veränderten Zylinders um die Flugbahn des Ions betragen, je nach Ionenenergie und Material, zwischen 3 nm und 20 nm. Die Länge hängt ebenfalls von Material und Ionenenergie und beträgt typischer Weise mehrere μm .

2.2.1 Coulomb Explosion

Das erste hier beschriebene Modell zur Übertragung der Energie eines schnellen Ions über das Elektronensystem an das Gitter des Festkörpers, ist das Modell der *Coulomb Explosion* (auch *Ionic Spike* Modell genannt) [Fle75]. Dabei geht man davon aus, dass das schnelle Ion die Atome des Targetmaterials ionisiert. Die als Folge der Ionisation entstandenen ungebundenen Elektronen verlassen den Bereich in der Nähe der Flugbahn des Ions und zurück bleibt ein enger Zylinder, der dicht mit positiv geladenen Ionen des Targetmaterials besetzt ist. Die dann auftretende starke Coulomb–Abstoßung zwischen den ionisierten Atomen treibt diese von ihren Gitterplätzen in das umgebende Material. Damit durch diesen Mechanismus eine permanente Ionenspur entstehen kann, muss die Abstoßung zwischen den ionisierten Targetatomen stärker sein als ihre Gitterbindung. Fleischer et al. [Fle65] formulieren diese Bedingung durch mechanische und elektrostatische Materialeigenschaften wie folgt:

$$n^2 e^2 / \epsilon a_0^4 > E/10. \quad (2.11)$$

Hier bezeichnet n die mittlere Ionisierung, e die Elementarladung, ϵ die Dielektrizitätskonstante, a_0 den atomaren Abstand und E den Elastizitätsmodul.

Außerdem dürfen die Targetionen durch andere Elektronen nicht wieder neutralisiert werden, bevor die Coulomb–Abstoßung sie von ihrem Gitterplatz getrieben hat. Das heißt, die Ionisierungsdauer muss größer sein als die Diffusionszeit der Targetelektronen ($\approx 10^{-14}$ s – 10^{-13} s). Für diese Bedingung stellen Fleischer et. al. [Fle65] folgende Beziehung auf:

$$n_e < \frac{en_a}{\pi a_0 \mu_e k_B T t}. \quad (2.12)$$

In dieser Formel bezeichnet n_e die Dichte der freien Elektronen, n_a die Anzahl der Ionisationen pro Atomlage und μ_e die Elektronen–Mobilität. Es ist k_B die Boltzmann–Konstante, T die Temperatur und t die Zeit.

Da die Spurbildung durch diesen Mechanismus stark von den elektrischen Materialeigenschaften des Targets abhängt und, zum Beispiel, die Elektronenbeweglichkeit in Metallen deutlich höher ist als in Halbleitern und Isolatoren, lässt sich durch dieses Modell gut erklären, warum stabile Spuren deutlich einfacher in Isolatoren und in einigen Halbleitern erzeugt werden können, als in den meisten Metallen.

2.2.1.1 Athermisches Schmelzen

Selbst wenn die Ladungsneutralität wieder hergestellt ist bevor die Targetionen ihren Platz verlassen haben, kann es durch *athermisches Schmelzen* zur Bildung einer Ionenspur kommen. Solange sich die Elektronen des Festkörpers noch nicht alle im Grundzustand befinden, können antibindende Zustände auftreten. Stampfli und Bennemann (siehe [Sta92], [Sta94] und [Sta96]) haben in theoretischen Rechnungen den Zusammenhang zwischen Gitterstabilität und Ladungsträgerkonzentration, unter anderem für Silizium, untersucht. Für diesen Fall konnten sie zeigen, dass wenn 15% der Valenzelektronen ins Leitungsband angeregt sind, das Potential am Gitterplatz der Siliziumatome statt eines Minimums, einen instabilen Sattelpunkt aufweist. Dadurch verwandeln sich die zuvor bindenden Kräfte in abstoßende Kräfte. Stampfli und Bennemann konnten zeigen, dass auf Grund des abstossenden Potentials die Atome kinetische Energie gewinnen können die man als direkte Aufheizung des Gitters interpretieren kann, ohne dass die Energie durch Elektron–Phonon–Stöße an das Gitter übertragen werden muss. Durch dieses athermische Schmelzen kann die Kristallstruktur des Festkörpers innerhalb von $\approx 10^{-14}$ s zerstört werden.

2.2.2 Thermal Spike

Ein weiteres bedeutendes Modell zur Spurbildung ist das *Thermal Spike* Modell (siehe [Wan94], [Tou96a] und [Tou96b]). Die Grundidee für diesen Ansatz geht auf Arbeiten von Seitz und Koehler [Sei56] aus den 50er Jahren zurück. Man geht dabei davon aus, dass ein schnelles Ion seine Energie primär an das Elektronensystem des Targets abgibt. Diese Energiedeposition erfolgt innerhalb von $t < 10^{-15}$ s. Danach wird die Energie über Elektron–Phonon–Kopplung innerhalb von 10^{-12} s nach dem Einschlag

des Ions auf das Gitter übertragen. Dadurch erhöht sich die Gittertemperatur, was dazu führen kann, dass die Schmelztemperatur des Targetmaterials lokal überschritten wird.

Für die mathematische Beschreibung betrachtet man das Elektronensystem als freies Elektronengas und das atomare Gitter als kontinuierliches Medium. Mit diesen Annahmen lassen sich die beiden gekoppelten Systeme durch folgendes gekoppeltes partielles Differentialgleichungssystem beschreiben:

$$C_e(T_e)\partial T_e/\partial t = \nabla(K_e(T_e)\nabla T_e) - g(T_e - T_l) + A(r, t) \quad (2.13)$$

$$C_l(T_l)\partial T_l/\partial t = \nabla(K_l(T_l)\nabla T_l) + g(T_e - T_l) \quad (2.14)$$

Dabei sind C_e, C_l die jeweiligen spezifischen Wärmen und T_e, T_l die zugehörigen Temperaturen. Mit K_e, K_l sind die Wärmeleitfähigkeiten des Elektronensystems (e), beziehungsweise des Gitters (l) bezeichnet und mit g die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante. $A(r, t)$ gibt die räumliche und zeitliche Energiedichteverteilung der durch das Ion im Elektronensystem entlang seiner Flugbahn deponierten Energie an. Handelt es sich beim Target um ein Metall, so lassen sich die Größen C_e, K_e und $A(r, t)$ aus der Theorie des freien Elektronengases herleiten. Die thermodynamischen Materialgrößen für das Gitter lassen sich experimentell bestimmen und sind für viele Metalle in der Literatur zu finden (zum Beispiel in [Wea83]). Auch die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante lässt sich in diesem Fall gut abschätzen:

$$g = \frac{\pi^4(k_B n_e v)^2}{18K_l(T_l)}. \quad (2.15)$$

Dabei ist

$$v = \frac{k_B T_D}{\hbar (6\pi^2 n_l)^{1/3}} \quad (2.16)$$

die Schallgeschwindigkeit im Gitter, n_e die Elektronendichte und n_l die atomare Dichte. Damit lässt sich das Differentialgleichungssystem aus 2.13 und 2.14 numerisch lösen. Man erhält sowohl die Temperaturverteilung des Elektronensystems $T_e(r, t)$ als

auch die, für die Spurbildung entscheidende, Temperaturverteilung $T_l(r, t)$ des Gitters.

Das Thermal Spike Modell lässt sich auch auf Halbleiter und sogar auf Isolatoren anwenden. Nimmt man an, dass sich die heißen Elektronen in diesen Stoffklassen ähnlich verhalten wie in Metallen, dann kann man C_e , K_e und $A(r, t)$ auch hier abschätzen. Oft sind die benötigten Gitterparameter bekannt und das Differentialgleichungssys-

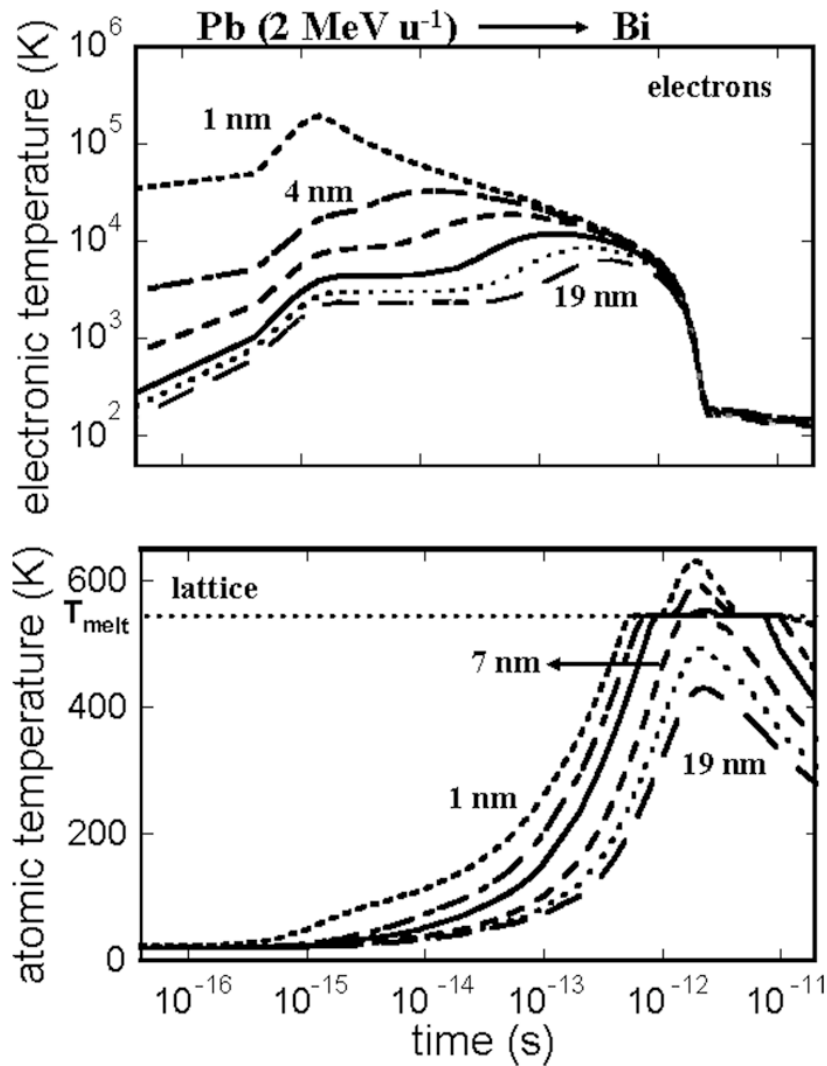


Abbildung 2.4: Verlauf der Elektronentemperatur (oben) und der Gittertemperatur (unten) für verschiedene Abstände von der Flugbahn des Ions nach dem Thermal-Spike-Modell. Grundlage sind Rechnungen zur Bestrahlung von Bismut bei 15 K mit Blei-Ionen einer Energie von $2 \frac{\text{MeV}}{\text{amu}}$, für [Duf99].

tem lässt sich ebenso wie für Metalle lösen. Der entscheidende Unterschied ist, dass man die Elektron–Phonon–Kopplungskonstante nicht so streng ableiten kann wie im Fall der Metalle. Sie ist für Halbleiter und Isolatoren nur bis auf einen freien Parameter λ , die mittlere Diffusionslänge der deponierten Energie im Elektronensystem, bekannt. Ein typischer Wert für C_e ist $C_e \approx 1 \text{ J}/(\text{cm}^3\text{K})$, ein typischer Wert für die thermische Diffusivität ist $D_e \approx 2 \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Zusammenhang zwischen g und λ lautet:

$$g = \frac{D_e C_e}{\lambda^2}. \quad (2.17)$$

Man kann λ als Fitparameter aus experimentellen Daten gewinnen, indem man den Radius amorpher Ionenspuren in einem Material als Funktion des elektronischen Energieverlustes systematisch misst. Toulemonde et al. [Tou96b] vermuten, dass der Wert von λ mit der Bandlücke des Tragetmaterials verknüpft ist. Je größer die Bandlücke E_g ist, desto kleiner sollte demnach λ sein.

Damit lässt sich das stark unterschiedliche Verhalten von Metallen und Isolatoren auch im Thermal Spike Modell erklären. Während in Metallen die Energie des Elektronensystems in der Umgebung der Ionenbahn über freie Elektronen sehr schnell abgeführt wird, kann dieser Mechanismus in Isolatoren nicht wirken, da es keine freien Elektronen außerhalb der angeregten Zone gibt. Statt dessen wird die Energie über die Anregung von Valenzelektronen ins Leitungsband abgegeben. Trifft dies zu, nimmt λ tatsächlich mit wachsender Bandlücke E_g ab. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Coulomb Explosion und Thermal Spike besteht in der Dauer der Prozesse. Während der Coulomb Explosion Mechanismus schon nach etwa 10^{-13} s abgeschlossen ist, beginnt die Temperatur des Gitters in der Ionenspur nach dem Thermal Spike Modell erst nach etwa 10^{-11} s wieder abzusinken.

Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf der Elektronentemperatur (oben) und der Gittertemperatur (unten), den man für verschiedene Abstände von der Flugbahn des Ions erhält. Grundlage für die Abbildungen sind Rechnungen zur Bestrahlung von Bismut bei 15 K mit Blei–Ionen einer Energie von $2 \frac{\text{MeV}}{\text{amu}}$, die von Dufour und Kollegen für die Daten in [Duf99] durchgeführt wurden. Neben den für das Thermal Spike Modell typischen Zeitskalen sieht man auch, dass die Gittertemperatur unterhalb eines Radius von 7 nm die Schmelztemperatur von Bismut kurzzeitig übersteigt.

Man kann das Thermal Spike Modell erweitern, um eine Abschätzung für die Radien

R_0 der amorphen Spuren und die Schwellen S_{et} der Spurbildung in Isolatoren zu erhalten. Diesen Weg geht Szenes mit einem semi-empirischen Modell [Sze96]. Dafür benutzt er zwei sehr plausible Annahmen.

1. Die Temperaturerhöhung des Gitters $\Delta T(r, t)$ sei gaußverteilt.

$$\Delta T(r, t) = \frac{\tilde{g}S_e}{\pi c a^2(T, t)} \exp\left(\frac{-r^2}{a^2(T, t)}\right) \quad (2.18)$$

Mit \tilde{g} ist der Teil des elektronischen Energieverlustes bezeichnet, der tatsächlich auf das Gitter übertragen wird. Es ist c die spezifische Wärme und $a^2(T, t)$ die doppelte Varianz der Gauß-Verteilung.

2. Der Spurradius R_0 entspreche dem maximalen Radius r_m , in dem die Schmelztemperatur T_m überschritten wird.

Sei zum Zeitpunkt $t = 0$: $T(0, 0) = T_{max}$ und die Breite der Gauß-Verteilung $a(0)$, erhält man unter Vernachlässigung der Schmelzwärme folgende Abschätzung der Spurradien (siehe [Sze02a] und [Sze02b]):

$$R_0^2 = a^2(0) \ln \frac{S_e}{S_{et}} \quad 2,7 \geq S_e/S_{et} \geq 1 \quad (2.19)$$

$$R_0^2 = \frac{a^2(0)}{2,7} \frac{S_e}{S_{et}} \quad S_e/S_{et} \geq 2,7 \quad (2.20)$$

Als Abschätzung für die Spurbildungsschwelle S_{et} erhält man:

$$S_{et} = \pi a^2(0) c T_0 / \tilde{g} \quad (2.21)$$

Nimmt man dieses Modell ernst, dann sind der Spurradius R_0 und die Spurbildungsschwelle S_{et} nur von der Schmelztemperatur T_m ($T_0 = T_m - T_{irr}$, wobei T_{irr} die Bestrahlungstemperatur ist) und der Wärmekapazität c des Targets abhängig. Als Wert für $a(0)$ lässt sich aus experimentellen Daten $a(0) \approx 4.5$ nm gewinnen. Dieser

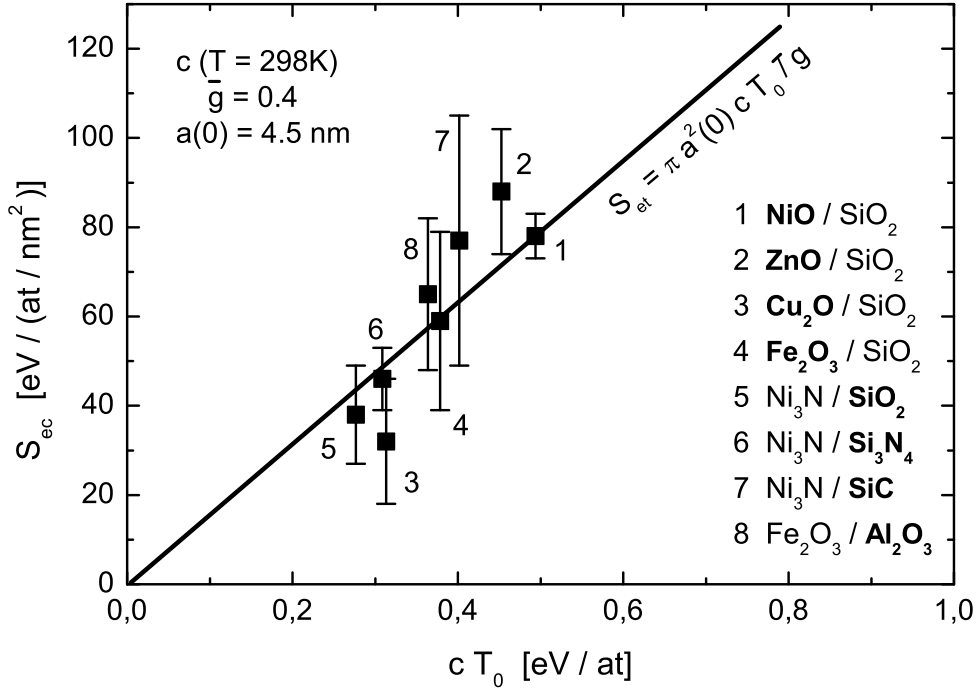


Abbildung 2.5: Experimentell bestimmte Schwellen der Grenzflächendurchmischung S_{ec} in Abhängigkeit des Produkts von Wärmekapazität c (bei $T = 25^\circ\text{C}$) und $T_0 = T_m - T_{irr}$, bezogen auf die vermeintlich schwellenbestimmende Schicht (fett gedruckt). Die Gerade entspricht der Vorhersage nach dem Modell von Szenes. Daten aus [Scha03].

Wert ist für die meisten Isolatoren konstant und hängt insbesondere nicht von der Ionengeschwindigkeit ab. Auch \tilde{g} lässt sich aus experimentellen Daten ableiten. Man erhält in Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit für Isolatoren Wert für \tilde{g} zwischen $0,17 < \tilde{g} < 0,5$ [Sze00a]. Dies konnte durch unsere Arbeitsgruppe bestätigt werden. Abbildung 2.5 zeigt die experimentell bestimmten 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 schwellenbestimmende Schicht (fett gedruckt), für zahlreiche in unserer Arbeitsgruppe untersuchte Systeme. Die Gerade entspricht der Vorhersage des Modells von Szenes für einen Wert von $\tilde{g} = 0,4$. Die Daten sind aus [Scha03] entnommen.

2.2.3 Spurmorphologie

Man darf sich den als Folge einer transient angeregten Ionenspur gebildeten defektfreien oder amorphen Bereich nicht zwingend als durchgehenden Zylinder vorstellen. Die tatsächliche Struktur kann stark vom Material und dem Energieverlust des verwendeten Ions abhängen. Generell liegt die Schwelle für das Einsetzen der Spurbildung

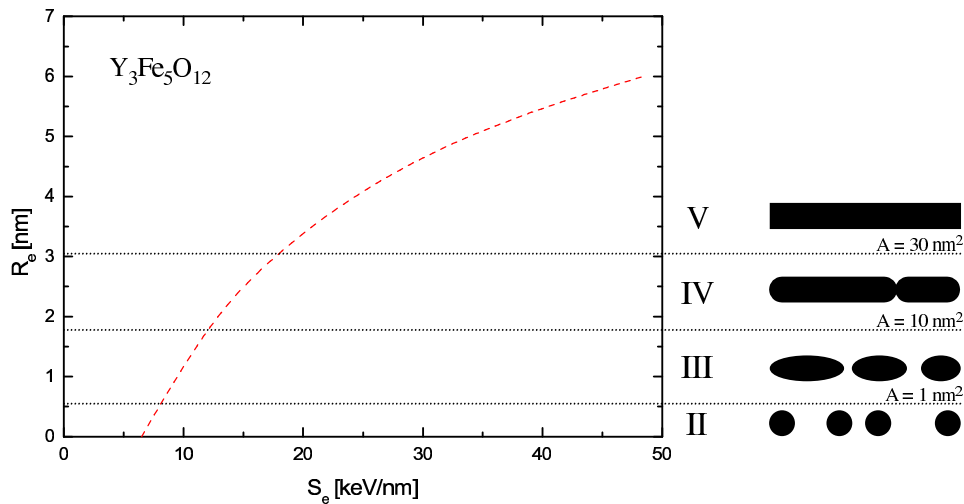


Abbildung 2.6: Spurbildungsmorphologie in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlustes nach [Mef93].

für Isolatoren deutlich niedriger als die für Metalle. Detailliert untersucht wurde die Defektbildung entlang der Ionenbahn in $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG). Dabei kamen verschiedene Analyseverfahren wie Transmissions Mössbauer Spektrometrie und Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM) [Stu91] sowie Rutherford Rückstreuungsspektrometrie in Channelinggeometrie [Mef93] zum Einsatz. Man geht auf Grund dieser Ergebnisse davon aus, dass sich bei kleinem S_e zunächst kugelförmige amorphe Gebiete entlang der Ionenbahn bilden, die mit steigendem S_e über Ellipsoide schließlich zu kontinuierlichen zylindrischen amorphen Spuren zusammenwachsen. Dass sich zunächst nur vereinzelte amorphe Bereiche bilden, liegt an Fluktuationen in der deponierten Energiedichte. So kann es zum Beispiel durch Änderungen im Ladungszustand des Ions zu Schwankungen im elektronischen Energieverlust kommen.

Abbildung 2.6 zeigt die schematische Darstellung der Spurmorphologie in Abhängigkeit vom elektronischen Energieverlust. Die Spurbildung setzt, wie es auch vom Thermal Spike Modell beschrieben wird, erst oberhalb einer Schwelle S_{et} ein, da man davon

ausgeht, dass Spuren nur in den Bereichen entstehen, in denen die Gittertemperatur die Schmelztemperatur T_m des Materials überstiegen hat. Die hohen Abkühlraten von $10^{13} - 10^{14}$ K/s führen dazu, dass das Material oft nicht mehr rekristallisieren kann. Die zurückbleibenden amorphen Spuren und ihre Struktur lassen sich durch (hochauflösende) TEM studieren [Bur90], [Stu97] und [Wes98].

2.3 Grenzflächendurchmischung

Neben Experimenten zur Spurbildung in Bulkmaterialien wurden in den letzten Jahren auch vermehrt Experimente an Doppelschichtsystemen durchgeführt. Mit diesen lassen sich Ionenstrahl induzierte Transportprozesse an Hand von Mischprozessen an der Grenzfläche der Schichtsysteme untersuchen. Wie bereits erwähnt, lassen sich nicht in allen Materialien amorphe Spuren finden, da Amorphisierung ein reversibler Prozess ist. Der Vorteil von Experimenten zur Grenzflächendurchmischung liegt nun darin, dass die Durchmischung irreversibel ist und sich deshalb trotz einer eventuellen Rekristallisation des Materials beobachten lässt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass

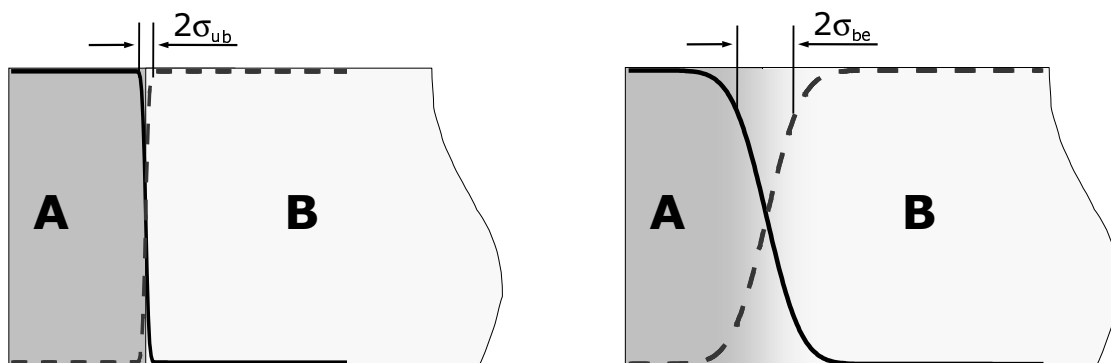


Abbildung 2.7: Schema eines Doppelschichtsystems mit unbestrahlter scharfer Grenzfläche links und bestrahlter diffuser Grenzfläche rechts. Das Konzentrationstiefenprofil lässt sich durch eine Gauß'sche Fehlerfunktion beschreiben, wobei σ_{ub} beziehungsweise σ_{be} die jeweilige Standardabweichung angibt.

bei Schichtsystemen chemische Effekte, die eine Grenzflächendurchmischung fördern oder hemmen, eine Rolle spielen können. Außerdem ist der elektronische Energieverlust in den unterschiedlichen Materialien eines Schichtsystems in der Regel nicht gleich groß.

Beobachten lässt sich die Grenzflächendurchmischung durch den Vergleich der Konzentrationstiefenprofile der verschiedenen Elemente in bestrahlten und unbestrahlten Proben. Abbildung 2.7 zeigt schematisch die Grenzflächen eines Doppelschichtsystems vor und nach der Bestrahlung für den Fall homogener Ionenstrahlinduzierter Grenzflächendurchmischung. Allerdings ist die Durchmischung der Grenzfläche nicht immer homogen. Zumindest für das System NiO auf Silizium konnte Dais (siehe [Dai04] und [Dai06]) eine inhomogene Durchmischung, beziehungsweise die Ausbildung einer rauhen Grenzfläche, nachweisen. Mathematisch beschreibt man die Konzentrationstiefenprofile der beobachteten Elemente durch eine Gauß'sche Fehlerfunktion [Cra76]:

$$C(z) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) \right] \quad (2.22)$$

Dabei bezeichnet C_0 die konstante Konzentration des Elements an der Oberfläche der Probe. Mit μ ist die Lage der Mitte der Grenzschicht bezeichnet und σ^2 ist die Varianz der Fehlerfunktion (siehe auch Abbildung 2.7). Die Differenz der Varianzen von bestrahlten und unbestrahlten Proben $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$ ist ein Maß für die Grenzflächendurchmischung. Damit lässt sich eine Mischrate definieren:

$$k = \frac{d\sigma^2}{d\Phi} \quad (2.23)$$

Mit Φ ist die Ionenfluenz bezeichnet. Diese gibt die Anzahl der Ionen pro Flächeneinheit an. Der Verwendung von σ^2 als Standardgröße liegt die Annahme eines Diffusionsprozesses zu Grunde. Schattat bestätigt in ihrer Arbeit [Scha03] für verschiedene Materialsysteme den in Gleichung 2.23 beschriebenen Zusammenhang zwischen Grenzflächenverbreiterung $\Delta\sigma^2$ und Ionenfluenz Φ . Liegt der Änderung des Konzentrationstiefenprofils tatsächlich ein Diffusionsprozess zu Grunde, kann man die Varianz des Profils durch entsprechende Größen beschreiben. Ist D die effektive Diffusionskonstante und t die effektive Diffusionszeit, so gilt:

$$\Delta\sigma^2 = 2Dt \quad (2.24)$$

Die Diffusionszeit t lässt sich durch die Dauer der Anregung des Gitters abschätzen. Aus dem Thermal Spike Modell erhält man für diese Zeit typischerweise einige 10 ps.

Entsprechend kann man D als Mittelwert der orts- und zeitabhängigen Diffusionskonstanten $D(r, t)$ abschätzen, indem man über die Querschnittsfläche der angeregten Spur im Gitter mittelt. Geht man davon aus, dass der Beitrag jedes einzelnen Ions zur Grenzflächendurchmischung gleich groß ist, so entspricht die Mischrate k genau der Grenzflächendurchmischung durch ein einzelnes Ion. Setzt man die Querschnittsfläche der Ionenspur, die zum Effekt beiträgt mit πr^2 an, so erhält man für einen Diffusionsprozess aus Gleichung 2.24 folgenden Zusammenhang:

$$k/(\pi r^2) = 2Dt \quad (2.25)$$

Kennt man die Querschnittsfläche πr^2 und die Diffusionszeit t hinreichend genau, kann man aus dieser Formel eine mittlere Diffusionskonstante für den Mischprozess abschätzen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Radien der Spur vom Material abhängen und in einem Doppelschichtsystem die Werte in den jeweiligen Materialien stark voneinander abweichen können.

Die in diesem Kapitel angesprochenen Formeln sind unabhängig von der Art der Energiedeposition des Ions gültig, solange es sich um einen „Random Walk“-Diffusionsprozess handelt. Bisher gibt es nur wenige Versuche, die Grenzflächendurchmischung im Bereich des elektronischen Energieverlusts theoretisch vorherzusagen. Allerdings hat Szenes [Sze02c] ein Modell für den Bereich des elektronischen Energieverlustes entwickelt, das auf Gleichung 2.25 aufbaut. Er verwendet statt eines festen Ionenspurradius r die zeitliche Entwicklung des Spurradius:

$$k = 2D\pi \int_0^t r^2(\tilde{t}) d\tilde{t} \quad (2.26)$$

Der Spurradius ist dabei nach dem Szenes-Modell (siehe Gleichungen 2.19 und 2.21) gegeben durch:

$$r^2(t) = a^2(t) \ln \left[\frac{\tilde{g} S_e}{\pi c T_0 a^2(t)} \right] \quad (2.27)$$

Wie schon früher verwendet, ist \tilde{g} der Bruchteil des elektronischen Energieverlusts, der auf das Gitter übertragen wird. Mit c ist die spezifische Wärme und mit T_0 , wie

in Abschnitt 2.2.2, die Differenz zwischen Schmelztemperatur und Bestrahlungstemperatur bezeichnet. Dabei ist

$$a^2(t) = a^2(0) + 4D_T t \quad (2.28)$$

proportional zur Varianz der Temperaturverteilung im Spike zum Zeitpunkt t . D_T ist die thermische Diffusivität im Material. Durch Einsetzen der Spurbildungsschwelle aus Gleichung 2.21 erhält man dann aus dem Modell von Szenes die folgende Abschätzung der Mischrate:

$$k = \pi a^4(0) \frac{D}{8D_T} \left[\left(\frac{S_e}{S_{et}} \right)^2 - \ln \left(\frac{S_e}{S_{et}} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.29)$$

Da man davon ausgehen kann, dass das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung eines Doppelschichtsystems von dem Material bestimmt wird, dessen Spurbildungsschwelle höher ist, setzt man für die Berechnung der Mischrate meist die Parameter dieser Schicht ein. Oft ist die benötigte Diffusionskonstante D im relevanten Temperaturbereich nicht oder nur ungenau bekannt. Ähnliches gilt für die thermische Diffusivität, für die es ebenso nur grobe Abschätzungen [Sze02] gibt. In Anbetracht dieser Umstände ist die theoretische Vorhersage der Mischrate mit Gleichung 2.29 in der Regel nicht möglich. Man kann aus dieser Gleichung jedoch einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Mischrate k und dem elektronischen Energieverlust S_e gewinnen, der sich experimentell überprüfen lässt.

Den einfachsten Zusammenhang zwischen Mischrate und Energieverlust kann man in Anlehnung an das aus der Niederenergie Ionenbestrahlung stammende Global Thermal Spike Modell nach Vineyard [Vin76] und Johnson et al. [Joh85] gewinnen. Diesem Modell liegt die Annahme zu Grunde, dass die Grenzflächendurchmischung in einem kurzzeitig aufgeschmolzenen zylindrischen Bereich um die Flugbahn des Ions stattfindet. Diese Annahme wird durch Hochenergie-Ionenbestrahlung sogar besser erfüllt, als von Bestrahlungen im Bereich des nuklearen Energieverlustes. Nach diesem Modell sollte die Mischrate k mit dem Quadrat der deponierten Energie skalieren. Berücksichtigt man noch, dass die Grenzflächendurchmischung durch hochenergetische Ionenbestrahlung erst oberhalb einer vom Materialsystem abhängigen Schwelle S_{ec} einsetzt, so erhält man folgende Formel:

$$k^{\frac{1}{2}} = \eta(S_e - S_{ec}) \quad (2.30)$$

Wenn man $k^{\frac{1}{2}}$ als Funktion von S_e aufträgt, dann lässt sich die Steigung η dieser Geraden als Mischeffizienz interpretieren. Der Schnittpunkt mit der X-Achse entspricht dann der Schwelle für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung S_{ec} .

2.4 Anisotrope plastische Deformation

Ionenstrahlen können im Bereich des elektronischen Energieverlustes die Form und die Oberflächenstruktur von Proben verändern. Oberflächen können geglättet werden, es können sich komplexe Strukturen bilden oder die Probe verformt sich als Ganzes. Die erste Beobachtung einer plastischen Deformation von amorphen Materialien unter Hochenergie-Ionenbestrahlung gelang S. Klaumünzer [Kla83] bereits 1983. Dabei wurden dünne Proben (ca. $9\mu\text{m}$) aus einem metallischen Glas ($Pd_{80}Si_{20}$) bei niedrigen Temperaturen mit unterschiedlichen hochenergetischen Ionen bestrahlt. Die Probendicke war dabei geringer als die Ionenreichweite, die Proben wurden also durchstrahlt. In den Experimenten wurde insbesondere bei Temperaturen zwischen 50–150 K eine Ausdehnung der metallischen Gläser senkrecht zur Strahlrichtung und ein Schrumpfen der Proben in Strahlrichtung von bis zu 70% [Hou90] bei gleichzeitiger Volumenerhaltung beobachtet.

2.4.1 Hammering-Effekt

Da sich die Probe unter Ionenbestrahlung genau so verhält, als ob sie in Strahlrichtung von einem Hammer getroffen würde, wird diese Art der Deformation als *Hammering-Effekt* bezeichnet. Dieser Effekt ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Trifft der Ionenstrahl senkrecht auf die Probe, in unserem Beispiel entlang der Z-Achse des Koordinatensystems, so dehnt sie sich in der X-Y-Ebene von x auf $x + dx$ und von y auf $y + dy$ aus. Da das Volumen erhalten bleibt, schrumpft die Probe gleichzeitig in Z-Richtung von z auf $z - dz$. Erklärbar ist dieses Verhalten sehr anschaulich mit dem *Trinkaus-Modell*.

des Targetmaterials ist, dehnt sich das Material in der Ionenspur elastisch aus, wobei das die heiße Spur umgebende kalte Material diese Bewegung eindämmt. Es bilden sich deshalb in alle Richtungen Druckspannungen aus. Reicht die deponierte Energie aus, um die Temperatur in der Nähe der Ionenbahn über den Schmelzpunkt T_m zu heben, können die erzeugten Gitterspannungen in der geschmolzenen Ionenspur über eine viskose Deformation relaxieren. Im Gegensatz dazu bleibt der unaufgeschmolzene Bereich verspannt. Dieser Teil der Spannungen kann nur am Rand der Probe oder durch den Einschlag eines weiteren Ions in diesem Bereich relaxieren. Die Ionenspur kühlt extrem schnell ($10^{-12} - 10^{-11}$ s) ab und verfestigt sich wieder. Dadurch verringert sich das Volumen des Materials in der Spur, was eine Kontraktion der Probe in Z -Richtung zur Folge hat. Wiederholt sich dieser Prozess durch vielfachen Ioneneinschlag, so summieren sich die mikroskopischen Deformationen der einzelnen Einschläge zum makroskopisch beobachtbaren Hammering-Effekt.

Wenden wir uns jetzt der mathematischen Beschreibung dieses Modells zu. Für die Ionenspur gilt während des Erstarrens: $\frac{dL}{L} = \text{const}$. Die verbleibenden Spannungen, welche durch den doppelten Phasenübergang in der Ionenspur entstehen, lassen sich nach Trinkaus [Tri95a] wie folgt beschreiben:

$$\sigma_{\perp} = -0,58 \frac{E}{1-\nu} \alpha T_0 \quad (2.31)$$

Wobei E den Elastizitätsmodul, ν die Poissonzahl, und α den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient bezeichnet. Mit T_0 ist die Differenz zwischen Schmelztemperatur und Bestrahlungstemperatur bezeichnet. Für die Quantifizierung der Deformation wird üblicherweise die ionenstrahlinduzierte Deformationsrate A verwendet. Diese gibt die lineare Ausdehnung des Materials in Abhängigkeit von der Fluenz an [Kla91]. Die Deformation, die der Ionenstrahl im Material erzeugt, wird durch den Verzerrungstensor $\underline{\underline{\epsilon}}$ beschrieben. Dabei geht man von Volumenerhaltung aus, weshalb die Spur des Verzerrungstensors Null ergeben muss [Budo90].

$$\underline{\underline{\epsilon}} = A \Phi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Hier bezeichnet $\underline{\underline{\epsilon}}$ den Verzerrungstensor, A die ionenstrahlinduzierte Deformations-

rate und Φ die Bestrahlungsfluenz. Man kann dieses Modell auch noch für Schichten erweitern die dicker sind als die Reichweite der Ionen im Material. In diesem Fall treten zusätzliche mechanische Spannungen auf. Die vollständige Beschreibung der Deformation beinhaltet dann nicht nur die plastische Deformation, sondern auch noch elastische Anteile sowie Anteile des ionenstrahlinduzierten viskosen Fließens. Die zugehörigen Verzerrungstensoren sind durch folgende Gleichungen (siehe [Kla97] und [Kla00a]) bestimmt:

$$\underline{\underline{\epsilon}}_{plast} = \underline{\underline{A}} \Phi \quad (2.33)$$

$$\underline{\underline{\epsilon}}_{elast} = \frac{1}{2G} \left(\underline{\underline{\sigma}} - \frac{\nu}{1+\nu} Sp(\underline{\underline{\sigma}}) \right) \quad (2.34)$$

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_{flies} = \underline{\underline{k}} \dot{\Phi} \left(\underline{\underline{\sigma}} - \frac{1}{3} Sp(\underline{\underline{\sigma}}) \right) \quad (2.35)$$

Dabei bezeichnet $\underline{\underline{A}}$ den Tensor der ionenstrahlinduzierten Deformationsrate, $\underline{\underline{\sigma}}$ den Spannungstensor, G das Schubmodul, $Sp(\sigma)$ die Spur des Spannungstensors, $\dot{\Phi}$ den Ionenfluss und ν die Poissonzahl. Des Weiteren ist $\underline{\underline{k}}$ ein symmetrischer Tensor der das effektive Fließvermögen des Materials beschreibt. Mit Gleichung 2.33 lässt sich der Hammering-Effekt für die plastische Deformation beschreiben. Gleichung 2.34 beschreibt das Hooksche Gesetz für die elastischen Verformungen und Gleichung 2.35 das Newtonsche Fließgesetz [Kla01]. Will man die vollständige ionenstrahlinduzierte Materialmodifikation beschreiben, so muss man dafür diese drei Gleichungen zusammenfügen:

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} = \underline{\underline{A}} \dot{\Phi} + \frac{1}{2G} \frac{d}{dt} \left(\underline{\underline{\sigma}} - \frac{\nu}{1+\nu} Sp(\underline{\underline{\sigma}}) \right) + \underline{\underline{k}} \dot{\Phi} \left(\underline{\underline{\sigma}} - \frac{1}{3} Sp(\underline{\underline{\sigma}}) \right) \quad (2.36)$$

Etwas übersichtlicher stellt sich dies dar, wenn man die stationären Lösungen der ionenstrahlinduzierten Spannungen berechnet:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{\perp} = -\frac{3A}{k} \quad (2.37)$$

Dabei sind σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} die Diagonalelemente des Spannungstensors. Die Spannungen in Z-Richtung relaxieren wie im Trinkhaus Modell beschrieben an der Oberfläche, das heißt $\sigma_{zz} = 0$. Aus Gründen der Symmetrienerhaltung verschwinden alle Dehnungs- und Spannungskomponenten bis auf die Druckspannungen in X- und Y-Richtung.

2.5 SHI induzierte Kompaktierung poröser Stoffe

Bestrahlt man ein poröses Material mit schnellen Schwerionen, so kann dies zur Kompaktierung des Materials führen. Dies lässt am Trinkhaus-Modell aus Abschnitt 2.4.1.1 veranschaulichen. Liegt der Porenradius im Material unter dem Radius der erzeugten Ionenspur, so kann der durch das Schmelzen in der Spur aufgebaute Druck relaxieren, indem die Poren mit Material gefüllt werden. Dies geschieht nicht in einem einzigen Schritt, sondern eine Pore muss sich mehrfach in einer heißen Ionenspur befinden, bis sie vollständig gefüllt ist. Ein solches Verhalten hat Klaumünzer in [Kla00b] und [Kla02] für poröses Vycor® Glas beschrieben. In diesen Veröffentlichungen entwickelt er aus dem Thermal Spike Modell und dem Trinkhaus-Modell eine theoretische Beschreibung der Kompaktierung. Geht man davon aus, dass auch während der durch senkrechte Bestrahlung induzierten Kompaktierung ebene Schichten eben bleiben, so gilt für die Position einer Schicht:

$$\zeta(t) = \zeta_0 + \int_0^t v(\zeta(t')) dt' = \zeta_0 + \int_0^t v(\zeta_0, t') dt' \quad (2.38)$$

Die Geschwindigkeit der Schicht kann man nach [Kla00b] schreiben als:

$$\frac{\delta v}{\delta \zeta} = -\frac{1, 16\alpha(1 + \nu)IS'_e(\zeta(t))}{eC\rho(\zeta(t))} = BS'_e(\zeta_0) \quad (2.39)$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient, ν die Poissonzahl, I der Ionenstrom und e die Eulersche Zahl ist. C ist die spezifische Wärme des Targetmaterials und ρ die anfängliche Dichte des porösen Materials. S'_e ist der Teil des elektronischen Energieverlustes, der zum Aufheizen der Ionenspur beiträgt, also $g \cdot S_e$ wobei g die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante ist. Die Formel 2.39 gilt nur, solange der Druckausgleich noch durch das Füllen von Poren erfolgen kann. Dieser Forderung kann man dadurch Rechnung tragen, dass man diese Formel nur auf den kompaktierbaren Anteil einer

dünnen Schicht anwendet. Kombiniert man Gleichung 2.38 und 2.39 so erhält man den Lösungsansatz:

$$v(\zeta_0, t) = \int_0^{\zeta_0} BS'_e \cdot \exp(BS'_e t) dz \quad (2.40)$$

Setzt man dies in Gleichung 2.38 ein, so kann man schreiben:

$$\zeta(t) = \zeta_0 + \int_0^t \int_0^{\zeta_0} BS'_e \cdot \exp(BS'_e t) dz dt' \quad (2.41)$$

Das Ausführen der Integrationen und die Wahl geeigneter Integrationskonstanten ergibt:

$$\zeta(t) = \zeta_0 + \zeta_0 \cdot \exp(BS'_e t) + D_{dens} - D_{por} \quad (2.42)$$

Dabei soll D_{dens} die Dicke der vollständig kompaktierten Schicht bedeuten und D_{por} den Anteil der Poren an der anfänglichen geometrischen Schichtdicke. Dafür gelte:

$$D_{por} = -D_{dens} + \frac{\rho_s}{\rho_v} \cdot D_{dens} \quad (2.43)$$

Es bezeichnet ρ_s die Dichte des Bulkmaterials und ρ_v die anfängliche Dichte der porösen Schicht. Identifiziert man jetzt $\zeta(t)$ mit der Geometrischen Schichtdicke $D_{geo}(t)$ und ζ_0 mit D_{por} , so erhält man für die geometrische Schichtdicke folgende Gesetzmäßigkeit:

$$D_{geo}(t) = D_{dens} + D_{por} \cdot \exp(BS'_e t) \quad (2.44)$$

Um sich der Wirklichkeit weiter anzunähern, müsste man die Porenverteilung und die Porengrößenverteilung in dieser Formel berücksichtigen. Da diese für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten nicht bekannt sind, soll diese idealisierende und vereinfachende Beschreibung genügen.

2.6 Sputtern durch elektronischen Energieverlust

Verlassen Atome oder Moleküle als Folge eines Ioneneinschlags die Oberfläche des Targets, so bezeichnet man dies als *Sputtern*. Dabei unterscheidet man zwischen dem durch nuklearen Energieverlust verursachten Sputtern und dem durch elektronischen Energieverlust verursachten Sputtern. Die Sputterausbeute, das heißt die Anzahl der pro Ioneneinschlag abgesputterten Teilchen, skaliert im Falle des nuklearen Sputterns meist linear mit dem Energieübertrag auf das Target.

Die Sputterausbeute des durch elektronischen Energieverlust verursachten Sputterns ist deutlich höher, als die für das Sputtern durch nuklearen Energieverlust. Für diese Arbeit ist deshalb nur das Sputtern durch elektronischen Energieverlust relevant. Um das durch elektronischen Energieverlust verursachte Sputtern zu erklären, wurde eine Vielzahl von Modellen vorgeschlagen, deren detaillierte Vorstellung den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen würde. Deshalb gebe ich im Folgenden nur einen kurzen Einblick in die Effekte und Vorstellungen auf denen die gängigsten Modelle basieren:

Spike und *Gas Flow* Modelle: Diese Modelle gehen davon aus, dass die hohe Energiedichte in der Ionenspur zum Verdampfen, beziehungsweise Sublimieren von Atomen oder Molekülen von der Probenoberfläche im Bereich der heißen Ionenspur führt. Exemplarisch sei auf [Sig81] und [Urb87] verwiesen.

Pressure Pulse Modelle: Diese Modelle gehen davon aus, dass sich in der Ionenspur ein hoher Druck aufbaut, der Material in der Zone hoher Energiedichte radial nach außen treibt. Teilchen in der Ionenspur, auf die ein Impuls übertragen wird, der groß genug ist um die Oberflächenbarriere zu überwinden, verlassen die Probe (siehe exemplarisch [Joh89]).

Shock Wave Modelle: Bei diesem Mechanismus geht man davon aus, dass sich eine von der Spur ausgehende Schockwelle durch die Probe bewegt. Diese Welle kann sich an der Probenoberfläche entladen und dabei Material aus der Probe herausschleudern. Im Gegensatz zu den Pressure-Pulse Modellen ist dieser Effekt nicht auf die Ionenspur begrenzt, sondern wird durch diese ausgelöst. Ein Vertreter dieses Modells ist Bitensky [Bit87].

Mit den Methoden dieser Arbeit war nur elektronisches Sputtern in den Fluoridschichten beobachtbar. Dabei habe ich nicht direkt die abgesputterten Teilchen gemessen, sondern die durch das Sputtern bedingte Abnahme der Schichtdicke. Dies war möglich, da die untersuchten Fluoridschichten eine extrem hohe Sputterausbeute besitzen. Diese, auch von anderen ionischen Kristallen bekannte hohe Sputterausbeute, entzieht sich der theoretischen Beschreibung mit den meisten Modellen. Am besten lässt sich das Verhalten durch eine Erweiterung des Thermal Spike Modells (siehe Abschnitt 2.2.2) reproduzieren. Dieses wurde zwar nicht entwickelt um Sputterausbeuten zu berechnen, doch wenn man elektronisches Sputtern als Verdampfen von Teilchen von der Probenoberfläche auffasst, sollte man diesen Effekt mit den gleichen Größen beschreiben können, wie sie das Thermal Spike Modell für die Spurbildung verwendet. Grundlage für die Berechnung der Sputterausbeute ist die Gittertemperatur in der Ionenspur, wie sie sich mit den Gleichungen 2.13 und 2.14 aus dem Thermal Spike Modell gewinnen lässt. Nimmt man eine Maxwell-Boltzmann Gleichung um die thermische Verteilung der Targetatome zu beschreiben, so erhält man für die Verdampfungsrate ξ in Anlehnung an Mieskes [Mie03] folgende Formel:

$$\xi[T_l(r, t)] = N_{at} \sqrt{\frac{k_B T_l(r, t)}{2\pi M}} \cdot \exp \frac{-U_s}{k_B T_l(r, t)} \quad (2.45)$$

Dabei bezeichnet N_{at} die Anzahl der Atome pro cm^3 , $k_B T_l(r, t)$ ist die Energie eines Gitteratoms der Masse M und U_s die Oberflächenbindungsenergie. Integriert man diese Gleichung über Raum und Zeit, so erhält man die Sputterausbeute Y_{TS} . Voraussetzung ist, dass die Gittertemperatur T_l als Funktion von Raum und Zeit ($T_l(r, t)$) bekannt ist. Eine Möglichkeit diese Funktion zu gewinnen bieten entsprechende Rechnungen mit dem Thermal Spike Modell (siehe Gleichungssystem 2.13 und 2.14). Um die Sputterausbeuten von Halogenidverbindungen reproduzieren zu können, muss man die Annahme machen, dass die Oberflächenbindungsenergie U_s deutlich kleiner ist, als man es typischer Weise erwarten würde [Tou02].

3 Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Alle Proben wurden in der Beschichtungsanlage der Arbeitsgruppe nukleare Festkörperphysik des Instituts für Strahlenphysik der Universität Stuttgart hergestellt.



Abbildung 3.1: Beschichtungsanlage der Arbeitsgruppe

Diese, in Abbildung 3.1 gezeigte Anlage der Firma TECTRA, besitzt innerhalb eines Rezipienten neben einem thermischen Schiffchenverdampfer auch ein Magnetron und einen Elektronenstrahlverdampfer. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage, insbesondere des Magnetrons, findet sich in [Ren02]. Als Methode zur Herstellung der für die Experimente benötigten Dünnschichtsysteme wurde für alle Materialien thermisches Verdampfen gewählt.

3.1.1 Thermisches Verdampfen

Thermisches Verdampfen eignet sich als Schichtherstellungsverfahren für reine Materialien mit nicht zu hohem Schmelzpunkt sowie für Verbindungen die stöchiometrisch verdampfen. Das zu verdampfende Material wird in Form von Pulver oder Granulat

in die Vertiefung eines Schiffchens aus Wolfram oder Molybdän gegeben. Geheizt wird das Schiffchen durch einen starken Strom, der über dicke, wassergekühlte Kupferkontakte durch das Schiffchen fließt. Bei der eingesetzten Anlage kann die Stromstärke über ein Potentiometer stufenlos von 0 bis 250 Ampere geregelt werden. Die auf Grund des ohm'schen Widerstandes erzeugte Heizleistung liegt zwischen 0 und 500 Watt. Im Falle von Bismuth wird das im Schiffchen befindliche Metall bei ausreichender Temperatur aufgeschmolzen und verdampft, während die Fluoridverbindungen sublimieren. In beiden Fällen bildet das verdampfte Material eine Aufdampfkeule (vgl. Abb. 3.2), die ein ungleichmäßiges Wachstum der Schicht auf dem Substrat verursacht.

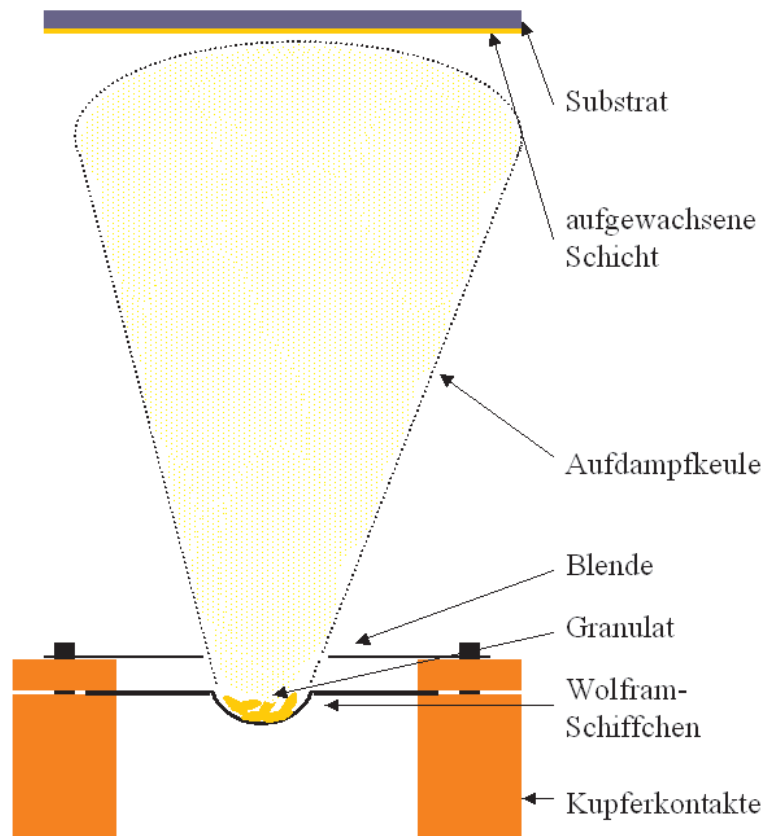


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des verwendeten thermischen Verdampfers

sacht. Dieser Effekt lässt sich vermindern, indem man den Abstand zwischen Verdampferschiffchen und Substrat entsprechend groß wählt. Um die Wachstumsrate nicht zu stark zu reduzieren, muss man darauf achten, dass der Abstand Schiffchen-Substrat kleiner als die mittlere freie Weglänge im Restgas ist, da sonst die Aufdampfkeule durch Stöße verbreitert wird.

Während der Schichtherstellung befindet sich bei der verwendeten Anlage das Substrat in einem Abstand von 10,5 cm direkt oberhalb des Verdampferschiffchens. Eine homogene Schichtdicke (Schwankung der Schichtdicke über die Fläche kleiner als 5%) lässt sich auf einer Fläche von ungefähr 10 cm² erzielen. Es war daher möglich bis zu zehn Proben gleichzeitig herzustellen.

Die Kontrolle der Wachstumsgeschwindigkeit und der aufgedampften Schichtdicken erfolgte mit einer Schwingquarzwaage, die sich in der Mitte der Kammer auf Höhe des Substrates befindet. Das Material, das sich während des Schichtwachstums am Quarz niederschlägt, erhöht dessen Masse. Dadurch kommt es zur Verschiebung der Resonanzfrequenz des Quarzes proportional zur Massenzunahme. Aus der Dichte des verdampften Materials, der Fläche des Schwingquarzes und der gemessenen Frequenzverschiebung lässt sich die nominelle Schichtdicke ermitteln. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die laterale Position des Messkopfes der Schwingquarzwaage 8 cm von der Mitte des Substrates entfernt liegt. Deshalb ist es erforderlich, diesen geometrischen Unterschied durch materialabhängige Tooling-Faktoren zu korrigieren.

Für Bismuth liess sich die Methode des thermischen Verdampfens problemlos anwenden. Etwas schwieriger gestaltete sich die Herstellung der verschiedenen Fluoridschichten. Auf die Besonderheiten des Schichtwachstums dieser Materialien wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

3.1.2 Schichtwachstum bei Fluoriden

Das Wachstum der in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten BaF₂- und CaF₂-Schichten, aber auch von MgF₂, LiF und anderen Halogenidverbindungen, hängt von zahlreichen Parametern ab. Für die Struktur und Dichte der Schichten spielen das Substrat [Ish82], die Substrattemperatur [Asa83] und [Ish82], die Wachstumsrate [Hes95] und die Schichtdicke [Hea57] eine Rolle. So kann, zum Beispiel, die Dichte dünner CaF₂-Schichten, je nach Wachstumsbedingungen, zwischen 57% und 100% der Nominaldichte betragen [Pul79].

Um die Wachstumsrate konstant zu halten, musste während des Wachstumsprozesses die Heizleistung immer wieder leicht nachgeregelt werden, da das Pulver im Schiffchen nach und nach gesintert wurde, was die Sublimationsrate im Vergleich zum losen Pulver reduzierte. Es gelang für die Mischexperimente dichte und glatte Filme von CaF₂ und BaF₂ sowohl auf Silizium (100) als auch auf amorphem SiO₂ herzustellen, indem ein heizbarer Probenhalter verwendet wurde. Durch diesen war es möglich, das

Substrat während des Schichtwachstums konstant auf einer Temperatur von 650°C zu halten. Diese Temperatur liegt für die verwendeten Substrate, Wachstumsraten und

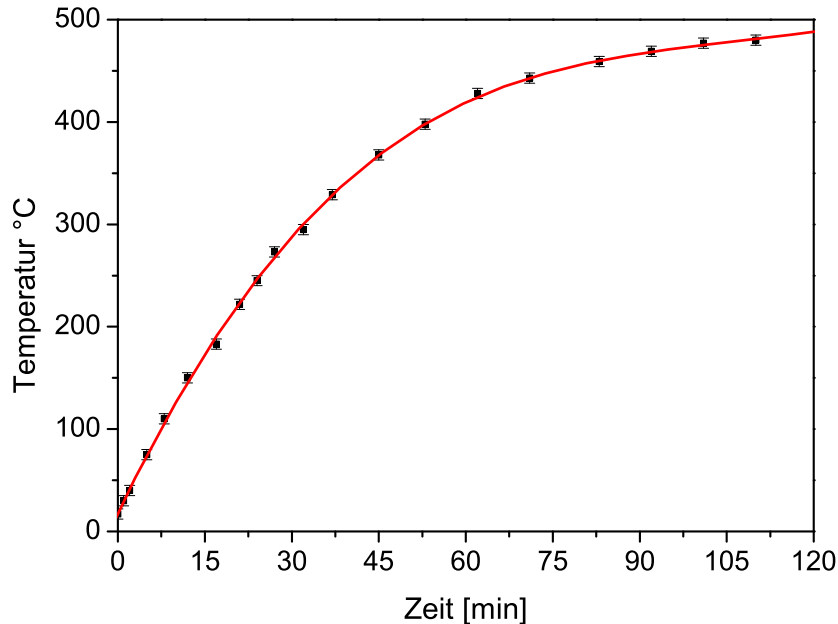


Abbildung 3.3: Messkurve für die Temperatur des Probenhalters während der Herstellung einer 300 nm dicken CaF_2 Schicht

Schichtmaterialien im Bereich für ein ideales, das heißt dichtes, glattes und relativ monokristallines Wachstum der Schicht (siehe [Ish82], [Asa83] und [Hes95]).

Problematischer gestaltete sich die Produktion der porösen Schichten. Zwar wurden auch hier alle für das Schichtwachstum relevanten Parameter so gut wie möglich kontrolliert, dieser Kontrolle entzog sich aber die Substrattemperatur. Damit eine poröse Schicht aufwachsen kann, muss die Temperatur des Substrates klein sein. Der Probenhalter der Beschichtungsanlage kann aber nicht gekühlt werden. Insbesondere im Falle von dicken CaF_2 -Schichten, heizte sich der Probenhalter durch die vom Verdampferschiffchen abgestrahlte Wärme nicht unerheblich auf. Die Temperatur des Probenhalters während der Herstellung einer 300 nm dicken CaF_2 -Schicht ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Zwar erreicht der Probenhalter nie die für ideale Schichten verwendeten 650°C , doch bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen ändert sich die Struktur und Dichte der Schicht, sodass sich bei den porösen Schichten wohl nie eine homogene Porosität bildet, sondern immer ein kontinuierlicher Übergang zwischen verschiedenen Porenstrukturen.

3.2 Bestrahlung der Proben

Die Bestrahlungen wurden am Ionen-Strahl-Labor (ISL) des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin durchgeführt. Dieses Beschleunigerlabor bot die benötigten hohen Strahlströme (bis zu 140 nA für den 350 MeV Gold-Strahl) ebenso wie ein breites Angebot an Ionen und Energien. Als Hauptbeschleuniger für die Hochenergiebestrahlungen

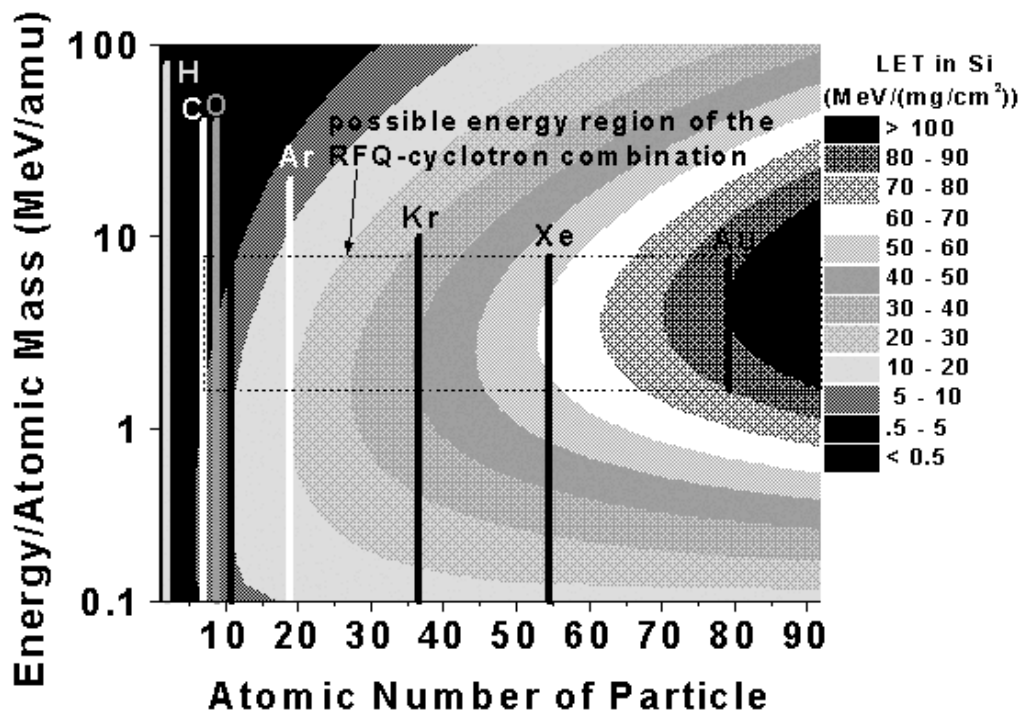


Abbildung 3.4: Überblick der am ISL möglichen Ion-Energie-Kombinationen mit dem zugehörigen elektronischen Energieverlust in Silizium. Quelle: Hahn-Meitner-Institut.

wurde dort ein Zyklotron als Energievervielfacher (Multiplikator von 17) eingesetzt. Als Injektor für das Zyklotron kam je nach Ionensorte ein 5,5 MV Van-de-Graff-Beschleuniger oder ein Radiofrequenz-Quadrupol-Beschleuniger (RFQ) zum Einsatz. Beide Vorbeschleuniger waren mit einer ECR-Ionenquelle für hohe Ladungszustände ausgestattet. Abbildung 3.4 zeigt einen Überblick der am ISL möglichen Ion-Energie-Kombinationen sowie den zugehörigen elektronischen Energieverlust in Silizium. In dieser Arbeit kamen die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Ionen mit den dort genannten Ladungszuständen und Energien zum Einsatz.

Element	Ladung	Energie [MeV]
^{40}Ar	6+	110
^{86}Kr	10+	140
^{129}Xe	15+	230
^{197}Au	26+	350
^{197}Au	30+	600

Tabelle 3.1: Ladungszustand und Energie der verwendeten Ionenstrahlen

Für die Bestrahlung wurden die schon vor der Beschichtung auf eine Größe von 7 mm x 12 mm gebrochenen Proben, mit Leitsilber, in Vierergruppen auf kupferne Probenhalter aufgeklebt (siehe Abbildung 3.5). Diese Anordnung der Proben spart nicht nur Strahlzeit, sondern ermöglicht es auch, die Wirkung der gleichen Ionenfluenz auf unterschiedliche Proben direkt zu vergleichen. Die vom Strahl getroffene Fläche pro Strahlfleck betrug 10 mm x 10 mm, sodass jede Probe einer Vierergruppe einen ca. 5 mm x 5 mm großen bestrahlten Bereich aufwies, während der benachbarte Bereich der Probe unbehandelt blieb. Diese Art des Probenaufbaus bietet den Vorteil, dass zu jedem bestrahlten Bereich bei der anschließenden Analyse ein unbestrahlter Referenzbereich auf der gleichen Probe zur Verfügung steht, der schon während der Präparation nur wenige Millimeter vom später bestrahlten Bereich entfernt lag.

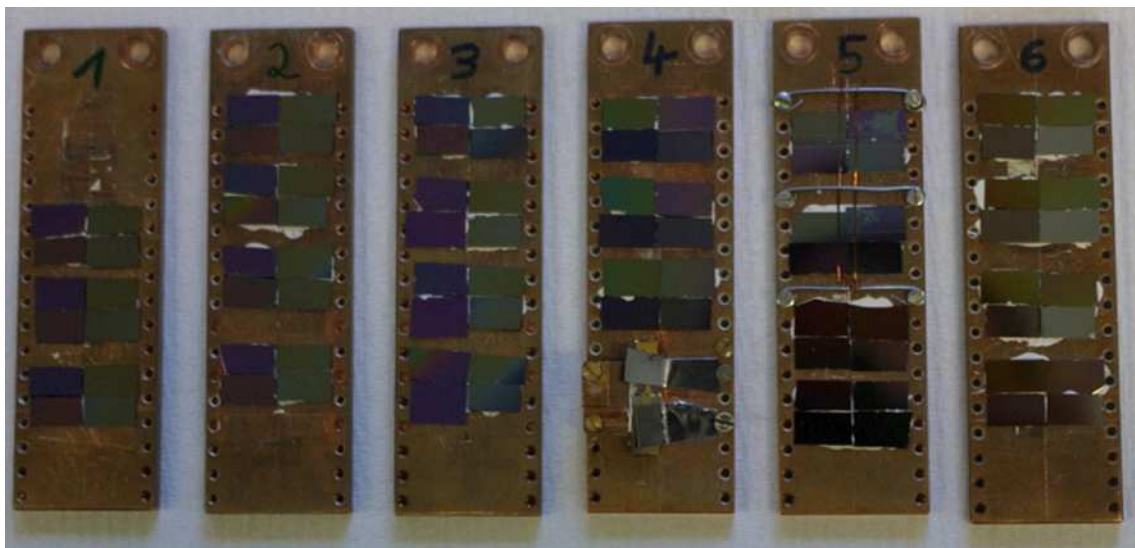


Abbildung 3.5: Vollständig bestückte Probenhalter für eine Strahlzeit

So können die Auswertung erschwerende Einflüsse, wie zum Beispiel Schichtdickenschwankungen aus dem Aufdampfprozess oder unterschiedliche Eichungen diverser Analyseverfahren, reduziert werden.

Die Bestrahlungskammer am ISL verfügt über eine drehbare und höhenverstellbare Vorrichtung, die gleichzeitig bis zu sechs Probenhalter aufnehmen kann. Während der Bestrahlung kann der Probenhalter über einen Kryostaten mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, wodurch über das Kupfer des Probenhalters und das Leitsilber an den Proben ein guter thermischer Kontakt sichergestellt war. Um thermische Effekte zu unterdrücken wurde bei den meisten Experimenten diese Möglichkeit genutzt. Die Temperatur der Probenhalter wurde über ein Thermoelement kontrolliert, das jeweils in der Nähe des Strahlflecks mit der höchsten Fluenz angebracht war. Die Erwärmung der Probenoberfläche durch den Ionenstrahl kann mit Hilfe der Wärmeleitgleichung abgeschätzt werden:

$$j = -\lambda \cdot \frac{dT}{dz} \quad (3.1)$$

Durch Integration von Gleichung 3.1 über die Probendicke d erhält man die Temperaturdifferenz zwischen Probenoberfläche und Probenhalter ΔT ($T_{\text{Halter}} \simeq 80 \text{ K}$). Die Wärmestromdichte j ergibt sich aus der auf die Probe treffenden Energiestromdichte:

$$j = \dot{\Phi} \cdot E_{\text{Ion}} \quad (3.2)$$

Aus den Gleichungen 3.1 und 3.2 ergibt sich für den Temperaturunterschied:

$$\Delta T = \frac{\dot{\Phi} \cdot E_{\text{Ion}} \cdot d}{\lambda} \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnet $\dot{\Phi}$ den Ionenfluss, E_{Ion} die Ionenenergie, λ die Wärmeleitfähigkeit und d die Probendicke. Als Resultat ergibt sich rechnerisch bei allen Bestrahlungen eine Temperaturdifferenz zwischen Probenhalter und Probenoberfläche von unter 0,02 K. Selbst wenn man von einer extrem schlechten thermischen Anbindung der Proben an den Halter ausgeht und für die Wärmeleitfähigkeit des Systems einen Wert von $\lambda = 0,1 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$ annimmt, erwärmt sich die Probenoberfläche um maximal 15 K. Es kann also ausgeschlossen werden, dass ein Aufheizen der Proben durch die

Bestrahlung bei den beobachteten Effekten ein Rolle spielt.

Um eine möglichst homogene Verteilung der Ionen auf der bestrahlten Fläche zu erreichen, wurde der Strahl nicht direkt auf die Proben geführt. Vielmehr wurde er mit Hilfe zweier Dipolmagneten mit zwei unterschiedlichen Frequenzen in X- und Y-Richtung über eine 9,5 mm x 9,5 mm große Blende gewedelt, wobei sich der Strahl

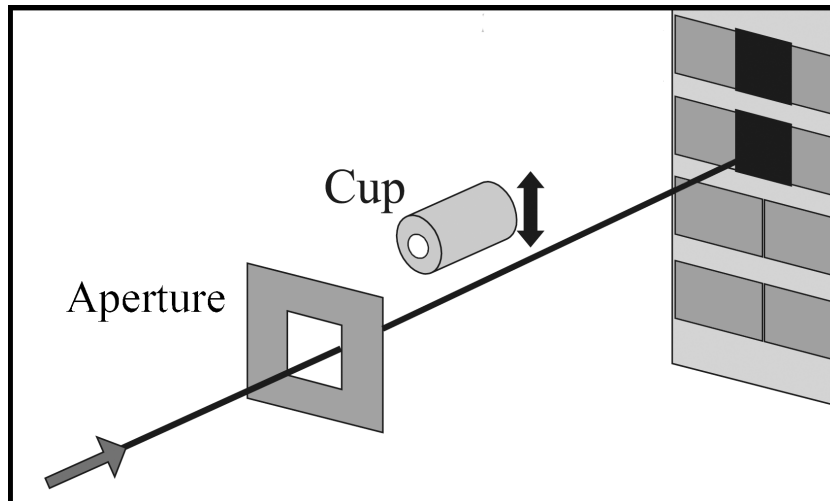


Abbildung 3.6: Schemazeichnung zur Bestrahlung und der Strahlstrom Messung.

in den Umkehrpunkten jeweils vollständig auf der Blende befand. Abbildung 3.6 zeigt schematisch Strahl, Blende und Proben sowie den für die Messung des Strahlstromes verwendeten Faraday-Cup. Der Strom auf der Probe wird während der gesamten Bestrahlung indirekt gemessen, indem man den Strom auf der Blende bestimmt. Bei regelmäßig während der Bestrahlung durchgeführten Kalibriermessungen, wird der hinter der Blende befindliche Faraday-Cup in den Strahl gefahren und der Strom auf dem Cup und auf der Blende gemessen. Aus dem Verhältnis von Blenden-Strom zu Cup-Strom wird dann der Strom auf der Probe während der Bestrahlung errechnet. Weil die Blende ca. 50 cm vor den Proben sitzt, kann die Größe der tatsächlich bestrahlten Fläche von der Blendengröße abweichen. Da die Größe der bestrahlten Fläche in die Berechnung der Fluenz eingeht, ist es wichtig, die tatsächliche Größe dieser Fläche zu kennen. Hierzu wurde die, auf Grund der Bildung von Farbzentren in den Fluoriden deutlich sichtbare bestrahlte Fläche, nach der Bestrahlung sorgfältig nachgemessen. Falls nötig, wurden die Werte für die Bestrahlungsfluenz nachträglich korrigiert.

3.3 Analysemethoden

Die Analyse aller in dieser Arbeit bestrahlten Proben wurde unabhängig von der Methode ex-situ durchgeführt. Datenpunkten bei verschiedenen Fluenzen liegen deshalb jeweils einzelne Proben zu Grunde.

3.3.1 Rutherford Backscattering Spectrometry

Die zentrale Analysemethode dieser Arbeit ist die *Rutherford Rückstreuungsspektrometrie* (RBS). Eine detaillierte Abhandlung über diese Methode enthält [Chu78]. RBS ermöglicht es nicht nur, eine große Anzahl von Proben in einer akzeptablen Zeit zu charakterisieren, sondern liefert auch eine Vielzahl von Informationen über die untersuchten Proben:

- Aus den Spektren lassen sich Konzentrationstiefenprofile für einzelne Elemente gewinnen.
- Die Stöchiometrie der Schichten lässt sich überprüfen.
- Auch kleinste Verunreinigungen der Probe sind im Spektrum sichtbar.
- Man erhält Hinweise auf die Struktur der Schichten wie Dichte, Oberflächenrauigkeit oder gar Löcher in der Schicht.
- Die nominellen Dicken von Schichtpaketen lassen sich bestimmen.

Deshalb werde ich diese Methode und wie sie für diese Arbeit genutzt wurde, detailliert darstellen. Um Missverständnissen vorzubeugen, möchte ich schon an dieser Stelle darauf hinweisen, dass RBS keine geometrischen Schichtdicken oder Tiefen in Metern misst, sondern die sogenannte *Atomare Flächenbelegung*, welche die Anzahl der Streuzentren pro Fläche angibt. Für Filme bekannter Dichte kann man aus dieser Größe zwar die geometrische Dicke einer Schicht berechnen, man kann sie den RBS-Spektren jedoch nicht direkt entnehmen. Abbildung 3.7 verdeutlicht dies durch eine schematische Darstellung. Die beiden gezeichneten Proben besitzen zwei unterschiedliche geometrische Dicken ($d_2 = 2d_1$), da sie aber die gleiche Anzahl an Atomen (Streuzentren) enthalten, misst RBS für beide Proben die gleiche Flächenbelegung.

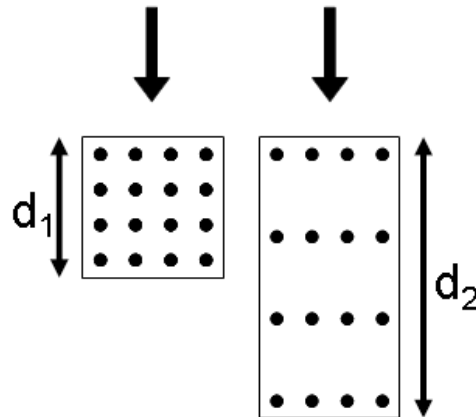


Abbildung 3.7: Schemazeichnung zur Atomaren Flächenbelegung.

3.3.1.1 Physikalische Grundlagen

Grundlage für RBS ist die elastische Coulomb-Streuung (auch Rutherfordstreuung) eines leichten Projektils P am Kern eines Targetatoms T . Meist werden als Projektil Helium-Ionen (^4He) verwendet, da diese keinen Spin besitzen. Außerdem werden sie im meist verwendeten Energiebereich zwischen 1 MeV und 3 MeV bereits am unab-

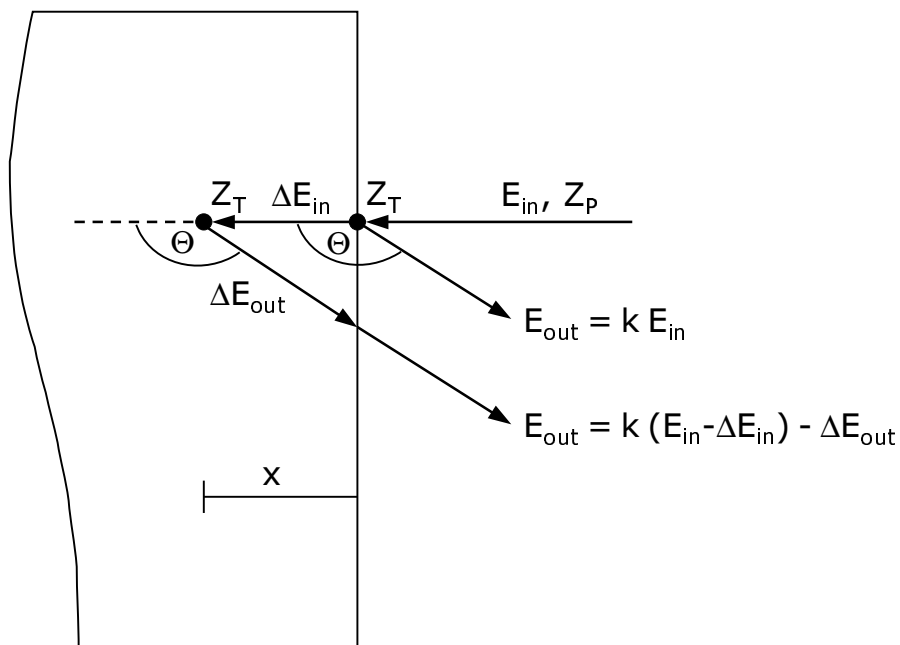


Abbildung 3.8: Schemazeichnung zweier RBS-Rückstreureignisse

geschirmten Kern gestreut, ohne jedoch Kernreaktionen auszulösen. Die Projektil-Ionen werden mit fester Energie E_{in} auf das Target geschossen. Anschließend wird die Energie der zurückgestreuten Ionen E_{out} unter einem festen Winkel mit einem Halbleiter-Oberflächensperrschicht-Detektor bestimmt. Abbildung 3.8 zeigt schema-

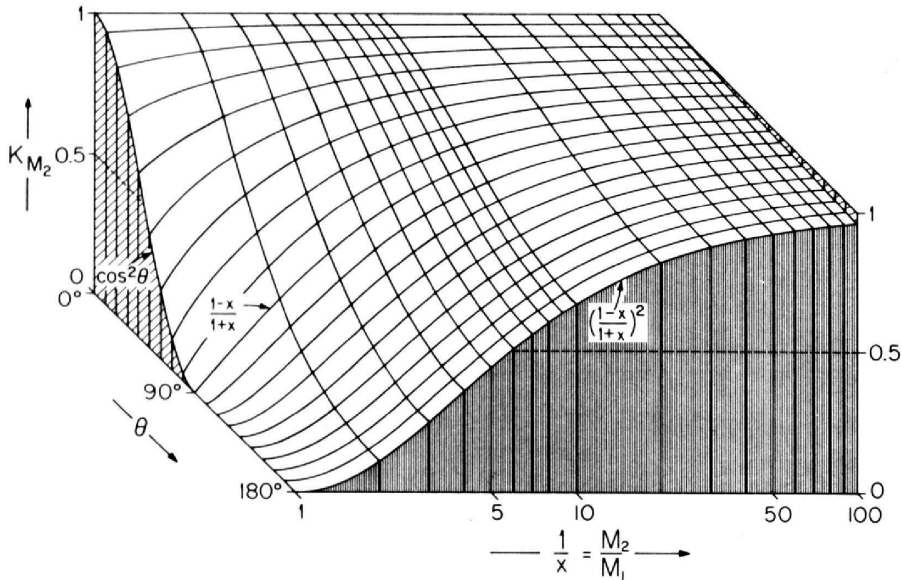


Abbildung 3.9: Kinematischen Faktor als Funktion des Massenverhältnisses zwischen Projektil und Targetatom und dem Streuwinkel. Quelle: [Chu78].

tisch zwei Stoßprozesse. Befindet sich der Targetkern an der Probenoberfläche, so hängt die Rückstreueenergie des Ions nur von der Stoßkinematik ab, die durch einen *kinematischen Faktor* k berücksichtigt wird. Es gilt dann:

$$E_{out} = kE_{in}$$

Man kann diesen kinematischen Faktor aus der Energie- und Impulserhaltung des elastischen Stoßprozesses errechnen. Im Laborsystem erhält man [Wei92]:

$$k = \left[\frac{\sqrt{1 - \left[\frac{M_P}{M_T} \sin \vartheta \right]^2} + \frac{M_P}{M_T} \cos \vartheta}{1 + \frac{M_P}{M_T}} \right]^2 \quad (3.4)$$

Je größer die Masse des Targetatoms M_T ist, desto größer ist auch die Energie des rückgestreuten Projektils. Abbildung 3.9 zeigt den nach Gleichung 3.4 bestimmten

kinematischen Faktor als Funktion des Streuwinkels und des Massenverhältnisses zwischen Projektil und Targetatom. Aus dieser Auftragung ist ersichtlich, dass die beste Massenauflösung für Rückstreuwinkel nahe 180° erreicht wird.

Wenden wir uns dem zweiten in Abbildung 3.8 gezeigten Fall zu. Hier findet der Stoßprozess in der Tiefe x der Probe statt. Für diesen Fall muss neben der Stoßkinematik auch der elektronische Energieverlust des Ions auf dem Hin- und Rückweg in der Probe berücksichtigt werden (siehe hierzu auch Kapitel 2.1.1 und 2.1.2). Der nukleare Energieverlust beträgt typischer Weise nur ein Promille des elektronischen Energieverlustes und man kann deshalb davon ausgehen, dass er nur beim eigentlichen Streuprozess eine Rolle spielt. Für die detektierte Energie des rückgestreuten Projektils gilt somit:

$$E_{out} = k \left(E_{in} - \int_0^x \frac{dE}{dx'} dx' \right) - \int_0^{x/\cos\vartheta} \frac{dE}{dx'} dx' \quad (3.5)$$

Ist die Masse des Targetatoms bekannt, so kann man aus der gemessenen Rückstreuenergie des Projektils die Tiefe x berechnen, in der das Streueignis stattgefunden hat.

Entscheidend für RBS ist neben der Rückstreuenergie auch die Rückstreuwahrscheinlichkeit. Diese ist gegeben durch den Rutherford-Wirkungsquerschnitt. Im Laborsystem lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt durch folgende Formel beschreiben [Chu78] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_P Z_T e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4\vartheta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left[\frac{M_P}{M_T} \sin\vartheta \right]^2} + \cos\vartheta \right]^2}{\sqrt{1 - \left[\frac{M_P}{M_T} \sin\vartheta \right]^2}} \quad (3.6)$$

Hierbei bezeichnet Z_P die Kernladungszahl des Projektils und Z_T die des Targetatoms. Mit M_P ist die Projektilmasse bezeichnet und mit M_T entsprechend die Masse des Targetkerns. Es ist e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, E die Projektilenergie vor dem elastischen Stoß und ϑ der Rückstreuwinkel. Wie man aus den Formeln 3.4 und 3.6 ersehen kann, eignet sich RBS gut zum Nachweis schwerer Atome in leichter Matrix, da die Rückstreuenergie und die Rückstreuwahrscheinlichkeit für schwere Targetatome besonders hoch sind. Allerdings ist das

Spektrum einer RBS-Messung nicht immer eindeutig, da nur die Energie des Rückgestreuten Teilchens bestimmt wird. Man kann den gleichen Energiewert jedoch auf verschiedenen Wegen erhalten. Ein tief in der Probe befindliches schweres Atom und ein leichtes Atom nahe der Probenoberfläche, können ein Signal bei der gleichen Rückstreueenergie liefern. Ist nichts über die Struktur einer Probe bekannt, kann diese die Interpretation des RBS-Spektrums deutlich erschweren. Eine Möglichkeit dieses Problem zu vermeiden ist, bei der Probenpräparation von Schichtsystemen darauf zu achten, soweit möglich, das schwerere Material oberhalb des leichteren Materials zu positionieren. Dies bietet auch den Vorteil, dass es sich zumindest teilweise vermeiden lässt, dass die, zu unterschiedlichen Elementen gehörenden Signale, sich im RBS-Spektrum überlappen.

3.3.1.2 Interpretation von RBS-Spektren

In Abbildung 3.10 wird das RBS-Spektrum einer Probe mit der Struktur 150 nm BaF₂ auf 250 nm SiO₂ auf einem Si-Wafer gezeigt. Die Energien, bei denen das Signal für ein Element an der Probenoberfläche liegen würde, ist durch gepunktete Linien gekennzeichnet. Die durchgezogenen Linien ordnen den sichtbaren Stufen im Spektrum das sie verursachende Element zu. Das Signal von Barium aus der BaF₂-Deckschicht ist deutlich vom Rest des Spektrums getrennt, da Barium das schwerste der in der Probe vorhandenen Elemente ist und zudem an der Probenoberfläche liegt. Deshalb befindet sich die hochenergetische Flanke des Bariumsignals auch an der Stelle des Spektrums, an der man diese für Oberflächen-Barium erwartet. Aus der Breite des Bariumsignals lässt sich auf die Schichtdicke schließen. Die Höhe des Signals entspricht nicht der einer reinen Bariumschicht, sondern liegt, da es sich bei der Deckschicht um BaF₂ handelt, bei etwa 60% des für reines Barium zu erwartenden Wertes, da die Höhe des Signals vom Rutherfordstreuquerschnitt abhängt. Der Anstieg der Höhe des Bariumsignals bei niedrigeren Energien wird durch eine Zunahme des Rutherfordstreuquerschnittes bei abnehmender Energien verursacht ($\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{E^2}$). Im Gegensatz zu Barium kommt es bei den leichten Elementen in der linken Hälfte des Spektrums zur Überlagerung verschiedener Signale. Den ersten Anstieg verursacht das in der SiO₂-Schicht vorhandene Silizium. Da das SiO₂ in der Probe jedoch vollständig durch BaF₂ bedeckt ist, erfolgt der Anstieg nicht bei der für Oberflächen-Silizium zu erwartenden Energie, sondern ist zu niedrigeren Rückstreueenergien verschoben. Der Yield beträgt in diesem Fall ca. 40% des Wertes, den man für reines

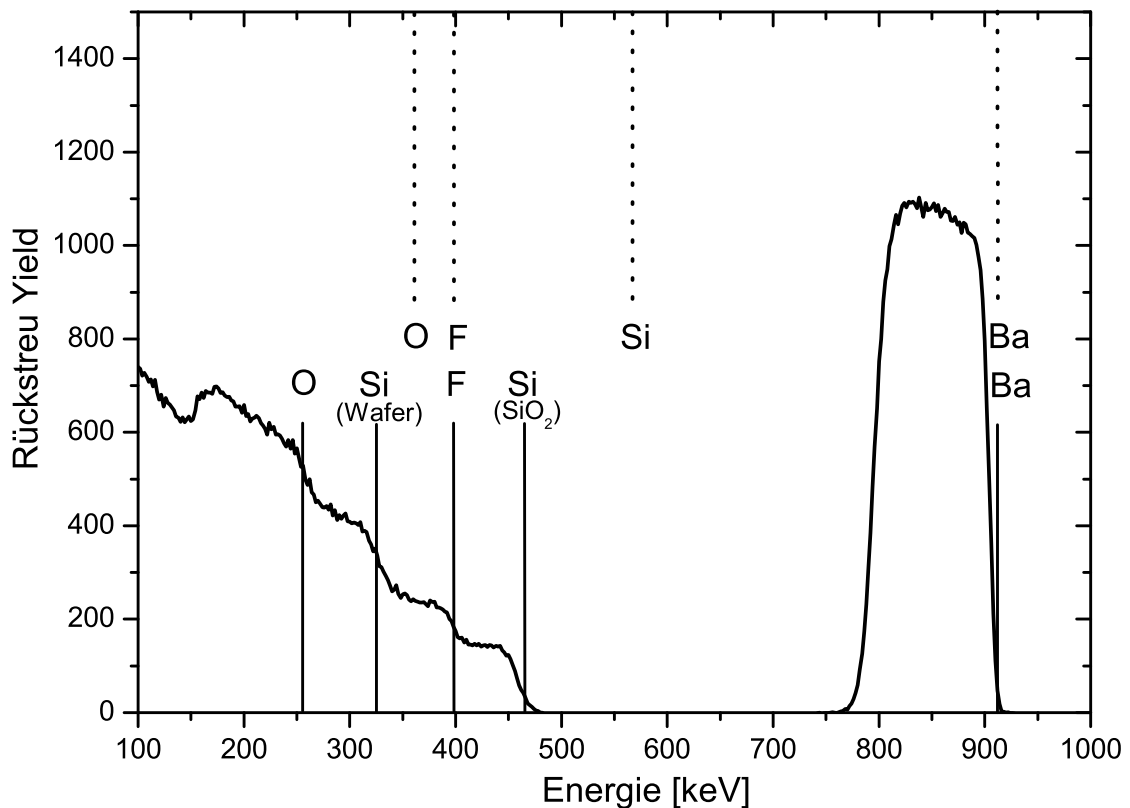


Abbildung 3.10: RBS-Spektrum einer Probe mit 150nm BaF₂ auf 250nm SiO₂ auf einem Si-Wafer. Die Oberflächenenergien der einzelnen Elemente sind durch gepunktete Linien angezeigt. Die durchgezogenen Linien ordnen die Kanten den entsprechenden Elementen zu.

Silizium an dieser Stelle des Spektrums erwarten würde. Den zweiten Anstieg verursacht das Fluor der Deckschicht. Hier stimmt der Signalanstieg wieder mit dem für Oberflächen-Fluor zu erwartenden Wert überein. Den letzten Anstieg verursacht der, im Vergleich zum erwarteten Oberflächensignal zu niedrigeren Energien verschobene, Sauerstoff. Während der Abfall des Fluorsignals vom Anstieg des reinen Siliziums im Wafer überlagert wird, kann man beim Sauerstoff den Abfall des Signals nach Ende der dünnen SiO₂-Schicht wieder deutlich erkennen.

Abbildung 3.11 zeigt zur Verdeutlichung ein entfaltetes RBS-Spektrum für 150 nm BaF₂ auf 250 nm SiO₂ auf einem Siliziumwafer. Zu sehen sind die Beiträge der einzelnen Elemente (schwarze Linien) und das Gesamtspektrum (graue Linie). In dieser Darstellung kann man deutlich sehen, dass der Abfall des Fluor-Signals mit dem Anstieg des Silizium-Signals des Wafers zusammenfällt. Eine weitere Darstellung dieser

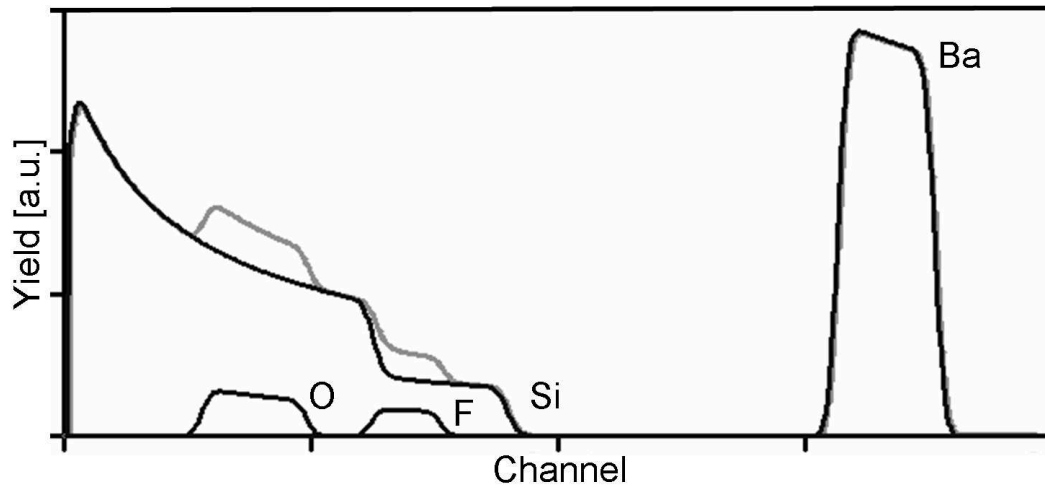


Abbildung 3.11: Entfaltetes RBS-Spektrum für 150 nm BaF_2 auf 250 nm SiO_2 auf einem Siliziumwafer. Zusehen sind die Beiträge der einzelnen Elemente (schwarze Linien) und das Gesamtspektrum (graue Linie).

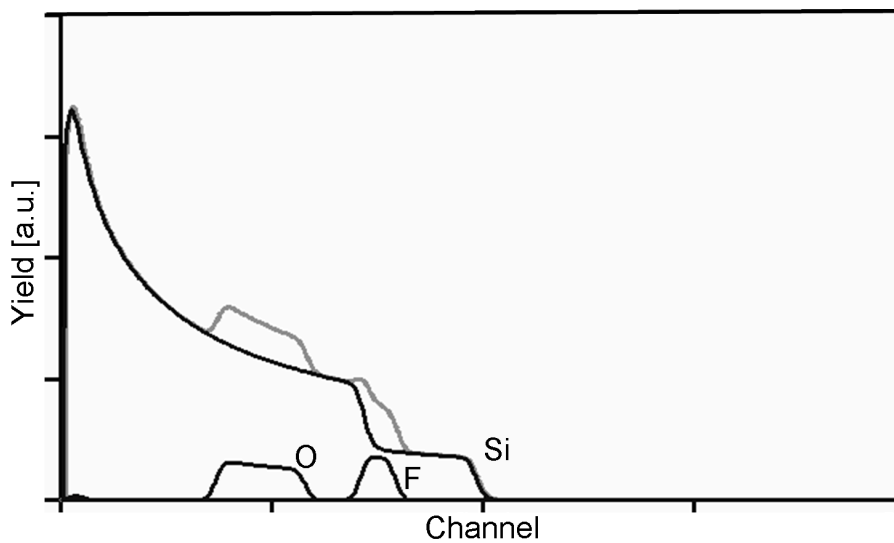


Abbildung 3.12: Entfaltetes RBS-Spektrum für 150 nm LiF auf 250 nm SiO_2 auf einem Siliziumwafer. Zusehen sind die Beiträge der einzelnen Elemente (schwarze Linien) und das Gesamtspektrum (graue Linie). Lithium liefert keinen verwertbaren Beitrag zum Spektrum.

Art für 150 nm LiF auf 250 nm SiO_2 auf einem Siliziumwafer ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Auch hier sind die Beiträge der einzelnen Elemente (schwarze Linien) und das Gesamtspektrum (graue Linie) gezeigt. Zu beachten ist, dass Lithium kein ver-

wendbares Signal liefert. Der Abfall des Fluor-Signals überlappt mit dem Anstieg des Siliziumsignals. Für größere Schichtdicken überlappt der Anstieg des Fluor-Signals mit dem Anstieg des Silizium-Signals der SiO_2 -Schicht. Solche Spektren sind deutlich schwieriger auszuwerten als Spektren mit nicht überlappenden Flanken, da die für diese Arbeit interessanten Informationen (siehe Abschnitt 3.1.2) aus den Steigungen der zur Grenzfläche gehörenden Flanken gewonnen werden. Ich habe deshalb überwiegend Schichten aus BaF_2 und CaF_2 untersucht, weil bei den für diese Arbeit verwendeten Schichtdicken, die zur Grenzfläche gehörende niederenergetische Flanke des Barium- beziehungsweise Kalzium-Signals nicht von anderen Elementen überlagert wird. Außerdem ist der Rutherfordstreuquerschnitt für diese Elemente relativ groß, sodass sie einen deutlichen Beitrag zum Spektrum liefern.

Für die quantitative Auswertung der Spektren wurde mit dem Computerprogramm NDF [Bar97] eine möglichst gute Simulation des Spektrums erstellt, aus der sich insbesondere ein Konzentrationstiefenprofil für das schwerste Element der Deckschicht gewinnen ließ. An das so erhaltene Konzentrationsprofil wurde mit Hilfe des Com-

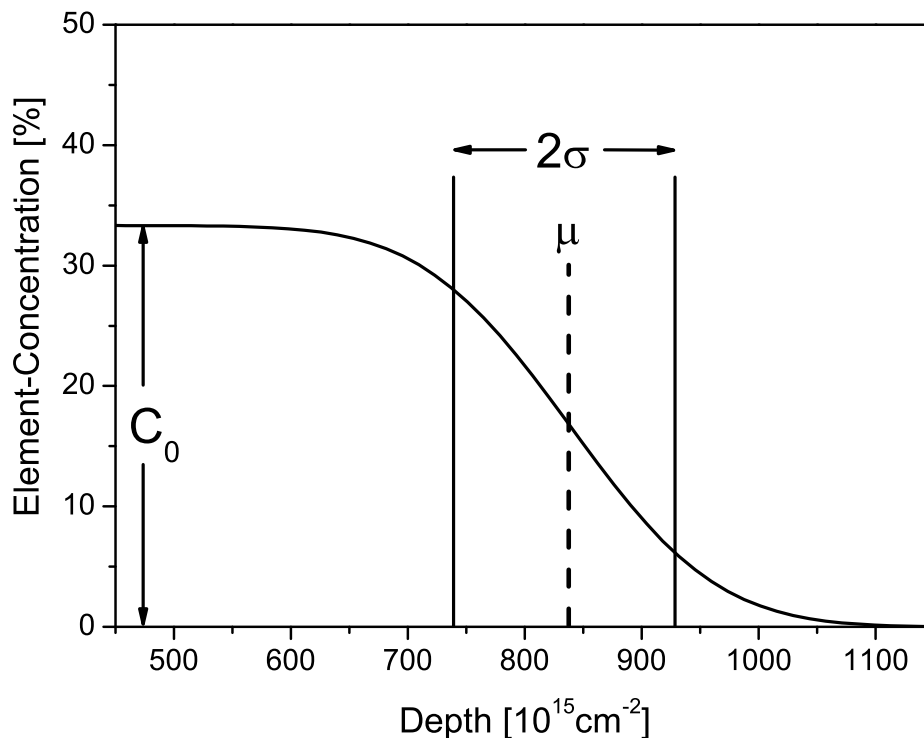


Abbildung 3.13: Schema eines aus einer RBS-Messung gewonnen Konzentrationstiefenprofils. Eingezeichnet sind die verwendeten Fitparameter.

puterprogramms ORIGIN eine Gauß'sche Fehlerfunktion (siehe Gleichung 2.22) angepasst. Dies ist sowohl für den Fall eines Random-Walk Diffusionsprozesses zulässig als auch für Schichten mit einer gaußförmigen Schichtdickenverteilung, was abgesehen von einigen Bismutproben mit extremer Oberflächenrauigkeit immer der Fall war. Abbildung 3.13 zeigt schematisch ein Konzentrationstiefenprofil. Eingezeichnet sind die für die Anpassung verwendeten Fitparameter. Es ist C_0 die Konzentration des untersuchten Elements in einer reinen Schicht. Geht man von einer glatten, dichten Schicht aus, so bezeichnet μ die Mitte der Grenzfläche und man kann die Varianz σ^2 als Maß für die Breite der Grenzfläche auffassen. Erhöht sich in einem solchen Fall σ^2 als Folge der Ionenbestrahlung, so eignet sich die Differenz der beiden gemessenen Werte für die bestrahlte und die unbestrahlte Probe um die Grenzflächendurchmischung zu bestimmen (siehe Kapitel 2.3).

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme waren nicht immer dicht und glatt. Abbildung 3.14 zeigt schematisch drei Beispiele für Proben, die in einem RBS-Spektrum die gleiche Steigung für die niederenergetische Flanke der Deckschicht liefern würden. Eine Probe mit scharfer Grenzfläche, aber rauher Oberfläche, besitzt

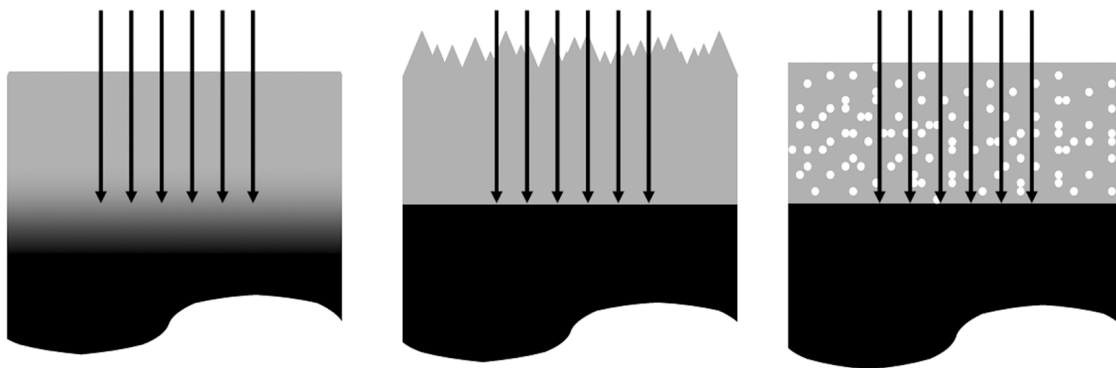


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung von Proben mit durchmischter Grenzfläche (links), rauher Oberfläche (Mitte) und poröser Deckschicht (rechts). Diese Proben liefern ein identisches RBS-Spektrum.

das gleiche RBS-Spektrum wie eine Probe mit glatter Oberfläche aber durchmischter Grenzfläche, sofern die Rauigkeiten einer gaußförmigen Schichtdickenverteilung entsprechen. Auch Proben mit einer porösen Deckschicht liefern das gleiche RBS-Spektrum, sofern die Poren in der Schicht gaußförmig verteilt sind. Ist die Deckschicht rau, entsprechen die Werte für σ^2 der Varianz der Schichtdickenverteilung

(siehe [Cre96] und [May02]). Ähnlich verhält es sich mit porösen Schichten. Bei diesen kann man σ^2 als Maß für die lateralen Dichtefluktuation in der Schicht verwenden. Um die RBS-Spektren richtig interpretieren zu können, ist es daher unabdingbar mittels weiterer Messmethoden die Probenoberfläche und die geometrische Schichtdicke zu untersuchen.

3.3.1.3 Auflösungsvermögen und Meßtechnik

Gemessen wurde üblicherweise mit $^4\text{He}^+$ Ionen, mit einer Energie von 1 MeV. Man kann durch höhere Ionenenergien zwar eine bessere Massenauflösung erreichen, da aber insbesondere für die Analyse der Grenzflächendurchmischung eine gute Tiefenauflösung benötigt wird, wurde eine Energie nahe am Maximum des elektronischen Energieverlusts der Helium-Ionen gewählt. Das Auflösungsvermögen von RBS ist bestimmt durch die maximal erreichbare Energieauflösung. Diese ist unter anderem durch die Energieauflösung des verwendeten Detektors begrenzt, die sich leicht aus der Steigung der Oberflächen-Flanken der RBS-Spektren bestimmen lässt [Chu78]. Dieser Anstieg müsste theoretisch senkrecht erfolgen, durch die Detektorauflösung entspricht dieser Anstieg aber dem Verlauf einer Gauß'schen Fehlerfunktion. Je nach Detektor betrug $\Delta E_D(\text{FWHM})$ zwischen 14 keV und 20 keV.

Einen weiteren Beitrag zur Begrenzung des Auflösungsvermögens verursacht das sogenannte *Energiestraggling* der Ionen. Der vom Beschleuniger gelieferte Strahl kann als monoenergetisch betrachtet werden (Energieunschärfe typischerweise kleiner 0,3%). Da der Energieverlust der Ionen auf ihrem Weg durch die Probe durch statistische Prozesse verursacht wird, besitzen Teilchen, die aus der gleichen Tiefe der Probe zurückgestreut werden, eine gewisse Energieverteilung. Diese ist um so breiter, je länger der vom Ion durch die Probe zurückgelegte Weg ist. Die Größe dieses Effekts kann mit folgender Näherung [Tes95] abgeschätzt werden:

$$\Delta E_s^2 [\text{keV}^2] \approx 0,26 Z_P^2 \langle Z_T \rangle N x [10^{18} \text{at}/\text{cm}^2] \quad (3.7)$$

Hierbei ist $\langle Z_T \rangle$ die mittlere Kernladungszahl des Targets, N die atomare Dichte und x die Dicke der durchlaufenen Schicht. Für diese Arbeit wurden, um dem Energiestraggling Rechnung zu tragen, Simulationen mit dem Computerprogramm MDEPTH [Szi95] vorgenommen. Bei den verwendeten Materialien und Schichtdi-

cken, lag der Beitrag des Energiestraggings zur Energieauflösung in der gleichen Größenordnung wie die Detektorauflösung.

Bei einer realen Messung kann es vorkommen, dass zwei rückgestreute Teilchen gleichzeitig im Detektor nachgewiesen werden. Dies führt dazu, dass nur ein Teilchen gezählt wird, allerdings bei einer Energie, die der Summe der beiden einzelnen Teilchenenergien entspricht. Dieser als Pile-up bezeichnete Effekt verfälscht das gemessene Spektrum. Um diesen Effekt klein zu halten, wurden alle Messungen mit einem Strom von $I \approx 20 \text{ nA}$ durchgeführt, da ein höherer Strom die Wahrscheinlichkeit eines doppelten Zählereignisses erhöht. Außerdem wurde ein möglicher Pile-up bei der Auswertung der Spektren mit NDF berücksichtigt.

Die Zahl der insgesamt auf die Probe geschossenen α -Teilchen hat Einfluss auf die Höhe der Teilspektren eines RBS-Spektrums. Sie wird bei RBS meist über die auf dem Probenhalter gesammelte Ladung gemessen. Damit dieser Wert nicht verfälscht wird, müssen die durch den Aufprall der α -Teilchen auf die Probe erzeugten Sekundärelektronen durch eine Gegenspannung zurückgedrückt werden. Für diese Arbeit wurde je nach verfügbarer Messzeit bis zu einer Ladung zwischen $4 \mu\text{C}$ und $15 \mu\text{C}$ gemessen.

3.3.1.4 Für RBS genutzte Beschleuniger

Die RBS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden entweder am DYNAMITRON [Ham79], dem Teilchenbeschleuniger des Instituts für Strahlenphysik an der Universität Stuttgart oder am Teilchenbeschleuniger JULIA [Jul03] der Universität Jena durchgeführt. Dabei wurde meist ein Strahl mit 1.0 MeV He^+ Ionen verwendet, in seltenen Fällen in Stuttgart auch ein Strahl mit 2.0 MeV He^+ Ionen. Die RBS-Apparaturen an beiden Beschleunigern sind in der sogenannten IBM-Geometrie gebaut. Gemessen wurde immer so, dass die Probenormale mit dem Ionenstrahl zusammenfiel. Für die Auswertung der Spektren an den beiden Beschleunigern mussten jedoch einige Unterschiede beachtet werden. Der Rückstreuwinkel, unter dem der Detektor angebracht war, betrug in Stuttgart 165° und in Jena 170° . In Stuttgart wurden die Spektren mit 1024 Kanälen aufgenommen, in Jena mit 512 Kanälen. Auch die Detektorauflösung war unterschiedlich, diese wurde jedoch für jede Strahlzeit aus der Steigung der gemessenen Oberflächen-Flanken bestimmt.

3.3.2 Elastic Recoil Detection Analysis

Da sich RBS nicht für den Nachweis leichter Teilchen in schwerer Matrix eignet, wurde der Fluorgehalt einiger bestrahlter Proben mit *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA) untersucht. Bei dieser Methode werden schwere Ionen unter einem sehr flachen Winkel auf die zu untersuchende Probe geschossen und dann die in Vorwärtsrichtung gestreuten Targetatome detektiert. Die Versuchsgometrie ist schematisch in Abbildung 3.15 skizziert. Einen Überblick über diese Methode bietet [Ava01]. Wie bei RBS

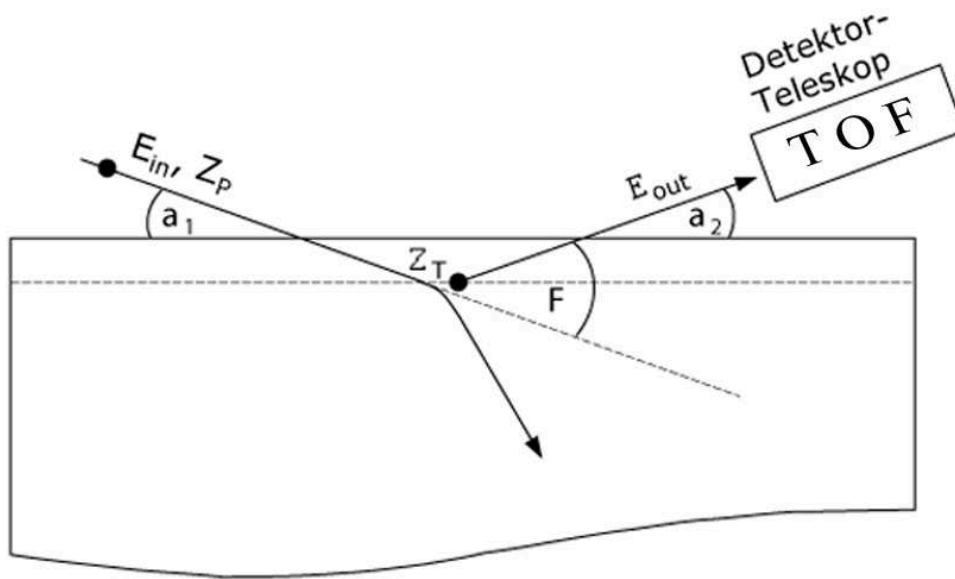


Abbildung 3.15: Schemazeichnung der ERDA-Versuchsgeometrie

hängt die kinetische Energie der gestreuten Teilchen in erster Linie von der Stoßkinematik ab. Dem wird auch bei ERDA durch einen kinematischen Faktor $E_{out} = \bar{k}E_{in}$ Rechnung getragen. Er ist gegeben durch:

$$\bar{k} = \frac{4 \frac{M_P}{M_T}}{\left[1 + \frac{M_P}{M_T}\right]^2} \cos^2 \Phi \quad (3.8)$$

Dabei bezeichnen M_P und M_T die Masse des Projektils, beziehungsweise des heraus gestreuten Targetatoms und $\Phi = \alpha_1 + \alpha_2$ den Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Flugrichtung des gestreuten Targetatoms (siehe Abbildung 3.15). Während bei RBS nur Helium-Ionen nachgewiesen werden, können bei ERDA Teilchen unterschiedlicher Masse aus dem Targetmaterial heraus gestreut werden. Deshalb ist

es notwendig, diese nicht nur nach der Energie E_{out} , sondern auch nach ihrer Masse M_T zu separieren. Im für diese Arbeit verwendeten Aufbau am ISL, geschieht dies über eine Flugzeitmessung. Man bezeichnet diese Methode auch als Time-Of-Flight-ERDA. Die Flugzeit t der Teilchen wird dazu auf einer festen Strecke s gemessen und daraus die Teilchengeschwindigkeit errechnet. Um ein Start- und ein Stopp-Signal für die Zeitmessung zu erhalten, wird der Strahl am Anfang und am Ende der Flugstrecke durch eine dünne Kohlenstoff-Folie geschickt. Der Energieverlust in einer solchen Folie ist sehr gering. Die erzeugten Sekundärelektronen, die aus der Folie gestreut werden, können mit einem Channel-Plate verstärkt und dann als elektronisches Signal verarbeitet werden. Hinter der Flugstrecke für die Geschwindigkeitsbestimmung befindet sich ein Halbleiterdetektor, der die Energie des gestreuten Teilchens misst. Mit diesen Größen ist gemäß

$$M_T = \frac{2E_{out}}{v^2} \quad (3.9)$$

eine Trennung nach Massen möglich. Durch Überlegungen zur Oberflächenenergie und zum Energieverlust in der Probe, ist es wie bei RBS möglich, Schichtdicken zu bestimmen und Konzentrationsprofile für einzelne Elemente zu gewinnen. Davon wurde jedoch für diese Arbeit kein Gebrauch gemacht.

3.3.3 Rasterkraftmikroskopie

Mit der *Atomkraftmikroskopie* (AFM) [Bin86] kam eine hochauflösende Mikroskopiemethode zur Untersuchung der Oberflächentopographie und der Oberflächenrauigkeit zum Einsatz. Bei diesem Verfahren wird eine, an einem Silizium-Federbalken (Cantilever) angebrachte, sehr feine Spitze (Radius etwa 10 nm) über die Oberfläche der Probe bewegt und diese Zeile für Zeile abgerastert. Grundlage aller AFM-Messmoden ist die van der Waals-Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Spitze. Meßtechnisch wird die Durchbiegung des Cantilevers durch einen an seiner Rückseite reflektierten Laserstrahl bestimmt. Biegt sich der Cantilever bewirkt das eine Änderung des Reflexionswinkels. Dies wird hochaufgelöst durch einen segmentierten Detektor kontrolliert (siehe Abbildung 3.16). Wenden wir uns den gängigsten Messmethoden zu.

Der *Constant Height Mode* ist die älteste Messmethode der Atomkraftmikroskopie.

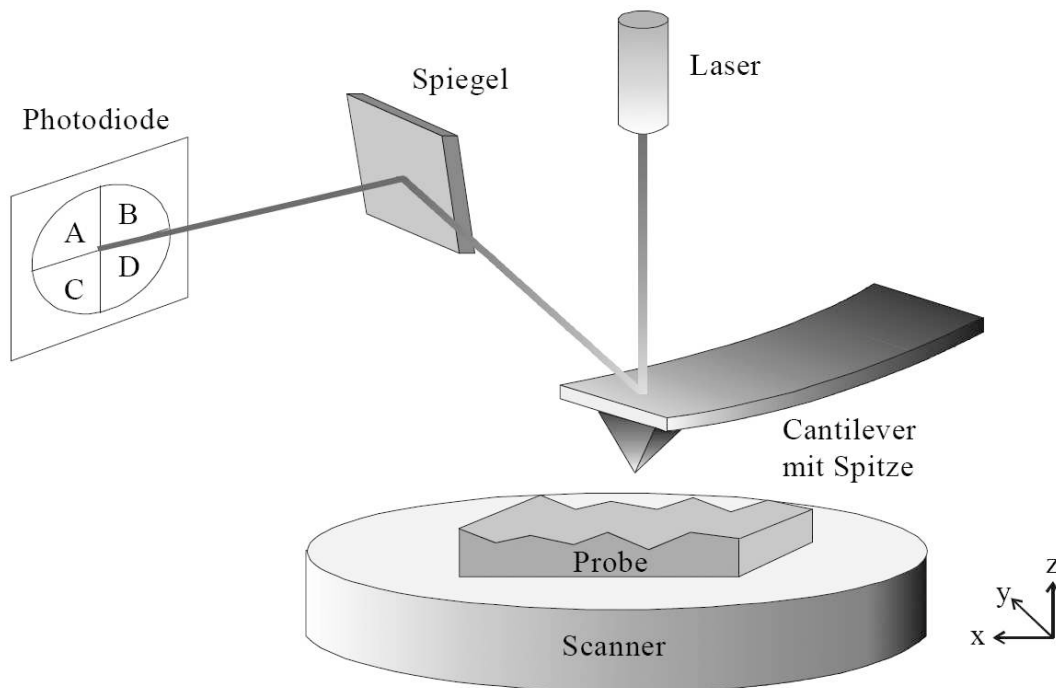


Abbildung 3.16: Schemazeichnung eines AFM

Bei dieser Methode wird die Nadel, ähnlich wie beim Abspielen einer Schallplatte, direkt über die Probe geführt. Der Cantilever verbiegt sich entsprechend der Struktur der Oberfläche und das Signal vom Detektor wird direkt in ein Bild übersetzt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass bei großen Unebenheiten auf der Oberfläche auch sehr große Kräfte auf die Probe und die Meßspitze wirken.

Im *Constant Force Mode* wird dagegen der Aufhängungspunkt des Cantilevers durch Piezostellelemente jeweils so nachgeregelt, dass die Auslenkung des Cantilevers, beziehungsweise die Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche, möglichst gleich bleibt. Dadurch wird die auf die Oberfläche ausgeübte Kraft reduziert. Die Information über die Topographie der Oberfläche ist bei diesem Verfahren zum Teil im Regelsignal des Piezostellelements und zum Teil im Auslenkungssignal des Cantilevers enthalten.

Im *Non Contact Mode* wird der Cantilever durch eine externe periodische Kraft zu Schwingungen angeregt. Die Anregungsfrequenz liegt bei dieser Methode oberhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Nähert sich die Messspitze der Probenoberfläche, wird die Schwingung des Systems gedämpft und Amplitude sowie Frequenz der Schwingung reduziert. Über einen Regelkreis werden die Piezostellelemente so gesteuert, dass die Amplitude konstant bleibt. Im Idealfall berührt in diesem Messmodus die Spitze nie die Probenoberfläche. Die hohen Anforderungen an die Regelelektronik

[Schit01] machen diese Methode aber langsam und ungenau.

Der *Tapping Mode* wurde in dieser Arbeit am häufigsten verwendet. Er entspricht im wesentlichen dem Non Contact Mode, wobei hier die Anregungsfrequenz aber leicht unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers gewählt wird. Da bei der Annäherung an die Probenoberfläche die Resonanzfrequenz des Systems erniedrigt wird, kann mehr Energie in den Cantilever übertragen werden. Dies bewirkt eine etwas größere Amplitude als beim Non Contact Mode, so dass die Messspitze im Tiefpunkt der Schwingung leicht auf die Probenoberfläche trifft. Dadurch vereinigt der Tapping Modus die Vorteile der auf Kontakt basierenden Methoden mit denen des Non Contact Mode, da er trotz geringe Auflagekräfte auf der Oberfläche eine gute Auflösung bei mittleren Messgeschwindigkeiten bietet.

Insbesondere für sehr raue Oberflächen ist die theoretisch atomare Auflösung einer AFM-Messung durch den Radius der Messspitze begrenzt. Gibt es in der Oberfläche viele nahe beieinander liegende Hügel und enge Gräben, dann wird mit AFM nicht ein direktes Bild der Oberfläche aufgenommen, sondern eine Überlagerung aus Spitzengeometrie und Oberfläche. Dies kann zum Beispiel dazu führen, dass die Aufnahme anstatt einzelner Strukturen eine Einhüllende über mehrere Strukturen hinweg zeigt. Eine anschauliche Abhandlung zu diesem Thema findet sich in [Wes94]. Da die typischen in dieser Arbeit untersuchten Strukturen eine laterale Ausdehnung von mehr als 100 nm besitzen, der Radius der Spitze aber bei ca. 10 nm lag, dürften die AFM-Aufnahmen dieser Arbeit nach den in [Wes94] genannten Kriterien nicht nennenswert durch diesen Effekt verzerrt sein.

3.3.4 Oberflächenprofilometrie

Um aus RBS-Spektren verlässliche Aussagen über die Grenzflächendurchmischung in Schichtsystemen treffen zu können, muss man deren Oberflächenrauigkeit und die geometrische Dicke der Schicht (beziehungsweise deren Dichte) kennen. Beides kann im RBS-Spektrum zum Abflachen der zur Grenzfläche gehörenden Flanken führen, wie man es auch bei einer durchmischten Grenzfläche erwarten würde (siehe Abschnitt 3.3.1.2). Neben AFM-Messungen ist die mechanischen *Oberflächenprofilometrie* eine Möglichkeit die Oberflächenrauigkeit zu bestimmen. Ich habe Profilometer-Messungen allerdings primär dazu verwendet, die tatsächliche geometrische Dicke der untersuchten Schichten zu messen [Schwa61]. Dazu wurden spezielle Proben hergestellt. Eine schematische Darstellung einer solchen Probe zeigt Abbildung 3.17. Wäh-

rend der Schichtherstellung wurde ein Teil der Probenoberfläche durch einen dünnen Grafitstab abgedeckt, sodass ein Graben in der Probe entstand, dessen Tiefe sich mit dem Profilometer an mehreren Stellen ausmessen ließ (weisse Linie in der Schemazeichnung).

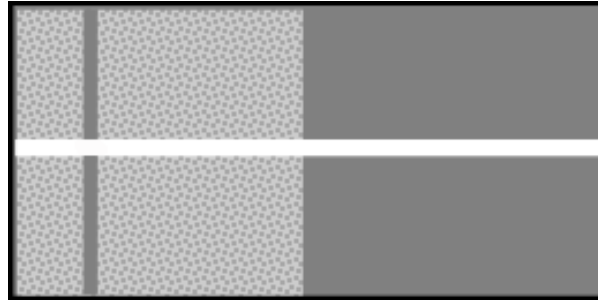


Abbildung 3.17: Schemazeichnung einer Probe für Profilometermessungen

Da sich dieser Graben sowohl durch den unbestrahlten Bereich der Probe (rechte Hälfte) als auch den bestrahlten Bereiche der Probe (linke Hälfte) erstreckte, konnte die geometrische Schichtdicke der unbestrahlten und der bestrahlten Probe, an mehreren Stellen an scharfen Stufen gemessen werden. Zusätzlich war während der Bestrahlung ein dünner Draht über die Probe gespannt (graue Linie in der linken bestrahlten Hälfte der Probe). Der Bereich unter dem Draht wurde deshalb nicht bestrahlt und es bestand so die Möglichkeit, einen Höhenunterschied zwischen bestrahlter und unbestrahlter Probe auch direkt zu messen.

Beim verwendeten Oberflächenprofilometer des Instituts für Festkörperphysik der Universität Jena, handelt es sich um ein Gerät vom Typ DEKTAK. Bei diesem Gerätetyp wird bei der Messung eine Diamantnadel bei geringem Andruck über die Probenoberfläche geführt und dabei die Höhenänderung der Nadel gemessen. Die Scanlänge der für diese Arbeit durchgeführten Messungen betrug 1 mm. Die Anpresskraft der Nadel entsprach einer Gewichtskraft von 10 mg. Der Krümmungsradius der Diamantspitze betrug $2,5 \mu\text{m}$, das Auflösungsvermögen laut Herstellerangaben lateral $1 \mu\text{m}$ und vertikal 1 nm. Da die Proben üblicherweise verspannt und damit gekrümmt waren, diese langwelligen Störungen aber keinen Einfluss auf die RBS-Spektren haben, können diese vor der Auswertung aus der Profilometermessung herausgerechnet werden. Will man neben der direkt ablesbaren Höhe einer gemessenen Stufe auch noch die mittlere arithmetische Rauigkeit R_a der Proben gewinnen, so kann man diese aus den entsprechend behandelten Daten gemäß folgender Formel berechnen:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x) - \bar{h}| dx \quad (3.10)$$

Dabei ist L die Scan-Länge und \bar{h} die mittlere Höhe der Nadel. Die mit dieser Methode erreichbare Genauigkeit liegt bei $R_a \approx 0,5 \text{ nm}$ [Har00], wobei Schwingungen des Gebäudes die Hauptfehlerquelle sind.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel beschäftige ich mich mit den experimentellen Ergebnissen, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden. Die in Doktorarbeiten häufig praktizierte Trennung von Ergebnissen und Diskussion werde ich nicht vornehmen, da diese zahlreiche Querverweise notwendig machen würde, die der Verständlichkeit abträglich wären.

4.1 Bismut

Zuerst wende ich mich den mit Bismut erzielten Ergebnissen zu. Nachdem in den letzten Jahren zahlreiche Experimente zur Grenzflächendurchmischung durch Hochenergie Ionenstrahlen mit Metallen, Isolatoren und Halbleitern gemacht wurden (siehe exemplarisch [Bol02], [Bol03], [Bol04], [Kra02], [Scha03a], [Scha03b] und [Scha05a]) bot sich Bismut als gute Ergänzung dieser Experimente an. Bismut gehört zur Stoffklasse der Halbmetalle und es ist bekannt, dass Bismut empfindlich gegen Hochenergie Ionenbestrahlung ist (siehe [Duf93] und [Duf97]). Nach dem bisherigen Kenntnisstand, würde man für das System Bi/SiO₂ eine Grenzflächendurchmischung erwarten, da beide Materialien sensitiv gegen Hochenergie Ionenbestrahlung sind. Allerdings konnten Nakatani und Kollegen [Nak05] keine Veränderung des Systems Bi/SiO₂ durch Ionenbestrahlung, bis zu einem elektronischen Energieverlust in Bismut von $949 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$, beobachten.

Als Substrat für die dünnen Bismut-Schichten wurden zum einen kristalline Silizium-Wafer in [100]-Orientierung gewählt, zum anderen Silizium-Wafer, die mit 250 nm thermisch hergestelltem SiO₂ überzogen waren. Während kristallines Silizium unempfindlich gegen die in dieser Arbeit verwendeten Ionenenergien ist, ist die Spurbildung in SiO₂ gut untersucht (siehe exemplarisch [Kla04] und [Mef94]).

Für die Bestrahlung wurden Ionen mit einem Energieverlust gewählt, der höher als die aus der Literatur [Duf93] entnommene Spurbildungsschwelle von $800 \pm 50 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ für Bismut und deutlich über der Spurbildungsschwelle für SiO₂ [Kla04] lag. Zum Einsatz kamen 230 MeV Xenon-Ionen mit einem Energieverlust von $873 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$, 350 MeV Gold-Ionen mit einem Energieverlust von $1171 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ und 600 MeV Gold-Ionen mit einem Energieverlust von $1337 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ (jeweils in Bismut). Damit lagen die Werte des elektronischen Energieverlustes für die Gold-Strahlen deutlich über den Maximalwerten der Arbeit von Nakatani und Kollegen. Die Dicke der verwendeten Bismut-Schichten betrug, wenn nicht anders vermerkt, jeweils nominell 100 nm.

Tritt eine Grenzflächendurchmischung auf, so müsste sich dies in einem zur Fluenz proportionalen Anstieg der aus den RBS-Spektren bestimmten Werte von $\Delta\sigma^2$ (siehe Abschnitte 2.3 und 3.3.1.2) widerspiegeln.

4.1.1 Ergebnisse der RBS-Messungen

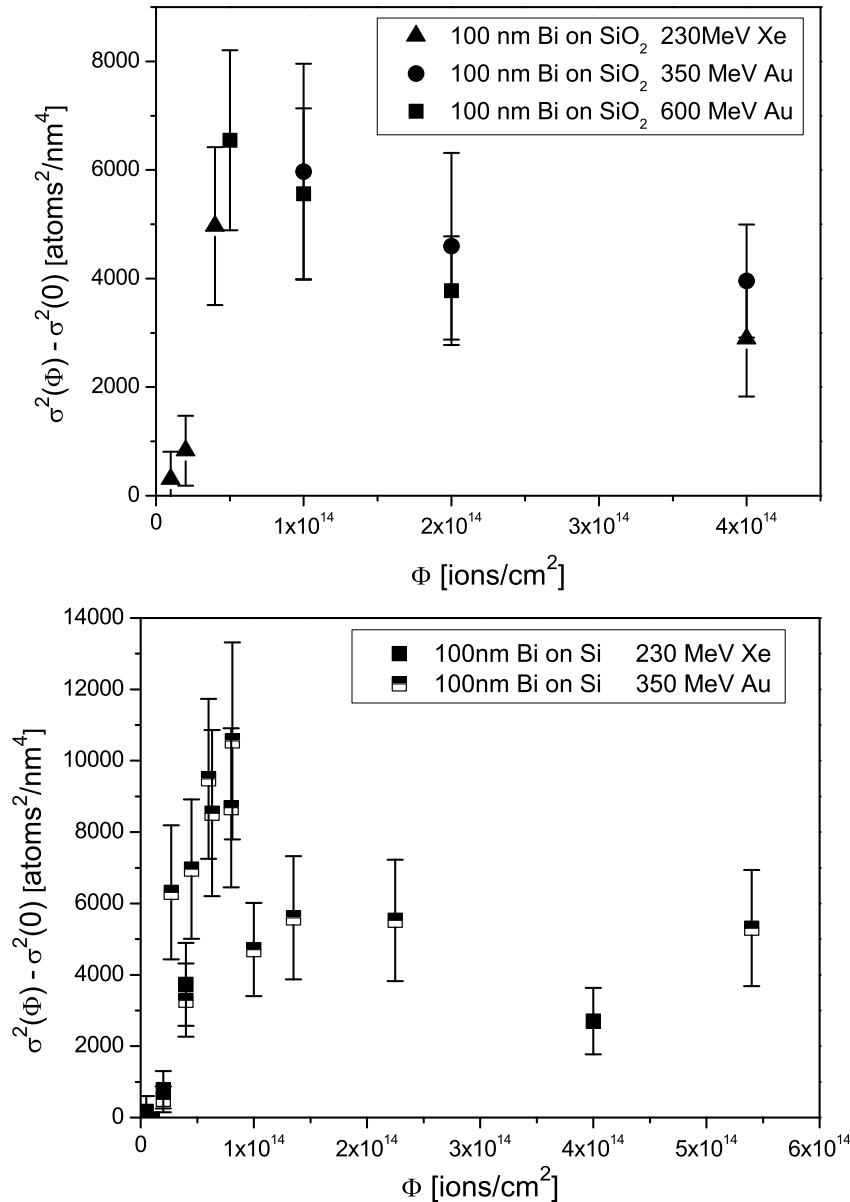


Abbildung 4.1: $\Delta\sigma^2$ als Funktion von Φ für Proben mit nominell 100 nm Bismut auf SiO_2 -Substrat (oben) und c-Si-Substrat (unten).

Abbildung 4.1 zeigt die aus diesen Experimenten erhaltenen Werte für $\Delta\sigma^2 = \sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$ als Funktion der Ionenfluenz Φ für SiO_2 als Substrat (oben) und Silizium als Substrat (unten). Abbildung 4.2 zeigt die kombinierten Datenpunkte für beide Substrate. Diese Darstellungsweise ist für einzelne Datenpunkte zwar etwas un-

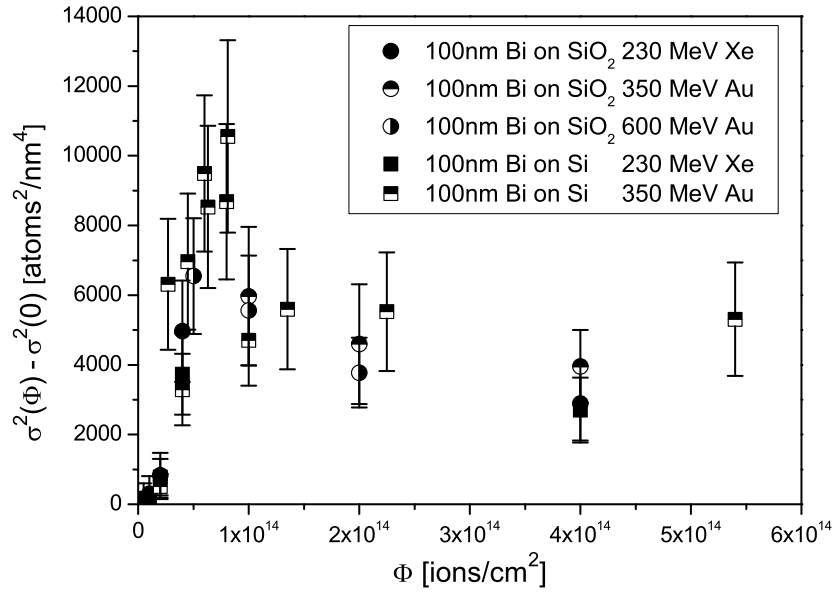


Abbildung 4.2: $\Delta\sigma^2$ als Funktion von Φ für alle Proben mit 100 nm Bismut. In diesem Bild sind die Datenpunkte der Abbildungen 4.1 zusammengeführt.

übersichtlich, verdeutlicht aber, dass das Verhalten für beide Substrate das gleiche ist. Schon auf den ersten Blick lässt sich erkennen, dass $\Delta\sigma^2$ nicht, wie man dies für eine Durchmischung der Grenzfläche erwarten würde, linear mit der Bestrahlungsfluenz Φ zunimmt. Statt dessen steigen die Werte zunächst stark an und fallen dann, relativ unabhängig vom verwendeten Ion oder dessen Energie, langsam wieder ab. Abbildung 4.2 veranschaulicht, dass im untersuchten Bereich, im Rahmen der Fehlerbalken, weder Ion noch Energie oder Substrat einen großen Einfluss auf das Verhalten der Schicht haben. Für durch Hochenergie-Ionenbestrahlung induzierte Grenzflächendurchmischung würde man aber eine Abhängigkeit von diesen Parametern erwarten. Die näherungsweise Unabhängigkeit von Ion und Energie lässt sich möglicherweise auf Grund des Umstandes verstehen, dass die Spurbildungsschwelle in Bismut zwar unterhalb des Energieverlustes der in dieser Arbeit verwendeten Ion-Energie-Kombinationen liegt, Bismut aber einen ausgeprägten Übergangsbereich der Spurentwicklung besitzt. Abbildung 4.3 zeigt die aus [Duf93] und [Duf99] zusammengestellten

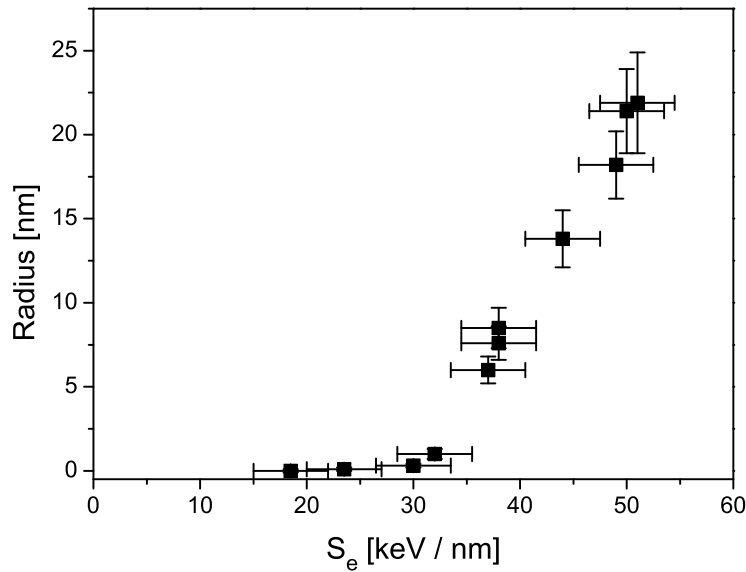


Abbildung 4.3: Spurradien in Bismut als Funktion des elektronischen Energieverlustes. Die Daten wurden aus [Duf93] und [Duf99] zusammengestellt.

Daten für die Spurradien in Bismut als Funktion des elektronischen Energieverlustes. Wie man deutlich sieht, steigen die Spurradien anfänglich nur sehr leicht mit zunehmendem Energieverlust an (vergleiche [Duf93] und [Duf99]). Da sich die Radien nur schwach unterscheiden ist es denkbar, dass im Rahmen der experimentellen Fehler dieser Arbeit ein Unterschied zwischen den verwendeten Ion–Energie–Kombinationen nicht festgestellt werden konnte.

Es gibt noch einen weiteren Hinweis aus den RBS–Messungen darauf, dass bei den Bismut Proben nicht, wie für Grenzflächendurchmischung zu erwarten, nur die Grenzfläche eine Rolle spielt. Wäre dies der Fall, müsste die Änderung der Werte von $\Delta\sigma^2$ als Funktion von Φ unabhängig von der Schichtdicke sein. Für die untersuchten Bismut–Schichten hängen die Werte von $\Delta\sigma^2$ aber sehr stark von der Schichtdicke ab. Abbildung 4.4 zeigt die schon bekannte Auftragung von $\Delta\sigma^2$ als Funktion der Bestrahlungsfluenz Φ . Diese Abbildung zeigt die Datenpunkte von drei Probenserien unterschiedlicher Schichtdicke, die gleichzeitig bestrahlt wurden. Es handelt sich um Proben mit 50 nm, 100 nm und 200 nm Bismut auf Silizium. Die Bestrahlung wurde mit 350 MeV Gold Ionen durchgeführt. Für die Proben mit 100 nm Bismut steigt wie vertraut $\Delta\sigma^2$ als Funktion der Bestrahlungsfluenz Φ zunächst an und fällt dann wieder langsam ab. Ähnlich verhalten sich die Proben mit 50 nm Bismut, allerdings

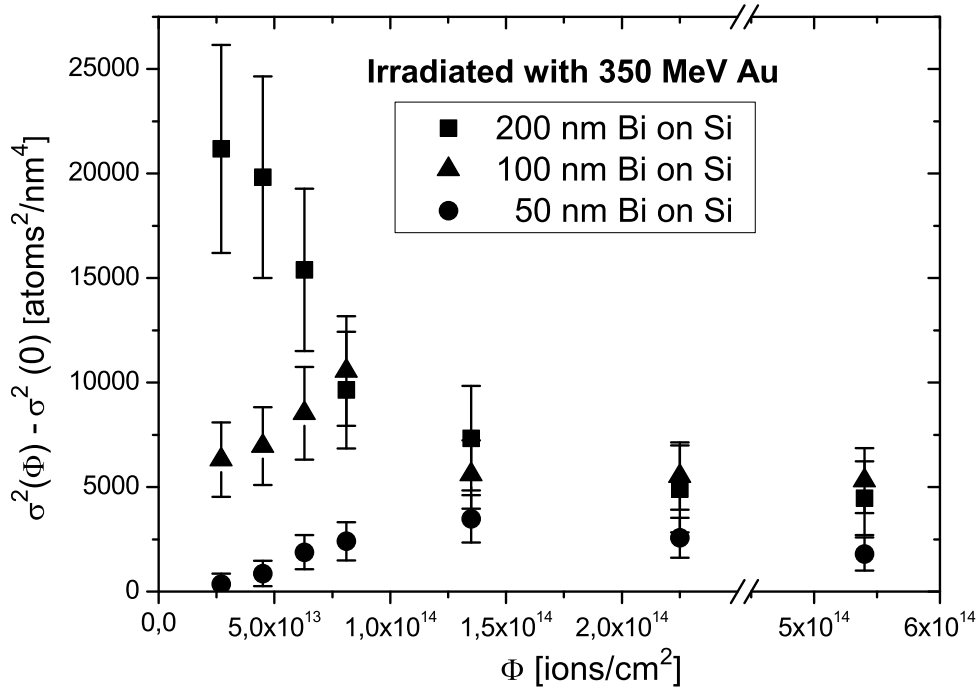


Abbildung 4.4: $\Delta\sigma^2$ als Funktion von Φ für 50 nm, 100 nm und 200 nm Bismut auf Silizium für Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen. Diese Proben wurden alle während einer Strahlzeit bestrahlt.

stellt sich der Maximalwert für $\Delta\sigma^2$ erst bei einer etwas höheren Fluenz ein. Die Proben mit 200 nm Bismut hingegen zeigen nur einen Abfall der $\Delta\sigma^2$ Werte. Der Maximalwert wird schon bei der niedrigsten Fluenz erreicht. Auffällig ist auch, dass die Proben mit 100 nm und die mit 200 nm Bismut für die beiden höchsten Fluenzen nahezu den gleichen Wert für $\Delta\sigma^2$ annehmen.

Die experimentellen Ergebnisse aus den RBS-Messungen sprechen gegen eine Grenzflächendurchmischung als Folge der Bestrahlung, weil die Daten der RBS-Messungen von der Schichtdicke, aber nicht vom Substrat abhängen, was den Erwartungen widerspricht.

4.1.2 Einfluss der Oberflächenstruktur

Ich möchte an dieser Stelle in Erinnerung rufen, dass, wie in Abschnitt 3.3.1 bereits erwähnt, die Form und Breite der niederenergetischen Flanke einer RBS-Messung immer eine Überlagerung aus der Schichtdickenverteilung beziehungsweise Oberflächenstruktur und der Konzentrationsverteilung sowie der Rauigkeit der Grenzfläche

ist. Will man das Verhalten der Bismut-Schichten unter Bestrahlung verstehen, muss man sich deshalb mit deren Oberflächenstruktur befassen. Es ist bekannt, dass die Qualität und die Oberflächenstruktur von dünnen Bismut-Schichten stark von den Wachstumsbedingungen der Schicht abhängen (siehe beispielsweise [Nam75]). Werden die Schichten bei Raumtemperatur deponiert, wächst Bismut nicht als glatte Schicht

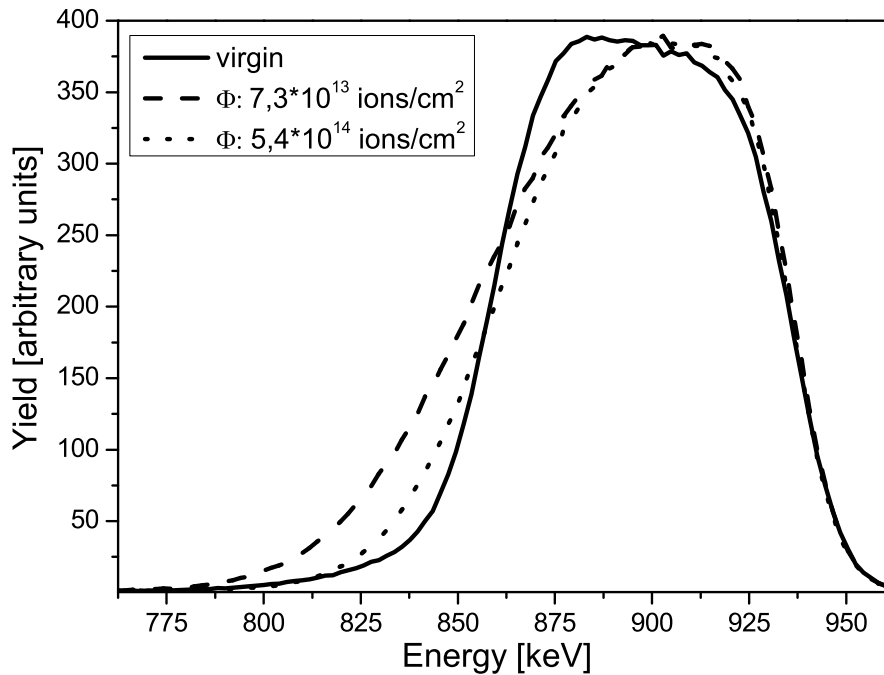


Abbildung 4.5: RBS-Spektren von 100 nm Bi auf Si. Vergleich zwischen einer unbestrahlten und zwei bestrahlten Proben. Verwendet wurde ein 350 MeV Gold-Strahl.

auf. Vielmehr stechen aus einer relativ ebenen Oberfläche einige sehr hohe Strukturen hervor. Dies war auch bei den für diese Arbeit hergestellten Proben der Fall. Die RBS-Spektren der unbestrahlten Proben zeigen einen langen Ausläufer an der niederenergetischen Flanke des Bismut-Signals. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Wenn man davon ausgehen kann, dass während der Probenpräparation noch keine Diffusion über die Grenzfläche zum Substrat stattgefunden hat, ist ein solcher Ausläufer in RBS-Spektren ein Hinweis auf extreme Oberflächenrauigkeiten, die eine nicht gaußförmige Höhenverteilung aufweisen. Bei der Auswertung der RBS-Spektren durch Anpassen einer Fehlerfunktion an die niederenergetische Flanke des Bismut-Signals, wird der durch den nicht gaußförmigen Anteil der Oberflächenrau-

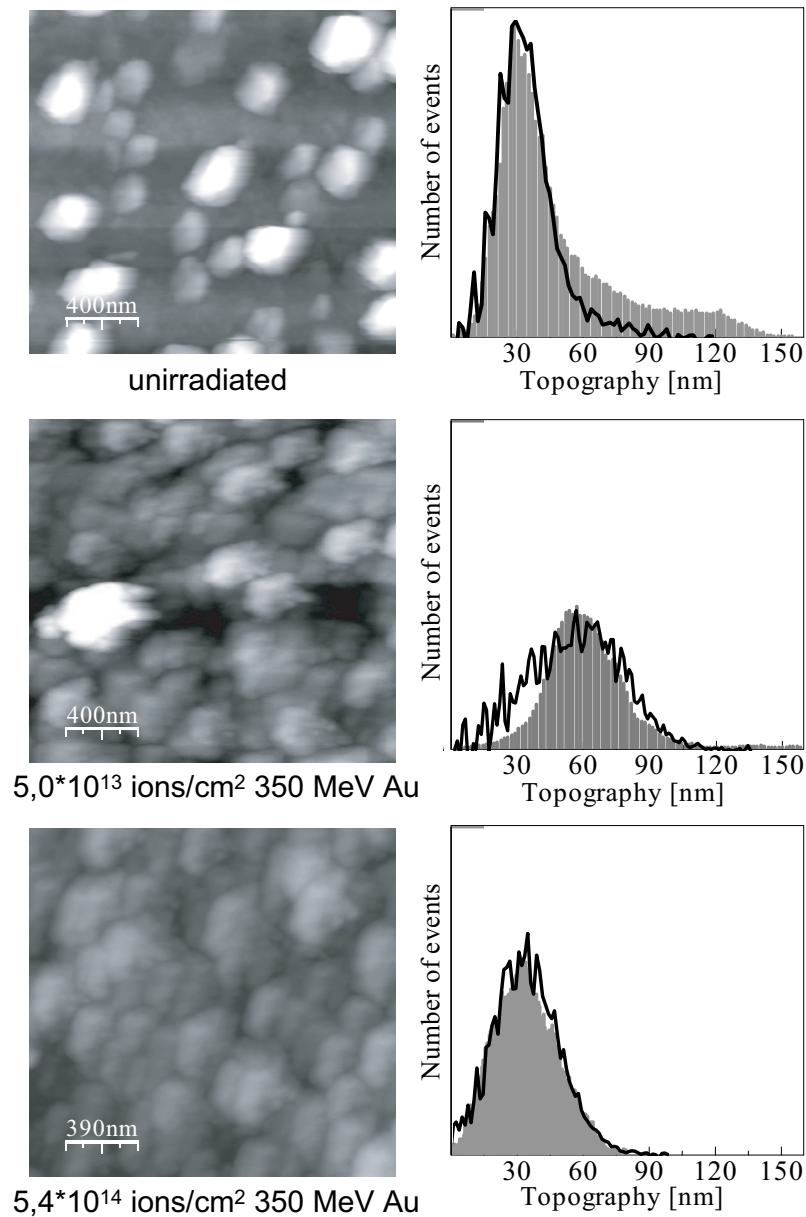


Abbildung 4.6: Aus AFM gewonnenen Höhenverteilung (Fläche) und aus RBS gewonnen Schichtdickenverteilung (Linie) für Proben mit 100 nm Bismut. Unbestrahlte Probe (oben), Probe nach einer Fluenz von $\Phi = 5,0 \cdot 10^{13} \frac{\text{ions}}{\text{cm}^2}$ Gold-Ionen (Mitte) und mit $\Phi = 5,4 \cdot 10^{14} \frac{\text{ions}}{\text{cm}^2}$ (unten).

higkeit verursachte Ausläufer nicht berücksichtigt, da er die einer Fehlerfunktion zugrunde liegenden Annahmen nicht erfüllt. Der gaußförmige Anteil der Oberflächenrauigkeit geht jedoch in die Werte von $\Delta\sigma^2$ ein. Abbildung 4.5 zeigt neben dem

Spektrum einer unbestrahlten Probe auch den Bismut-Anteil zweier RBS-Spektren von bestrahlten Proben. Beide Spektren weisen eine Flankensteigung auf, die kleiner als die der unbestrahlten Probe ist. Allerdings ist die Steigung für die höhere Fluenz größer als die für die niedrigere Fluenz. Dies spiegelt sich im Anstieg und Abfall der Werte von $\Delta\sigma^2$ wieder.

Um den Oberflächenbeitrag zu den Werten von σ^2 einschätzen zu können und Hinweise auf die Ursache der Zunahme und Abnahme der Werte von $\Delta\sigma^2$ durch die Bestrahlung zu finden, wurden an ausgewählten Proben AFM-Messungen durchgeführt. Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch einige dieser Aufnahmen. Für eine Probe mit einer nominell 100 nm dicken Bismut-Schicht haben die Strukturen der unbestrahlten Probe typischerweise Dimensionen von 350 nm im Durchmesser und Höhen von ca. 120 nm. Die durch die Bestrahlung in diesen Proben erzeugten zusätzlichen Aufwölbungen der Probenoberfläche sind hingegen mit einem Durchmesser von 300 nm und einer Höhe zwischen 20 nm und 70 nm merklich flacher. Mit zunehmender Fluenz verschwinden die vereinzelt hohen Strukturen der unbestrahlten Probe, dafür bedecken nach und nach die neuen kleineren Strukturen die ganze Oberfläche. Dies bewirkt zunächst, dass die Höhenverteilung gaußförmiger wird. Deshalb geht die Oberflächenstruktur zunehmend stärker in den Fit der Gauß'schen Fehlerfunktion ein, was den Anstieg der $\Delta\sigma^2$ Werte erklärt. Die aus den AFM-Aufnahmen gewonnene Höhenverteilung, ist aber noch relativ breit. Verschwinden bei weiterer Bestrahlung die großen Strukturen dann völlig und die ganze Oberfläche ist von relativ homogenen kleinen Strukturen bedeckt, so erhält man eine etwas schmalere aber völlig gaußförmige Höhenverteilung. Der Beitrag der Oberflächenstruktur zu den RBS-Daten wird jetzt durch den Fit mit der Gauß'schen Fehlerfunktion vollständig berücksichtigt. Je schmaler die Gaußverteilung der Oberflächenrauigkeit ist, desto kleiner werden die Werte von $\Delta\sigma^2$.

Die grauen Flächen in Abbildung 4.6 sind die aus AFM-Messungen gewonnen Höhenverteilungen für eine unbestrahlte Probe, einer Probe mit niedriger und einer Probe mit hoher Bestrahlungsfluenz. Diesen Höhenverteilungen sind die Schichtdickenverteilungen der entsprechenden Proben, wie man sie aus RBS-Spektren berechnen kann (siehe [Met97] und [Met98]), als durchgezogene Linien überlagert. Diese Schichtdickenverteilungen geben die Abweichung von einer ideal glatten Schicht wieder. Sie wurden an die Lage und die Größe des Maximums der Höhenverteilung aus den AFM-Messungen angepasst, um beide Auftragungen besser vergleichen zu können. Mit zu-

nehmender Fluenz wandert das Maximum der AFM-Höhenverteilung zusehends zu kleineren Werten, ein klarer Hinweis auf zunehmende Glätte der bestrahlten Proben. Die gute Übereinstimmung zwischen RBS und AFM, insbesondere für die dargestellte Probe mit der höchsten Bestrahlungsfluenz macht deutlich, dass die Veränderungen der RBS-Spektren vollständig durch die Änderung der Oberflächenstruktur erklärt werden können und keine Grenzflächendurchmischung auftritt.

Von den Proben mit verschiedenen Schichtdicken, die den in Abbildung 4.4 gezeigten RBS-Messungen zugrunde liegen, konnten ebenfalls einige mit dem AFM untersucht werden. Diese Daten helfen auch für diese Proben dabei, die Ergebnisse der RBS-Messungen zu interpretieren. Wie schon erwähnt zeigen unbestrahlte Proben mit einer nominell 100 nm dicken Bismut-Schicht, Strukturen mit typischerweise 350 nm Durchmesser und einer Höhe von 120 nm. Die durch die Bestrahlung in diesen Proben erzeugten zusätzlichen Aufwölbungen der Probenoberfläche hingegen haben einen Durchmesser von 300 nm und eine Höhe zwischen 20 nm und 70 nm.

Die Größe der Strukturen auf den unbestrahlten und den bestrahlten Proben hängt von der Schichtdicke ab. Für Proben mit nominell 50 nm Bismut sind die Strukturen auf den unbestrahlten Proben nur ca. 60 nm hoch, ihre laterale Ausdehnung liegt bei ca. 300 nm. Durch die Bestrahlung bilden sich zusätzliche Aufwölbungen mit einem Durchmesser von ca. 175 nm und einer Höhe zwischen 25 nm und 45 nm. Ähnlich wie bei den 100 nm-Proben kommen zu den anfänglichen, vereinzelt großen Strukturen, die gemittelt über die Probe für eine deutlich nicht gaußförmige Höhenverteilung sorgen, kleinere Strukturen hinzu. Der Abbau der großen Strukturen und der gleichzeitige Aufbau der kleinen Strukturen führt auch bei diesen Proben zu einer zunehmend gaußförmigen aber zunächst noch relativ breiten Höhenverteilung. Verschwinden die großen Strukturen, erhält man auch im Fall der 50 nm-Proben wieder eine etwas schmalere Höhenverteilung. Deshalb steigen die Werte für $\Delta\sigma^2$ für diesen Probentyp wie bei den 100 nm-Proben zunächst an und sinken dann wieder ab.

Etwas anders gelagert ist der Fall bei den Proben mit nominell 200 nm Bismut auf Silizium. Hier besitzen die Strukturen der unbestrahlten Proben eine Höhe von ca. 180 nm und einem Durchmesser von ca. 600 nm. Auf Grund des großen Durchmessers bei gleicher Anzahl der Strukturen pro Fläche, bedecken sie einen relativ großen Teil der Probenoberfläche. Dies bewirkt, dass man zumindest mit einer nahezu gaußförmigen Höhenverteilung startet. Die RBS-Spektren der unbestrahlten Proben zeigen deshalb auch keinen ausgeprägten Ausläufer an der niederenergetischen Flanke des

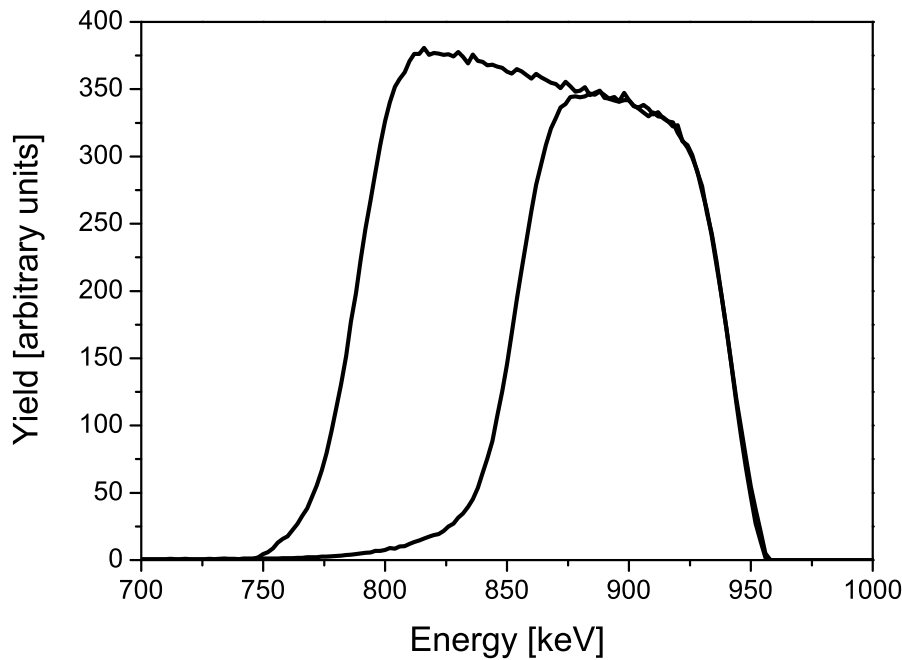


Abbildung 4.7: Bismut Anteil der RBS-Spektren von unbestrahlten Proben mit 100 nm und 200 nm Bismut auf Si. Während die niederenergetische Flanke der Probe mit 100 nm einen langen Ausläufer besitzt, ist dies bei der Probe mit 200 nm nicht der Fall.

Bismut-Signals, wie exemplarisch in Abbildung 4.7 zu sehen.

Der Abbau der großen Strukturen und der Aufbau der kleinen Strukturen führt bei diesen Proben zu einer Reduzierung der Breite der Höhenverteilung und damit zu einem Abfall der Werte für $\Delta\sigma^2$. Die Strukturen, die sich auf Grund der Bestrahlung bilden, weisen einen Durchmesser von ca. 300 nm und eine Höhe zwischen 30 nm und 70 nm auf. Damit liegen sie sehr nahe an den Größen der Strukturen der 100 nm-Proben, was auch erklärt, warum sich die $\Delta\sigma^2$ -Werte für die bestrahlten Proben mit 100 nm und 200 nm Schichtdicke demselben Wert annähern (siehe Abbildung 4.4). Die Ergebnisse der RBS-Messungen lassen sich also auch für diese Proben vollständig durch die Oberflächenstruktur der Proben und die Veränderung dieser Struktur durch die Bestrahlung erklären.

4.1.2.1 Physikalische Ursachen der Umstrukturierung

Das Verschwinden, der großen präparationsbedingten Strukturen durch die Bestrahlung, lässt sich durch eine gesteigerte Wirkung des Thermal Spike Effekts in diesen Strukturen erklären. Die Oberflächenstrukturen sind thermisch schlechter an das Substrat angekoppelt als der darunter liegende kompakte Film. Insbesondere stehen sie

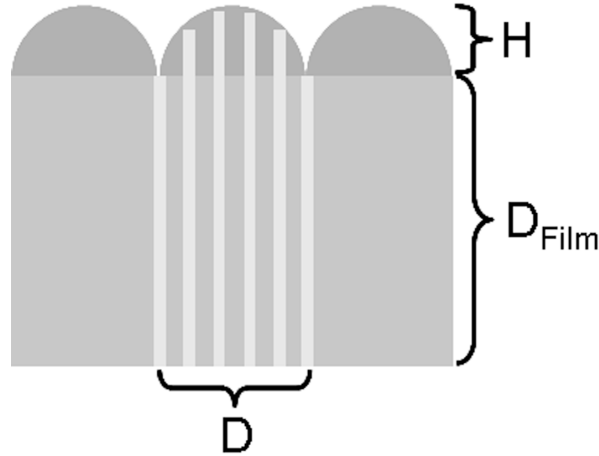


Abbildung 4.8: Schemazeichnung einer bestrahlten Bismut Probe. Mit D_{Film} ist die Dicke der ursprünglichen Schicht bezeichnet, H bezeichnet die Höhe der neu gebildeten Struktur und D den Durchmesser der selben. Die hellgrau gezeichneten Linien deuten Ionenspuren an.

nur an einer Seite im Kontakt mit gut wärmeleitendem Material, während sie ansonsten in Kontakt mit dem Vakuum stehen. Deshalb kann die in der Ionenspur deponierte Energie in ihnen nicht so schnell abgeführt werden, wie in einer ausgedehnten Bismutprobe. Das bewirkt zum einen eine deutliche Absenkung der Spurbildungsschwelle und zum anderen eine längere Lebensdauer des Thermal Spike, da das Material nicht so schnell abkühlen kann, wie dies bei einer Spur in massivem Material der Fall ist. Diese beiden Effekte bewirken, dass die isolierten Teilchen schmelzen und sich über die Oberfläche verteilen. Das Auftreten eines verstärkten Thermal Spike Effektes in thermisch schlecht angekoppelten Systemen konnte auch in anderen Experimenten nachgewiesen werden (siehe [Gup01], [Dai04], [Rum06] und [Dai06]).

Schwerer fällt es, eine Erklärung für das Entstehen der kleinen Strukturen zu finden. Denkbar wäre, dass heißes Bismut aus der Ionenspur an die Probenoberfläche gedrückt wird. Ein solcher Effekt wurde von unserer Arbeitsgruppe bei NiO gefunden

(siehe [Scha03] und [Scha05]). Allerdings sind die Strukturen bei weitem zu groß um sie einzelnen Ionenspuren zuzuschreiben. Es stellt sich daher die Frage, ob der für die Umstrukturierung notwendige Materialtransport überhaupt durch die Bestrahlung bewirkt werden kann.

Um dies abzuschätzen habe ich die größeren Strukturen der jeweiligen bestrahlten Proben typen als Testobjekt gewählt. Abbildung 4.8 zeigt schematisch den Schnitt durch eine bestrahlte Schicht. Mit D_{Film} ist die Dicke der ursprünglichen Schicht bezeichnet, H bezeichnet die Höhe der neu gebildeten Struktur und D den Durchmesser derselben. Die hellgrau gezeichneten Linien deuten einige Ionenspuren an. Das Volumen der neu gebildeten Strukturen habe ich durch die Annahme einer Kugelkappe abgeschätzt. Nimmt man als Radius einer Ionenspur 3 nm an (siehe [Duf93] und [Duf97]), so kann man aus diesem Wert und der Dicke der Schicht, das Volumen einer Ionenspur berechnen. Da ab einer Fluenz von $2 \cdot 10^{14} \frac{ions}{cm^2}$ für alle Schichtdicken keine großen Änderungen in den RBS-Messungen und den AFM-Messungen mehr auftreten, kann man davon ausgehen, dass die Umstrukturierung bei dieser Fluenz weitestgehend abgeschlossen ist. Aus dieser Fluenz und der Fläche einer Ionenspur ergibt sich, dass jeder Bereich der Probe 55 mal Teil einer heißen Ionenspur war. Aus diesen Informationen kann man eine Abschätzung gewinnen, welcher prozentuale Anteil des Materials in einer Ionenspur sich geeignet verlagern muss, damit sich die beobachteten Strukturen aufbauen können:

$$B = \frac{V_{Struktur} \cdot A_{Spur}}{55 \cdot V_{Spur} \cdot A_{Struktur}} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet B den Anteil des pro Ionenspur bewegten Volumens in Prozent, $V_{Struktur}$ bezeichnet das Volumen der Struktur, $A_{Struktur}$ ihre Grundfläche. Entsprechend bezeichnet V_{Spur} das Volumen einer Ionenspur und A_{Spur} ihre Fläche. Die Tabelle 4.1 zeigt eine Zusammenstellung der für die Abschätzung verwendeten Werte und die Ergebnisse für den jeweiligen Proben typ. Das Absinken des bewegten Spuran teils mit zunehmender Schichtdicke, liegt im wesentlichen am größeren Spurvolumen bei dickeren Schichten. Doch selbst für 50 nm Schichten liegt der bewegte Anteil des Spurvolumens unterhalb von 1%. Es muß also pro Ioneneinschlag nur eine sehr kleine Menge Material transportiert werden, um die beobachteten Strukturen aufzubauen. Auch muss der Transport nicht über weite Strecken erfolgen, da jede Stelle der Struktur mehrfach Teil einer heißen Ionenspur ist. Der benötigte Materialtransport für

	50 nm Bismut	100 nm Bismut	200 nm Bismut
Volumen Struktur	$4,77 \cdot 10^5 \text{ nm}^3$	$1,47 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$	$1,55 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$
Fläche Struktur	$2,5 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$	$7,0 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$	$7,2 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$
Volumen der Ionenspur	$1,41 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$	$2,83 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$	$5,65 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$
Bewegter Bruchteil	0,7%	0,4%	0,2%

Tabelle 4.1: Abschätzungen zum Massentransport in bestrahlten Bismut-Proben

die Bildung der neuen Strukturen lässt sich also ohne weiteres durch Hochenergie-Ionenbestrahlung erklären.

Es stellt sich allerdings die Frage, welcher Prozess diese Umstrukturierung treibt. Eine Möglichkeit könnten laterale Druckspannungen sein, wie sie durch Bestrahlung mit schnellen Schwerionen häufig in Dünnschichtsystemen erzeugt werden. Dass die Oberflächen von verspannten Schichten instabil sind, kennt man insbesondere aus der

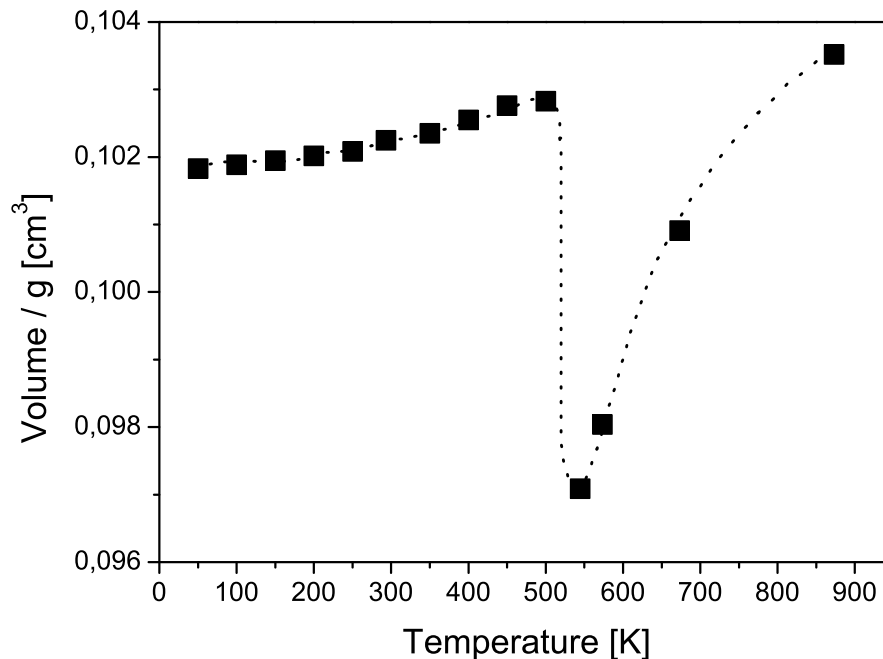


Abbildung 4.9: Volumen von einem Gramm Bismut als Funktion der Temperatur. Die eingezeichnete gepunktete Linie dient nur der Führung des Auges.

Heteroepitaxie. Die Quelle der Verspannungen ist im Fall der Umstrukturierung der verwendeten Bismut-Schichten zwar nicht die Gitterfehlpassung aber die Möglichkeit

die Verspannungen abzubauen, dürfte ähnlich sein. Exemplarisch sei hier auf die ausführliche Behandlung von Gao und Nix [Gao99] verwiesen, in der die Autoren ein theoretisches Modell für den Abbau von Druckspannungen, in heteroepitaktischen Dünnschichten, durch Ausbildung kugelkappenartiger Rauigkeiten, ausführlich behandeln. Es erscheint zumindest denkbar, dass sich ein gewisser Teil des Bismuts, getrieben durch die Verspannungen so verlagert, dass eine Oberfläche entsteht, welche die Spannungen wie in [Gao99] beschrieben, minimiert.

Nun möchte ich noch ein sehr einfaches Modell vorstellen, wie sich durch die Bestrahlung Druckspannungen in den Bismut-Schichten aufbauen könnten. Dieses Modell ist nicht als abschließende Erklärung, sondern als möglicher Denkansatz für die zukünftige Forschung gedacht. Grundlage für dieses Modell ist die Dichteanomalie von

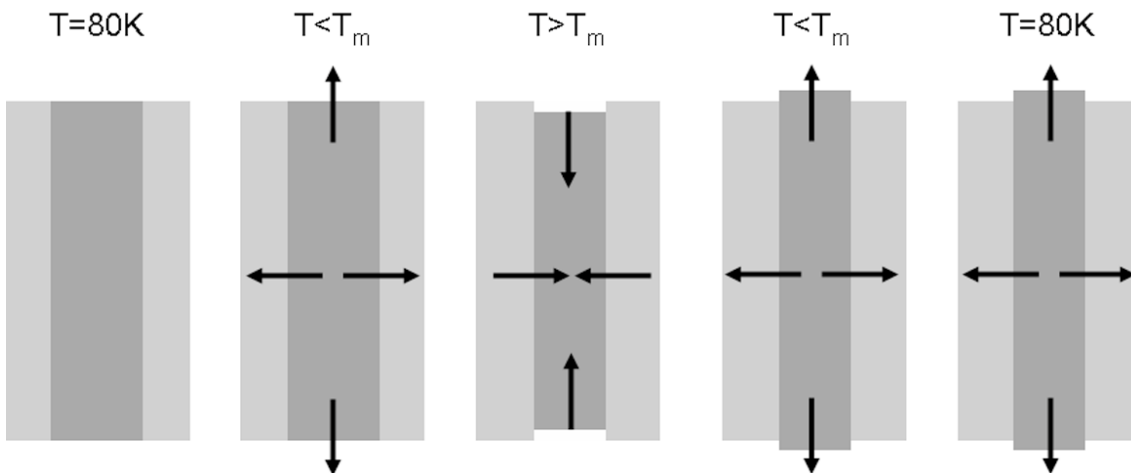


Abbildung 4.10: Schemazeichnungen zum Modell des Spannungsaufbaus in Bismut. Zur Vereinfachung ist eine dünne freitragende Schicht dargestellt.

Bismut. Bismut besitzt im flüssigen Zustand eine Dichte von $\rho_{li} = 10,03 \frac{g}{cm^3}$, während festes Bismut bei Raumtemperatur nur eine Dichte von $\rho_{so} = 9,8 \frac{g}{cm^3}$ besitzt. Abbildung 4.9 zeigt das Volumen von einem Gramm Bismut als Funktion der Temperatur zwischen 50 K und 875 K. Man sieht deutlich, dass Bismut sein geringstes Volumen beim Schmelzpunkt (544,5 K) besitzt.

Die Proben befanden sich während der Bestrahlung bei 80 K. In Anlehnung an Rechnungen zum Thermal Spike in Bismut (siehe Abbildung 2.4), kann man davon ausgehen, dass sich das Bismut in der Spur nie auf mehr als 650 K erwärmt. Bei dieser

Temperatur ist die Dichte von Bismut zwar geringer als am Schmelzpunkt, aber immer noch deutlich größer als im festen Zustand.

Wird die Probe von einem Ion getroffen, so erwärmt sich das Material entlang der Flugbahn des Ions und dehnt sich aus. Da das Material noch fest ist und sich nicht bewegen kann, bilden sich Druckspannungen in alle Richtungen auf (siehe hierzu Abbildung 4.10, Bild $T = 80\text{ K}$ und Bild $T < T_m$). Überschreitet die Temperatur im Bereich um die Flugbahn des Ions die Schmelztemperatur von Bismut, schmilzt das Material auf und es verringert sich durch die Dichteanomalie das Volumen. Die zuvor aufgebauten Druckspannungen können relaxieren und es bauen sich Zugspannungen in alle Richtungen auf. Da das geschmolzene Material sich jetzt in der Ionenspur bewegen kann, wird es sich entlang der Flugbahn des Ions zusammenziehen, lateral aber überall im Kontakt mit der umgebenden Matrix bleiben (siehe Abbildung 4.10, Bild $T > T_m$). Sinkt die Temperatur wieder, so wird das Material, ausgehend von der die Spur umgebenden kalten Matrix, wieder erstarren. Dabei dehnt sich das Material in alle Richtungen aus und es bauen sich wieder allseitige Druckspannungen auf. Ein Teil des Druckes kann sich möglicherweise dadurch abbauen, dass noch flüssiges Material aus dem inneren Bereich der Ionenspur an die Probenoberfläche gedrückt wird (siehe Abbildung 4.10, viertes Bild, $T < T_m$). Ein Teil der Druckspannungen, insbesondere radial von der Spur nach außen, werden beim vollständigen Erstarren des Materials eingefroren (siehe Abbildung 4.10, letztes Bild, $T = 80\text{ K}$). Addiert sich dieser Effekt über viele Ioneneinschläge auf, so steht die ganze Schicht letztlich unter lateralen Druckspannungen, die als treibende Kraft für die Umstrukturierung der Probenoberfläche wirken.

Interessanterweise wurde ein sehr ähnlicher Umstrukturierungseffekt wie ich ihn für Bismut-Schichten gefunden habe, auch in dünnen Germanium-Schichten auf c-Si beobachtet (siehe [Bha97] und [Lob99]), die mit schnellen Schwerionen bestrahlt wurden. Da auch Germanium ein Material mit Dichteanomalie ist, was Bhagwat [Bha97] und Lobo [Lob99] in ihren jeweiligen Veröffentlichungen aber nicht erwähnen, könnte dieser Effekt möglicherweise in allen Materialien auftreten, die eine Dichteanomalie aufweisen.

4.1.3 Bismut Diffusion in SiO_2

Dass entgegen der Erwartung im System Bismut- SiO_2 keine ionenstrahlinduzierte Grenzflächendurchmischung auftritt, wurde auch von R. Nakatani und Kollegen

[Nak05] gefunden. Diese Arbeit erwähnt als mögliche Gründe für das Ausbleiben einer Grenzflächendurchmischung nicht näher bezeichnete chemische Kräfte, welche die Diffusion in der geschmolzenen Ionenspur unterdrücken.

Bei Experimenten zur Grenzflächendurchmischung im Bereich des nuklearen Energieverlustes hat man in zahlreichen Materialsystemen einen Einfluss der Mischenthalpie auf die erzielte Grenzflächendurchmischung beobachtet (siehe exemplarisch [Bol94] und [Cre96]). Dabei kann die Grenzflächendurchmischung, je nach Vorzeichen der Mischenthalpie, den für ballistische Grenzflächendurchmischung erwarteten Wert sowohl deutlich überschreiten als auch deutlich unterschreiten.

Interessant ist die Frage, ob es tatsächlich chemische Gründe für das Ausbleiben der Grenzflächendurchmischung gibt. Deshalb habe ich einige Experimente gemacht, um zu klären, ob Bismut in SiO_2 diffundieren kann. Dafür wurden an der Universität Göttingen spezielle Proben hergestellt. In eine 250 nm dicke $\alpha\text{-SiO}_2$ -Schicht auf einem Silizium-Wafer wurden mit 400 keV Energie Bismut-Ionen implantiert. Dabei wurden jeweils $2,0 \cdot 10^{16}$ Ionen/ cm^2 in den Proben platziert. Die Analyse der RBS-

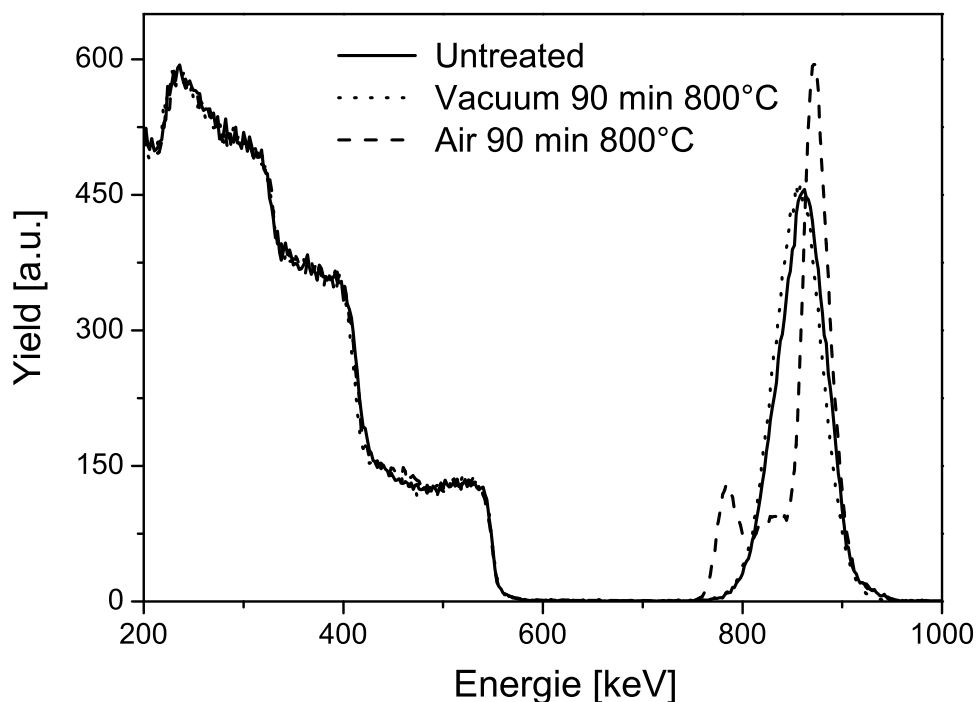


Abbildung 4.11: RBS-Spektren von Bismut implantierten Proben. Durchgezogene Linie: Unbehandelten Probe, gepunktete Linie: Probe nach 90 min bei 800 °C in Vakuum, gestrichelte Linie: 90 min bei 800 °C an Luft.

Spektren der unbehandelten Proben bestätigte die Menge des implantierten Bismuts. Auch das Maximum des gaußförmigen Implantationsprofils befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Simulation mit dem Programm SRIM, in einer Tiefe von 115 nm.

Da bekannt ist, dass die Diffusion von Halbmetallen in Silikaten von der Verfügbarkeit von zusätzlichem Sauerstoff abhängen kann [Fre81], wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Zwei Serien mit je sechs implantierten Proben wurden bei 600 °C, 700 °C und 800 °C für 45 min beziehungsweise 90 min ausgeheizt. Dabei befand sich eine Serie der Proben an Luft, die andere Serie in einem Vakuum von $1,2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die so behandelten zwölf Proben wurden, ebenso wie vier unbehandelte Referenzpro-

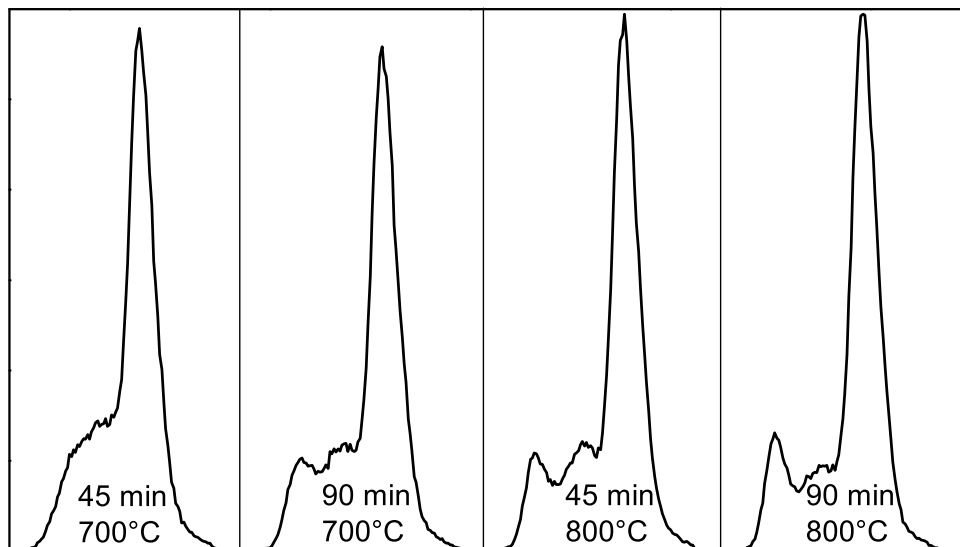


Abbildung 4.12: Bismut Signale aller RBS-Spektren der an Luft geheizten Proben, die eine Veränderung zeigen. Die Temperatur und Dauer des Heizens sind dem jeweiligen Spektrum beigefügt.

ben, mit RBS charakterisiert. Bei den im Vakuum ausgeheizten Proben zeigte kein Spektrum eine Abweichung von den Referenzproben. Selbst nach 90 min Heizen bei 800 °C stimmte die Breite, die Höhe und die Lage des Maximum sowie die Fläche des Bismut-Signals mit den Werten der unbehandelten Proben überein. Abbildung 4.11 zeigt exemplarisch drei der gemessenen RBS-Spektren. Wie man sieht decken sich die Bismut-Signale der unbehandelten Probe und der am intensivsten behandelten Probe der Vakuum-Messreihe nahezu perfekt. Anders die an Luft beheizten Proben. Gezeigt ist auch hier die am intensivsten behandelte Probe. Es ist deutlich sichtbar,

dass sich das Bismut in der SiO_2 -Schicht bewegt hat. Ein Teil des Bismuts wandert Richtung Grenzfläche, ein anderer Teil wandert leicht in Richtung Probenoberfläche. Die Menge des in der Schicht vorhandenen Bismuts bleibt aber bei allen Proben erhalten. Abbildung 4.12 zeigt das Bismut-Signal der RBS-Spektren aller Proben, die eine Veränderung durch das Heizen erfahren haben. Wie zu erwarten, nimmt die Veränderung mit zunehmender Dauer und steigender Temperatur des Heizens zu. Auffallend ist, dass sich der Anteil des Richtung Probenoberfläche diffundierenden Bismuts kaum unterscheidet, während die Menge Bismut, welche die Grenzfläche erreicht, sich erhöht. Das Bismut scheint sich an der Grenzfläche anzureichern.

Aus diesen Experimenten lässt sich schlußfolgern, dass Bismut nur dann durch eine SiO_2 -Matrix diffundieren kann, wenn zusätzlicher Sauerstoff zur Verfügung steht. Einen ähnlichen Effekt kennt man auch von in SiO_2 implantierten Alkalihalogeniden, welche die Rekristallisation von SiO_2 beschleunigen, sofern zusätzlicher Sauerstoff vorhanden ist (siehe [Roc99], [Bol99], [Gus00], [Roc00] und [Bol00]).

Um die Abhängigkeit der Diffusion von zusätzlichem Sauerstoff zu verstehen, muss man sich mit der Struktur von SiO_2 näher befassen. Die Basiseinheit von SiO_2 besteht aus einem Silizium Ion, das von vier Sauerstoffatomen in Form eines Tetraeders umgeben ist. Die Sauerstoff-Ionen bilden Brücken zwischen den einzelnen Tetraedern, sodass jedes brückenbildende Sauerstoff-Ion Teil von zwei Tetraedern ist. Die Existenz des brückenbildenden Sauerstoffs ermöglicht die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Dieses Netzwerk lässt sich jedoch durch sogenannte Netzwerkwandler aufbrechen. Dabei handelt es sich um Metalloxide, die das SiO_2 Netzwerk an der Stelle eines brückenbildenden Sauerstoffs aufbrechen. Als Folge entstehen ein vollständiger und ein unvollständiger Silizium Tetraeder. Ein Sauerstoff-Ion des Metalloxids füllt den unvollständigen Tetraeder auf, was der Bildung zweier nicht brückenbildender Sauerstoff-Ionen entspricht. Den dadurch entstehenden lokalen Ladungsüberschuß neutralisiert das Metall-Ion. Durch den Zusatz von Netzwerkwandlern wird das SiO_2 Netzwerk aufgelockert und die Diffusion von Ionen durch SiO_2 ermöglicht.

Damit Bismut durch das SiO_2 Netzwerk diffundieren kann, muss also zusätzlicher Sauerstoff vorhanden sein. Dann kann sich Bismutoxid bilden und als Netzwerkwandler wirken. Da sich die Proben während der Hochenergie-Ionenbestrahlung im Vakuum befinden, ist kein zusätzlicher Sauerstoff vorhanden und es kann, wie beobachtet, keine Diffusion von Bismut auftreten.

Gestützt wird dieses Ergebnis auch durch die Dissertation von Ralf Büngener [Bün03].

Er untersucht in seiner Arbeit ebenfalls die Diffusion von Bismut in SiO_2 . Seine Bismut Schichten enthalten allerdings, bedingt durch die Präparation, eine nicht näher quantifizierte Menge Sauerstoff. Dennoch ist die Diffusion von Bismut in seinen Experimenten gering. Wichtiger ist vielleicht noch die Löslichkeitsgrenze für Bismut in SiO_2 , die Büngener zu $3,9 \cdot 10^{17} \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3}$ angibt. Das heißt, selbst wenn etwas zusätzlicher Sauerstoff vorhanden ist, ist die Menge Bismut, die sich in SiO_2 lösen lässt, sehr begrenzt. Diese Eigenschaft erklärt möglicherweise auch, warum sich das Bismut in den an Luft ausgeheizten Proben an der Grenzfläche anreichert. Wenn die Löslichkeitsgrenze erreicht ist, bilden sich Bismut Ausscheidungen an der Grenzfläche.

4.1.3.1 Abschließende Betrachtungen

Entgegen dem bisherigen Stand der Erwartung, konnte in dieser Arbeit keine Grenzflächendurchmischung im System Bi/SiO_2 gefunden werden. Allerdings ist es im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal gelungen zu zeigen, dass dies auf chemische Potentiale zurückzuführen ist. Ohne zusätzlichen Sauerstoff kann Bismut in einer SiO_2 -Matrix nicht diffundieren.

Die ebenfalls zum ersten Mal beobachtete Umstrukturierung der Bismut-Schichten durch die Bestrahlung ist zwar nur in Ansätzen verstanden, aber die Parallelen zu den Ergebnissen in Germanium deuten auf einen Effekt hin, den alle Materialien mit Dichteanomalie gemeinsam haben. Eine systematische Untersuchung dieses Effektes stellt ein interessantes Feld für zukünftige Forschungen dar.

4.2 Bariumfluorid und Kalziumfluorid

Wie bei Bismut boten sich ionisch gebundene Materialien deshalb für eine Untersuchung an, weil sie sensitiv auf elektronischen Energieverlust sind (siehe [Schw03] und [Tou03]). Eine interessante Besonderheit ist die von anderen Isolatoren abweichende Spurmorphologie. Statt zylinderförmiger amorpher Spuren, bilden ionische Kristalle, auch bei hohen Werten des elektronischen Energieverlustes, unterbrochene Spuren mit einer facettenartigen Struktur aus Kolloiden [Jen98]. Umgeben ist die eigentliche Ionenspur von zahlreichen Gitterfehlern, insbesondere Farbzentren (siehe [Boc01], [Dav02], [Boc02] und [Sal03]). Es stellte sich daher die Frage, ob die Ionenspuren in diesen Materialien durch einen anderen Mechanismus verursacht werden, als die amorphen Spuren in kovalent gebundenen Materialien. Ich habe deshalb untersucht, ob auch Bariumfluorid und Kalziumfluorid sich bei Experimenten zur Grenzflächendurchmischung ähnlich verhalten, wie kovalent gebundene Materialien die von Beate Schattat im Rahmen ihrer Promotion untersucht wurden [Scha03].

Auf BaF_2 und CaF_2 lag der Schwerpunkt deshalb, weil nicht alle ionisch gebundenen Materialien sich für die in dieser Arbeit vorgesehenen Experimente eigneten. In relativ umfangreichen Vorexperimenten hat sich gezeigt, dass Natriumchlorid und Cäsiumchlorid sich nicht eignen, da sie stark hygroskopisch sind. Die dünnen Schichten werden deshalb an Luft sehr schnell zerstört. Auch durch Abdecken der Proben durch Aufspütern beziehungsweise Aufdampfen dünner Metall-Deckschichten, ließ sich die Zerstörung der Schichten nicht ausreichend lange hinauszögern. Aus Lithiumfluorid und Magnesiumfluorid ließen sich zwar ausreichend haltbare Schichten herstellen, doch sind die Elemente dieser Materialien sehr leicht, was eine Analyse der RBS-Spektren dieser Schichten deutlich erschwert (siehe Abschnitt 3.3.1.2, insbesondere Abbildung 3.12). Aus Bariumfluorid und Kalziumfluorid lassen sich hinreichend stabile Schichten herstellen und Barium beziehungsweise Kalzium sind schwer genug, um bei RBS-Messungen selbst für dickere Schichten, ein klar vom Substrat getrenntes Signal zu liefern. Es wurde bei den RBS-Spektren immer die niederenergetische Kante dieser beiden Elemente ausgewertet. Alle im Rahmen dieser Arbeit in Bariumfluorid und Kalziumfluorid gefundenen Effekte treten ähnlich in Lithiumfluorid und Magnesiumfluorid auf, allerdings wurden sie auf Grund der eben geschilderten Schwierigkeiten nicht systematisch untersucht.

4.2.1 Ionenstrahlinduziertes Mischen

Als Substrate für die Mischexperimente mit Bariumfluorid und Kalziumfluorid wurden Wafer aus kristallinem Silizium, auf kristallines Silizium aufgesputtertes amorphes Silizium und Silizium-Wafer mit 250 nm thermisch hergestelltem SiO_2 an der Oberfläche, verwendet. Es kamen damit sowohl Halbleiter als auch Isolatoren zum Einsatz und amorphe ebenso wie kristalline Materialien. Die BaF_2 und CaF_2 Deckschichten, die unter den in Abschnitt 3.1.2 geschilderten Bedingungen auf beheizten Substraten aufgewachsen wurden, erfüllen alle Anforderungen um Aussagen über die ionenstrahlinduzierte Grenzflächendurchmischung machen zu können. Ihre Oberfläche

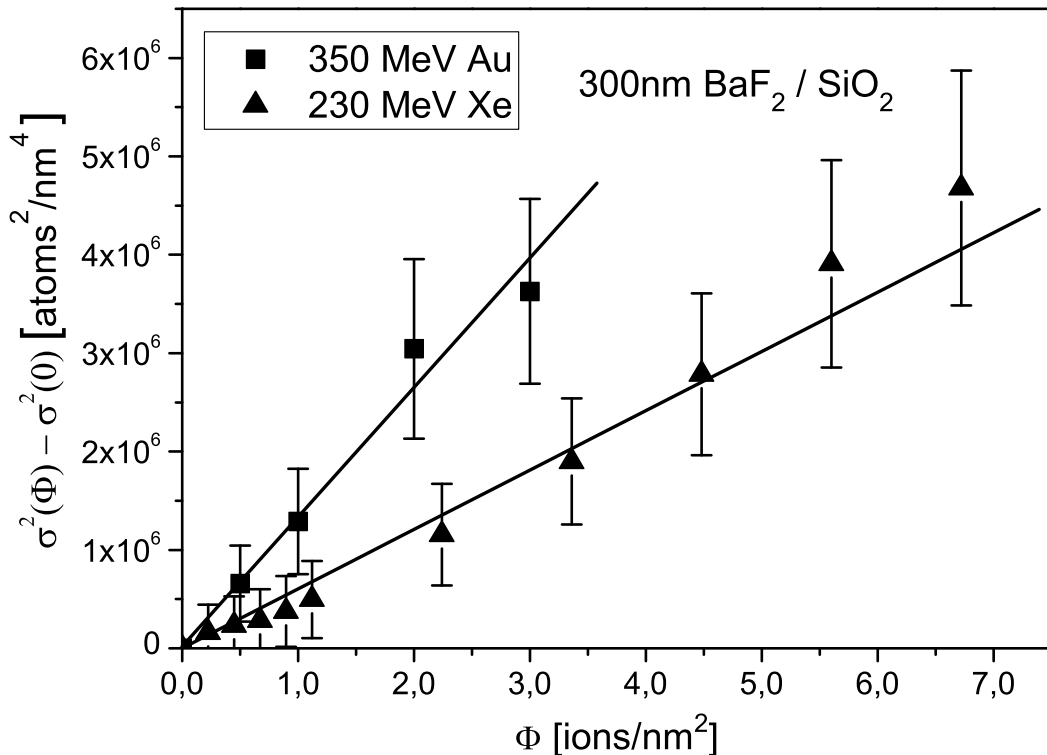


Abbildung 4.13: $\sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0)$ als Funktion von Φ für 300 nm BaF_2 , hergestellt auf beheiztem SiO_2 -Substrat. Gezeigt sind Ergebnisse für Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen und 230 MeV Xenon-Ionen.

ist vor und nach der Bestrahlung so glatt, dass Oberflächeneffekte viel zu klein sind, um einen Einfluss auf die RBS-Spektren zu haben, wie es bei den Bismutproben der Fall war (siehe Abschnitt 4.1.2). Die aus AFM-Messungen bestimmten RMS-Werte für diese Proben bewegen sich sowohl für die unbestrahlten als auch für die mit den

höchsten Fluenzen bestrahlten Proben, im Bereich zwischen 2,3 nm und 4,5 nm. Damit liegen sie unter dem Auflösungsvermögen von Oberflächenrauigkeiten mit RBS, das bei ca. 10 nm liegt [Chu78].

Außerdem schwanken die aus den RBS-Spektren der unbestrahlten Proben gewonnenen Werte für σ^2 bei auf diese Art hergestellten Proben nur minimal. Da die Kanten in den RBS-Spektren dieser Proben nicht durch Oberflächeneffekte oder Porosität beeinflusst sind, bietet sich eine Auftragung wie in Abbildung 4.13 an. Man bildet die Differenz zwischen den quadrierten Sigma-Werten für die bestrahlten Proben ($\sigma^2(\Phi)$) und den quadrierten Sigma-Werten des zugehörigen unbestrahlten Referenzbereichs ($\sigma^2(0)$). Da sich die aus den RBS-Messungen bestimmten Werte von σ^2 aus den eigentlichen Effekten, der Detektorauflösung und dem Energiestraggling zusammensetzt,

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{Detektor}}^2 + \sigma_{\text{Stragglung}}^2 + \sum \sigma_{\text{Effekte}}^2 \quad (4.2)$$

kann man durch Bildung der Differenz die Beiträge der Detektorauflösung und des Energiestragglings beseitigen:

$$\sigma^2(\Phi) - \sigma^2(0) = \sum \sigma_{\text{Effekte}}^2 \quad (4.3)$$

Die so erhaltenen Werte, aufgetragen über der Fluenz Φ , zeigen einen linearen Zusammenhang, wie man dies für das Ionenmischen erwartet (siehe Abbildung 4.13). Die Steigung der gefitteten Geraden entspricht der Mischrate und diese nimmt mit steigenden S_e -Werten zu.

Doch nicht alle Werte für Mischraten wurden auf diese Weise gewonnen. Auch Schichten die auf unbeheizten Substraten hergestellt wurden, eignen sich hierfür. Diese Schichten sind zwar porös, doch wird die Porosität durch die Bestrahlung sehr schnell reduziert und für höhere Fluenzen wird die Veränderung der σ^2 -Werte durch die Grenzflächendurchmischung dominiert (siehe Abschnitt 4.2.2). Da die σ^2 -Werte für die unbestrahlten Bereiche bei diesem Probenotyp schwanken, habe ich für den Datenpunkt bei $\Phi = 0$ den Mittelwert aller $\sigma^2(0)$ -Werte für die Proben einer Serie gleichzeitig hergestellter Proben gebildet. Da bei dieser Art der Auftragung der Beitrag der Detektorauflösung und des Energiestragglings nicht durch Bildung der

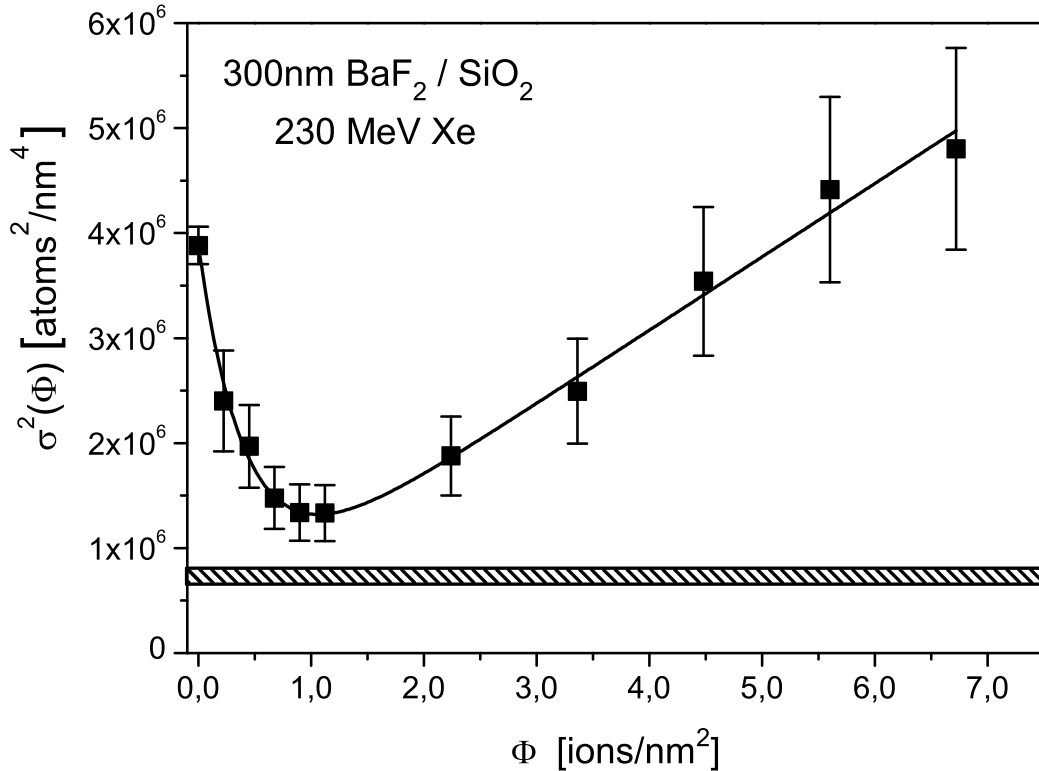


Abbildung 4.14: σ^2 als Funktion von Φ für 300 nm poröses BaF₂ auf SiO₂ und Bestrahlung mit 230 MeV Xenon-Ionen. Man sieht deutlich den Übergang von der Homogenisierung zur Grenzflächendurchmischung. Der gestrichelte Bereich deutet den Wert an, den man unter Berücksichtigung von Energiestragling und Detektorauflösung für eine ideal glatte und dichte Schicht erwartet.

Differenz beseitigt wird, muss man diese Effekte gegebenenfalls berücksichtigen. Ein Beispiel für eine solche Auftragung der Werte von $\sigma^2(\Phi)$ für Proben mit 300 nm porösem BaF₂ auf SiO₂ und die Bestrahlung mit 230 MeV Xenon-Ionen ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Der schraffierte Bereich deutet an, welchen Wert von σ^2 man für eine glatte und dichte Schicht erwartet, wenn man die Beiträge der Detektorauflösung und des Energiestraglings berücksichtigt. Die Datenpunkte habe ich mit folgender Funktion gefittet:

$$\sigma^2(\Phi) = \sigma^2(0) \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{\Phi_{crit}}\right) + k \cdot \Phi + c \quad (4.4)$$

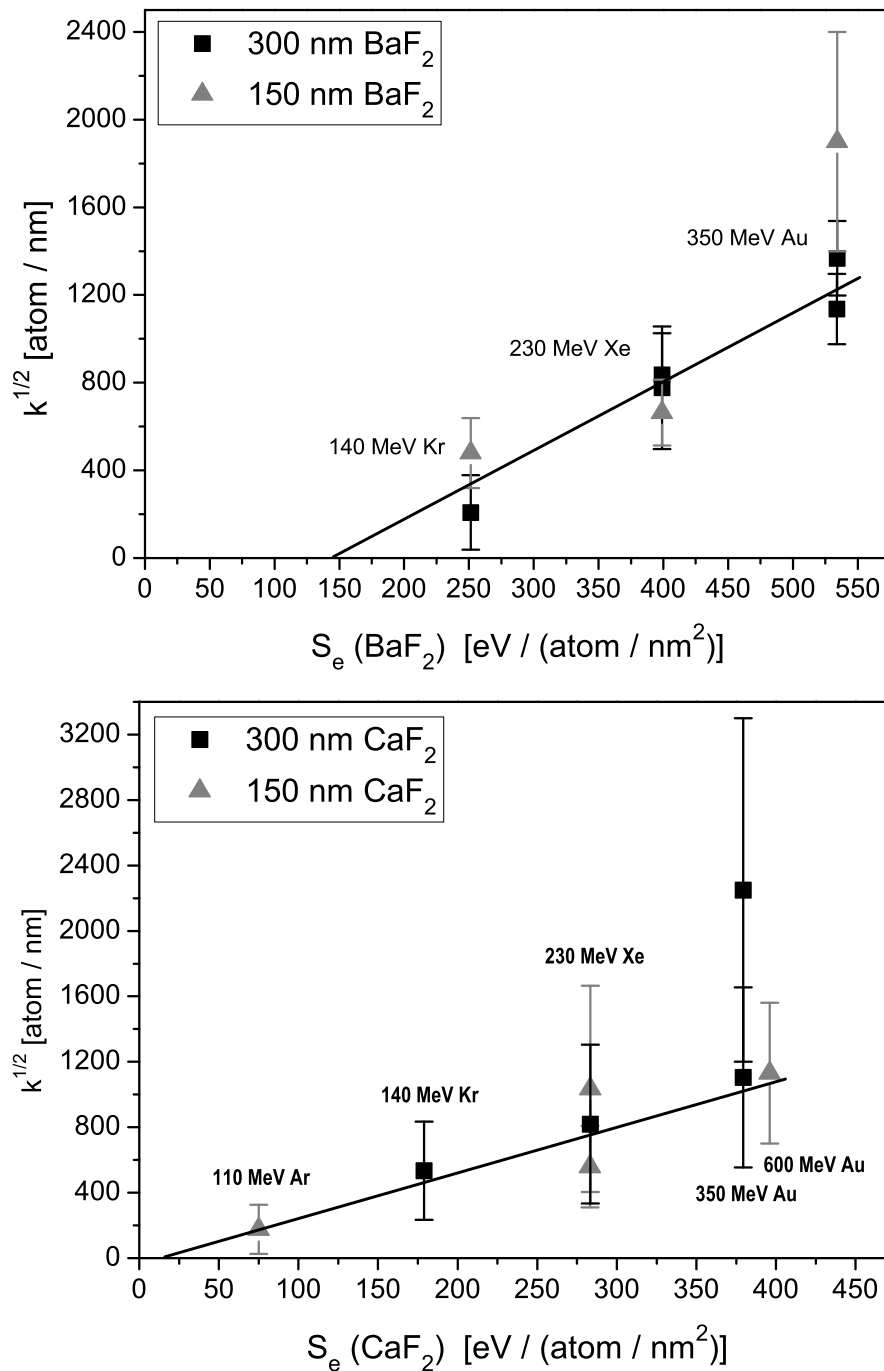


Abbildung 4.15: $k^{1/2}$ als Funktion vom S_e der Deckschicht für 150 nm und 300 nm Schichtdicke auf SiO₂ für BaF₂ (oben) und CaF₂ (unten).

In dieser Funktion berücksichtigt der Exponentialteil die Abnahme der Porosität, beziehungsweise die Homogenisierung der Dichte der Proben, als Folge der Bestrahlung. Auf diesen Effekt wird in Abschnitt 4.2.2 detailliert eingegangen. Der Beitrag

der Grenzflächendurchmischung wird durch den Term $k \cdot \Phi$ berücksichtigt, wobei k die Mischrate und Φ die Bestrahlungsfluenz ist. In die Konstante c gehen die Detektorauflösung und das Energiestraggling ein. Die auf unbeheizten Substraten aufgewachsenen Schichten sind zwar porös, doch die aus AFM-Messungen bestimmten RMS-Werte für die Oberflächen dieser Proben bewegen sich sowohl für die unbestrahlten als auch für die mit den höchsten Fluenzen bestrahlten Proben, im Bereich zwischen 2,2 nm und 3,4 nm. Damit liegen die Oberflächeneffekte auch für diese Proben unter dem Auflösungsvermögen von RBS.

Wie im Abschnitt 2.3 erläutert, erwartet man, dass die Grenzflächendurchmischung erst oberhalb eines systemabhängigen S_e -Wertes einsetzt. Außerdem sollte die Mischrate quadratisch mit steigendem Energieverlust zunehmen. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht der verwendeten Ionenstrahlen und den jeweiligen elektronischen Energieverlusten in den verwendeten Materialien. Die Werte wurden mit dem Programm SRIM 2003 berechnet. Da man für die Grenzflächendurchmischung durch

	BaF ₂	CaF ₂	SiO ₂	Si
110 MeV Ar	104,2	72,0	59,2	78,3
140 MeV Kr	253,9	178,9	141,9	185,8
230 MeV Xe	399,0	283,4	225,5	296,0
350 MeV Au	534,1	379,3	302,0	396,9
600 MeV Au	576,5	396,1	327,2	433,6

Tabelle 4.2: S_e -Werte in $\frac{eV \cdot nm^2}{atom}$ für alle Ionenstrahlen und Materialien

Hochenergie-Ionenbestrahlung keine Abhängigkeit von der Schichtdicke erwartet, habe ich sowohl für BaF₂ als auch für CaF₂ die Proben mit 150 nm und 300 nm dicker Deckschicht gemeinsam ausgewertet. Abbildung 4.15 zeigt oben ein solches Diagramm für 150 nm und 300 nm BaF₂-Schichten auf SiO₂ und unten das entsprechende Diagramm für CaF₂. Aufgetragen sind die Werte für $k^{\frac{1}{2}}$ jeweils über dem elektronischen Energieverlust in der Deckschicht.

4.2.1.1 Stöchiometrie der bestrahlten Fluoridschichten

Da sowohl Bariumfluorid als auch Kalziumfluorid zu einem gewissen Grad radiolytisch sind, habe ich die Stöchiometrie der mit den höchsten Fluenzen bestrahlten Proben

bestimmt. In den RBS-Spektren der bestrahlten Proben lässt sich keine Abweichung von der ursprünglichen Stöchiometrie finden. Da RBS aber für den Nachweis leichter Elemente wie Fluor nur bedingt geeignet ist, wurden am Hahn–Meitner–Institut einige ERDA-Messungen durchgeführt. Diese Messungen wurden an Proben durchgeführt, die nach der Bestrahlung mehr als ein Jahr an Luft gelagert worden waren. Sollten die Proben Fluor verlieren, könnte sich in dieser Zeit Barium– beziehungsweise Kalziumoxid bilden. Doch auch die ERDA-Ergebnisse zeigen keine Abweichung von der ursprünglichen Stöchiometrie. Das Verhältnis von Fluor zu Barium beziehungsweise Kalzium beträgt zwei zu eins. Zwar konnte mit ERDA auch etwas Sauerstoff in den Proben nachgewiesen werden, dieser bildet aber mit dem gefundenen Wasserstoff das für Wasser zu erwartende Verhältnis von zwei Teilen Wasserstoff auf ein Teil Sauerstoff. Ich gehe davon aus, dass es sich also um Wasser handelt, das durch die Lagerung an Luft und die leichte Hygroskopie der Materialien, in den Schichten eingelagert wurde. Alle Aussagen über das Verhalten der Schichten beziehen sich also definitiv auf BaF_2 und CaF_2 .

4.2.1.2 Schwellen der Grenzflächendurchmischung

Experimente zur Grenzflächendurchmischung bestimmen die Spurbildungsschwelle für das weniger empfindliche Material. Um eine Grenzflächendurchmischung zu erzielen braucht man weder eine durchgehend aufgeschmolzene Spur noch eine permanente Veränderung im Material. Es genügt, wenn das weniger sensitive Material in kleinen Bereichen an der Grenzfläche aufschmilzt. Außerdem ist Grenzflächendurchmischung ein irreversibler Prozess. Solche Experimente bestimmen sehr exakt die untere Grenze der Spurbildung (siehe Abschnitt 2.2.3). Allerdings können chemische Effekte eine Rolle spielen, wie das Beispiel der Bismut–Proben in dieser Arbeit deutlich zeigt.

Vergleicht man die so bestimmten Schwellen mit Schwellen für andere Effekte, die durch Hochenergie–Ionenbestrahlung verursacht werden, so gilt es immer sorgfältig zu prüfen, was die besagte Schwelle tatsächlich bestimmt. Untersucht man Proben mit Hilfe der Transmissions–Elektronen–Mikroskopie (TEM), so müssen die Spuren, um entdeckt zu werden, das Material permanent verändern. Diese Veränderungen können aber durch Rekristallisationseffekte während der Präparation der bestrahlten Proben für die TEM–Aufnahmen, rückgängig gemacht werden.

Auch für Experimente, bei denen Spuren durch chemisches Ätzen der Proben sichtbar gemacht werden, muss die Probe durch den Ioneneinschlag dauerhaft verändert

worden sein. Bei diesen Experimenten ist außerdem oft eine durchgängige Spur notwendig.

Experimente zur plastischen Deformation, insbesondere zum Hammering-Effekt, benötigen weder eine permanent sichtbare noch ein durchgehende Ionen-Spur, die Spur-Fragmente müssen aber eine Vorzugsrichtung aufweisen.

Wenn keine Rekristallisation auftritt, sind Experimente zum Anschwellen von kristallinen Schichten, das durch den Dichteunterschied zwischen amorpher und kristalliner Matrix verursacht wird, ähnlich sensitiv wie Experimente zur Grenzflächendurchmischung. Um ein Anschwellen der Probe zu erzielen reicht es, wenn entlang der Flugbahn des Ions, lokal amorphe Bereiche erzeugt werden.

4.2.1.3 Auswertung der Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung

Da es plausibel erscheint, dass die Grenzflächendurchmischung sowohl vom Energieverlust in der Deckschicht als auch vom Energieverlust im Substrat abhängt, stellt die in Abbildung 4.15 gewählte Auftragung nur eine von drei Möglichkeiten dar. Man kann die $k^{\frac{1}{2}}$ -Werte für jedes System über dem Energieverlust im Substrat, über dem Energieverlust in der Deckschicht oder dem Mittelwert der beiden Energieverluste auftragen. Da es keinen einfachen Zusammenhang zwischen dem Energieverlust in der Deckschicht und dem jeweiligen Substrat gibt, erhält man für jede Deckschicht-Substrat-Kombination drei Werte für die Schwelle der Grenzflächendurchmischung. Die Tabelle 4.3 zeigt die so erhaltenen Werte für die Schwellen des Einsetzens der Grenzflächendurchmischung S_{ec} für alle Materialkombinationen, die eine Grenzflächendurchmischung zeigen. Die Tabelle enthält auch die Werte für Proben bei denen a-Si als Substrat diente. Für diese Systeme wurden nur wenige Experimente gemacht. Die erhaltenen Werte beruhen auf nur je zwei Meßreihen und sind deshalb insbesondere was die angegebenen Fehlerwerte angeht, unter einem gewissen Vorbehalt zu sehen. Für alle Systeme werden jeweils alle drei Werte gezeigt, die man erhält, wenn man die $k^{\frac{1}{2}}$ -Werte über den berechneten S_e -Werten des fett gedruckten Materials, beziehungsweise aus dem Mittelwert der beiden jeweiligen S_e -Werte, aufträgt.

Grenzflächendurchmischung durch Hochenergie-Ionenbestrahlung habe ich nur in den Proben gefunden, deren Substrat entweder aus a-Si oder a-SiO₂ bestand, dann allerdings sowohl für BaF₂ als auch für CaF₂. War das Silizium Substrat hingegen kristal-

System	S_{ec}	System	S_{ec}
BaF₂/SiO₂	$145 \pm 61 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF₂/SiO₂	$14 \pm \frac{37}{12} \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF ₂ /SiO ₂	$82 \pm 36 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF ₂ /SiO ₂	$12 \pm \frac{31}{10} \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF₂/SiO₂	$113 \pm 50 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF₂/SiO₂	$13 \pm \frac{34}{11} \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF₂/a-Si	$169 \pm 67 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF₂/a-Si	$74 \pm 52 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF ₂ /a-Si	$124 \pm 50 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF ₂ /a-Si	$75 \pm 53 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$
BaF₂/a-Si	$146 \pm 58 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$	CaF₂/a-Si	$75 \pm 53 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$

Tabelle 4.3: Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung S_{ec} . Sie wurden jeweils aus den Auftragungen gewonnen, für die die S_e -Werte des fett gedruckten Materials verwendet wurden.

lin, ergab sich in keinem Fall eine Grenzflächendurchmischung. Dieses Ergebnis passt gut zu der Tatsache, dass im untersuchten Energiebereich bisher keine Spuren in c-Si nachgewiesen wurden. Grenzflächendurchmischung wurde zwar bei Proben mit Metall auf kristallinem Silizium beobachtet, doch dabei handelt es sich wahrscheinlich um eine relativ langsame Festkörperreaktion [Rum03]. Sollte es bei den Fluoriden ebenfalls zu einer solchen Festkörperreaktion kommen, so konnte sie wegen der, insbesondere beim 350 MeV Gold-Strahl relativ niedrigen Fluenzen, nicht beobachtet werden.

4.2.1.4 Vergleich der Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung mit experimentellen Werten anderer Arbeitsgruppen

Meine Experimente mit dem System CaF₂ auf SiO₂ liefern eine Schwelle für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung von $12 \pm \frac{31}{10} \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$, wenn man den elektronischen Energieverlust in SiO₂ verwendet und von $14 \pm \frac{37}{12} \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$, wenn man den elektronischen Energieverlust in CaF₂ verwendet. Die Asymmetrie der Fehlerwerte ist durch die Werte für die Bestrahlung mit 350 MeV Gold bedingt, bei der ein Wert deutlich nach oben abweicht.

Jensen und Kollegen [Jen98] finden in CaF₂ permanente durchgehende Spuren bis zu einem Wert von $114 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$. Die Schwelle für das Einsetzen einer Volumenzunahme von Einkristallen liegt nach El-Said [Sai04] bei $68 \pm 27 \frac{eV \text{ nm}^2}{atom}$. Diese Schwelle lässt

sich, bedingt durch die Methode, besser mit meinen Werten vergleichen (siehe Abschnitt 4.2.1.2). Im Rahmen der Fehler kann man eine grobe Übereinstimmung mit diesem Wert feststellen. Ähnlich stellt sich die Situation bei SiO_2 dar. Sigrist und Balzer [Sig77] geben als Schwelle für die Bildung ätzbarer Spuren $57 \pm 7 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ an. Die Schwelle für das Einsetzen des Hammering-Effektes liegt in SiO_2 nach Trautmann [Tra02] bei $26 \pm 7 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$. Rechnungen von Toulemonde [Tou96b] mit dem Thermal Spike Modell ergaben als Schwelle der Spurbildung in SiO_2 $28 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$. Diese Werte liegen zwar oberhalb der hier beobachteten Schwelle, sind im Rahmen der Fehler jedoch mit meinem Wert verträglich.

Aus Experimenten zur Grenzflächendurchmischung im System Cu_2O auf SiO_2 hat Schattat [Scha03] die Schwelle für die Grenzflächendurchmischung auf den Wert $20 \pm 9 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ bestimmt. Da sich dieser Wert gut mit dem in dieser Arbeit gefundenen deckt, kann man zumindest vermuten, dass es SiO_2 ist, das die Schwelle bestimmt. Sollte dies zutreffen, wäre CaF_2 das sensitivere Material und die Spurbildungsschwelle für CaF_2 müsste demnach niedriger oder höchstens von der gleichen Größenordnung sein, wie die Schwelle von SiO_2 . Die Abweichungen von den Literatur-Werten anderer Experimente, lassen sich auf Grund der in Abschnitt 4.2.1.2 angeführten Überlegungen zur Sensitivität der Methoden verstehen.

Das System CaF_2 auf a-Si zeigt, bezogen auf den Energieverlust in CaF_2 , eine Schwelle von $74 \pm 52 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$, bezogen auf den Energieverlust in Silizium eine Schwelle von $75 \pm 53 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$. Diese Werte liegen deutlich über der Schwelle für CaF_2 auf SiO_2 , sodass man davon ausgehen kann, dass bei diesem System die Schwelle durch das a-Si bestimmt wird. Vergleicht man diesen Wert mit Literatur-Werten, so stößt man auf eine große Diskrepanz. Die Schwelle für den Hammering-Effekt in a-Si liegt nach Hedler [Hed06] bei $185 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ und damit deutlich über der in dieser Arbeit bestimmten Schwelle. Allerdings tritt der Hammering-Effekt erst auf, wenn die Spurfragmente eine deutliche Vorzugsrichtung aufweisen. Diese Schwelle muss also über der für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung liegen.

BaF_2 scheint eine höhere Spurbildungsschwelle als CaF_2 , a- SiO_2 und a-Si zu besitzen. Die Schwelle für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung liegt für das System BaF_2 auf a- SiO_2 , bezogen auf den elektronischen Energieverlust in BaF_2 , bei $145 \pm 61 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$. Bezogen auf den Energieverlust in SiO_2 , ergibt sich ein Wert von $82 \pm 36 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$. Da diese Werte deutlich über allen Schwellen für SiO_2 liegen, kann man davon ausgehen, dass in diesem Fall BaF_2 das Material ist, das die Schwelle

bestimmt. Auch die Schwelle für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung im System BaF₂ auf a-Si liegt, bezogen auf BaF₂, nahe bei diesem Wert, nämlich bei $169 \pm 67 \frac{eV \cdot nm^2}{atom}$. Unter der Annahme, dass die aus dem System CaF₂ auf a-Si bestimmte Schwelle durch das a-Si festgelegt wird, bestimmt BaF₂ auch im System BaF₂ auf a-Si die Schwelle. Für BaF₂ liegt mir als Literatur-Wert nur die Schwelle für das Einsetzen einer Volumenzunahme von Einkristallen vor. Diese beträgt für BaF₂ nach El-Said [Sai04] $99 \pm 40 \frac{eV \cdot nm^2}{atom}$. Dieser Wert lässt sich durchaus mit der in dieser Arbeit gefundenen Schwelle vereinbaren. Dass CaF₂ eine deutlich niedrigere Schwelle für das Einsetzen Hochenergie-Ionenstrahl induzierter Effekte besitzt als BaF₂, zeigen auch die Experimente zur Homogenisierung poröser Schichten (Abschnitt 4.2.2). Die Ergebnisse dieser Arbeit sind also in sich konsistent.

4.2.1.5 Vergleich der Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung mit theoretischen Modellen

In diesem Abschnitt möchte ich die experimentell bestimmten Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung mit theoretischen Modellen vergleichen. Mit dem semiempirischen Spurbildungs-Modell von Szenes [Sze96] (siehe Abschnitt 2.2.2) lässt sich die Spurbildungsschwelle in Isolatoren nach Gleichung 2.21 sehr einfach abschätzen. Ist das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung von der Spurbildungsschwelle 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. Schattat hat in ihrer Dissertation eine gute Übereinstimmung zwischen den Vorhersagen des Szenes-Modells und dem Einsetzen der Grenzflächendurchmischung in einigen keramischen Schichtsystemen nachgewiesen [Scha03]. Szenes selbst hat die prinzipielle Anwendbarkeit seines Modells auf ionisch gebundene Materialien anhand von CaF₂ und LiF gezeigt [Sze00b].

Im Folgenden möchte ich kurz darauf eingehen, warum dieses Modell bei BaF₂ nicht anwendbar zu sein scheint. Nach dem Modell von Szenes dürfte die Spurbildungsschwelle in Isolatoren nur vom Produkt aus Wärmekapazität c und T_0 , der Differenz von Schmelztemperatur T_m und Bestrahlungstemperatur T_{irr} , abhängen. Für hohe Temperaturen kann man die Wärmekapazität von Festkörpern, wenn keine experimentellen Daten bekannt sind, nach dem Gesetz von Dulong-Petit abschätzen. Man

erhält für alle Festkörper $c_{DP} = 25 \frac{J}{mol \cdot K}$. Damit bildet die Schmelztemperatur den einzigen materialabhängigen Parameter. Ist das Gesetz von Dulong–Petit in diesem Fall anwendbar, müsste die Spurbildungsschwelle in CaF_2 etwas über der von BaF_2 liegen, da die Schmelztemperatur von CaF_2 höher ist als die Schmelztemperatur von BaF_2 . Die experimentellen Befunde liefern aber genau das entgegengesetzte Ergebnis. Um die Materialabhängigkeit von c zu berücksichtigen, hat Schattat [Scha03] in ihrer Arbeit zur Ionenstrahlinduzierten Grenzflächenverbreiterung in Gleichung 2.21 die Wärmekapazität bei Raumtemperatur verwendet. Während dieses Vorgehen bei kovalent gebundenen Material ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis liefert, versagt es im Falle von BaF_2 und CaF_2 . Verwendet man die Raumtemperatur Werte der Wärmekapazität, so erhält man nach dem Szenes Modell als Werte für die Spurbildungsschwelle für CaF_2 $126 \frac{eV \cdot nm^2}{atom}$ und für BaF_2 $127 \frac{eV \cdot nm^2}{atom}$. Beide Materialien sollten also nahezu gleich sensitiv sein, was nicht nur im Widerspruch zu allen Ergebnissen meiner Arbeit steht, sondern auch im Gegensatz zu den Ergebnissen von El–Said zur Spurbildung in Einkristallen [Sai04].

Schon in den 70er Jahren haben Sigrist und Balzer [Sig77] systematische Untersuchungen zur Spurbildung in Kristallen durchgeführt. Dabei haben sie unter anderem eine Abhängigkeit der Spurbildungsschwelle von der Wärmeleitfähigkeit K_{th} des Materials gefunden. Dieser Befund erscheint logisch, da eine größere Wärmeleitfähigkeit des Materials, eine schneller Verteilung der durch das Ion deponierte Energie bewirkt. Damit das Material entlang der Flugbahn des Ions über die Schmelztemperatur aufgeheizt werden kann, muss bei Materialien mit höherer Wärmeleitfähigkeit mehr Energie deponiert werden. Schattat [Scha03] konnte diesen Trend für die von ihr untersuchten Materialien auch für die Schwelle der Grenzflächendurchmischung bestätigen. In der Tat besitzt BaF_2 eine größere Wärmeleitfähigkeit als CaF_2 und müsste nach dieser Korrelation, in Übereinstimmung mit meinen Ergebnissen, insensitiver als CaF_2 sein. Dieser Befund könnte außerdem ein Hinweis auf die Gültigkeit des Thermal Spike Modells sein, da die Wärmeleitfähigkeit in die gekoppelten partiellen Differentialgleichungen 2.13 und 2.14, die diesem Modell zugrunde liegen, eingeht. Auch eine weitere vom Thermal Spike Modell abgeleitete Abhängigkeit wird von BaF_2 und CaF_2 erfüllt. Je größer die Bandlücke E_g des Materials ist, desto kleiner wird die mittlere Diffusionslänge der deponierten Energie im Elektronensystem. Dies führt zu einer höheren Energiedichte nahe der Ionenspur [Tou96b] und damit zu einer niedrigeren Spurbildungsschwelle. Die Bandlücke des sensitiveren CaF_2 ist auch in der Tat größer als die

von BaF_2 (siehe Anhang F).

Die Coulomb Explosion (siehe Abschnitt 2.2.1) kann dagegen als Ursache der Grenzflächendurchmischung ausgeschlossen werden. Nach diesem Modell sollte ein niedriger Elastizitätsmodul E eine niedrigere Spurbildungsschwelle bewirken. Für diesen Zusammenhang fanden aber weder Sigrist und Balzer [Sig77] in ihrer Studie zur Spurbildung in Kristallen experimentelle Belege, noch Schattat [Scha03] in ihrer Arbeit zur Grenzflächendurchmischung in kovalent gebundenen Materialien. Auch bei BaF_2 und CaF_2 besteht dieser Zusammenhang nicht. Der Elastizitätsmodul von BaF_2 ist deutlich kleiner als der von CaF_2 , dennoch ist nach den experimentellen Befunden die Schwelle von CaF_2 deutlich niedriger als die von BaF_2 .

4.2.1.6 Vergleich der Mischrates mit theoretischen Modellen

Nimmt man in Anlehnung an das aus der Niederenergie-Bestrahlung stammende Global Thermal Spike Modell nach Vineyard [Vin76] und Johnson et al. [Joh85] an, dass die Grenzflächendurchmischung in einem kurzzeitig aufgeschmolzenen zylindrischen Spur stattfindet, so erwartet man, dass die Mischrates k mit dem Quadrat der deponierten Energie skaliert. Das hieße, dass $k \sim S_e^2$ sein müsste. Diese Gesetzmässigkeit wurde den bisher gezeigten Diagrammen zur Grenzflächendurchmischung zugrunde gelegt und deshalb die Wurzel der beobachteten Mischrates $k^{1/2}$ über der deponierten Energie S_e aufgetragen. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dieser Annahme deuten darauf hin, dass die Grenzflächendurchmischung tatsächlich in einem zylindrischen Thermal Spike stattfindet. Aus dieser Art Auftragung wurden auch die Schwellen der Grenzflächendurchmischung bestimmt.

Szenes hat ein theoretisches Modell zur Bestimmung der Grenzflächendurchmischung veröffentlicht [Sze02c], das speziell für den Bereich elektronischer Energiedeposition entwickelt wurde. Nach diesem Modell sollte die Mischrates folgender Gesetzmässigkeit folgen:

$$k \sim \left[\left(\frac{S_e}{S_{et}} \right)^2 - \ln \left(\frac{S_e}{S_{et}} \right)^2 - 1 \right] \quad (4.5)$$

Dies entspricht für $S_e \gg S_{et}$ in erster Näherung ebenfalls einer quadratischen Abhängigkeit $k \propto S_e^2$. Wenn man in dieser Beziehung die experimentell bestimmten Schwellen der Grenzflächendurchmischung S_{ec} statt der theoretischen Spurbildungsschwelle

S_{et} einsetzt, so erhält man die Diagramme in Abbildung 4.16. Der nach diesem Modell erwartete Zusammenhang, wird von den hier betrachteten Schichtsystemen relativ gut

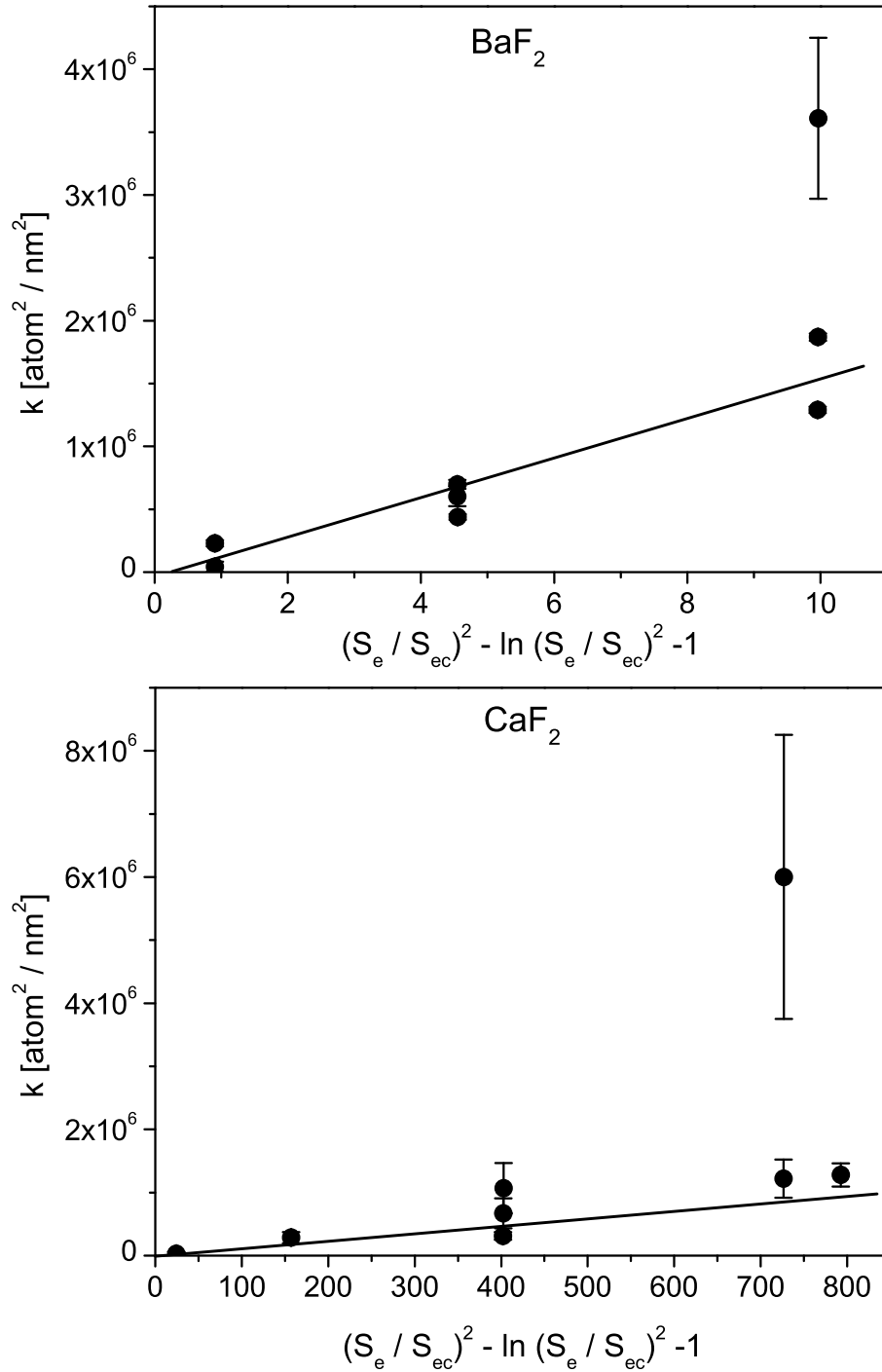


Abbildung 4.16: Auftragung nach dem Szenes-Modell für BaF_2 und CaF_2 auf SiO_2 .

erfüllt, was durch die eingezeichneten Ausgleichsgeraden anschaulich wird. Es fällt allerdings auf, dass die Geraden in der Auftragung nach Szenes stark unterschiedliche Steigungen aufweisen. Die Geradensteigung ist für BaF_2 ungefähr 130 mal größer als für CaF_2 . Dies hängt mit den stark unterschiedlichen Schwellen für die Grenzflächendurchmischung bei diesen Materialien zusammen und ist ein weiterer Hinweis auf die Unzulänglichkeit des Szenes-Modells im Bezug auf die Vorhersage der Spurbildungsschwelle in BaF_2 .

In das Modell von Szenes zur Mischrate k , habe ich die Schwelle für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung eingesetzt. Diese wird durch das weniger sensitive Material des Schichtsystems festgelegt. Schichtsysteme deren Schwellen für die Grenzflächendurchmischung durch das gleiche Material bestimmt sind, müssten die gleiche Geradensteigung aufweisen. Zumindest für die Systeme $\text{BaF}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{BaF}_2/\text{a-Si}$ sollte dies also der Fall sein. Entgegen dieser Vorhersage ist die Geradensteigungen für $\text{BaF}_2/\text{SiO}_2$ jedoch um den Faktor Zwei größer als für $\text{BaF}_2/\text{a-Si}$.

4.2.1.7 Mischeffizienzen

Im Folgenden soll die Mischeffizienz η , die als Geradensteigung in der Auftragung $k^{1/2} = \eta (S_e - S_{ec})$ definiert wurde, betrachtet werden. Die in Tabelle 4.4 aufgeführten Mischeffizienzen, wurden aus der Auftragung über dem elektronischen Energieverlust S_e des fett gedruckten Materials bestimmt. Die Werte liegen im selben Bereich wie die

System	η	System	η
BaF₂/SiO₂	$3,1 \pm 0,5 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$	CaF₂/SiO₂	$2,8 \pm 0,6 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$
BaF ₂ /SiO ₂	$5,5 \pm 0,8 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$	CaF ₂ /SiO ₂	$3,6 \pm 0,7 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$
BaF₂/SiO₂	$4,0 \pm 0,6 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$	CaF₂/SiO₂	$3,1 \pm 0,6 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$
BaF₂/ a-Si	$2,5 \pm 0,5 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$	CaF₂/a-Si	$2,0 \pm 0,4 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$
BaF ₂ /a-Si	$3,4 \pm 0,7 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$	CaF ₂ /a-Si	$1,9 \pm 0,4 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$
BaF₂/a-Si	$2,9 \pm 0,6 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$	CaF₂/a-Si	$1,9 \pm 0,4 \frac{\text{at}^2}{\text{eV nm}^3}$

Tabelle 4.4: Mischeffizienzen die jeweils aus den Auftragungen gewonnen wurden , für die die S_e -Werte des fett gedruckten Materials verwendet wurden.

von Schattat für kovalent gebundene Materialien gefundenen Werte [Scha03]. Trotz der unterschiedlichen Spurmorphologie scheinen sich ionisch gebundene Materialien,

im Hinblick auf die Grenzflächendurchmischung, sehr ähnlich zu verhalten wie kovalent gebundene Materialien. Dies spricht dafür, dass auch bei BaF₂ und CaF₂ die Grenzflächendurchmischung durch Diffusion in flüssiger Phase bestimmt ist und die Spurbildung in diesen Materialien, ebenso wie in kovalent gebundenen Materialien, durch kurzzeitiges Aufschmelzen des Materials entlang der Flugbahn des Ions verursacht wird.

4.2.1.8 Abschätzung von effektiven Diffusionskonstanten

Die effektiven Diffusionskonstanten D , die der Grenzflächendurchmischung zugrunde liegen, lassen sich nach Gleichung 2.25 abschätzen, indem man den Mischprozess in einer einzelnen Ionenspur der Querschnittsfläche πr^2 betrachtet. Umformung der Gleichung führt zu:

$$D = \frac{k}{2 t \pi r^2} \quad (4.6)$$

Für die Abschätzung habe ich jeweils die Mischraten k für $S_e = 300 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ verwendet. Diese lassen sich für die jeweiligen Schichtsysteme aus den Mischeffizienzen η und den Schwellen S_{ec} nach Tabelle 4.3 bzw. 4.4 gemäß $k = \eta^2 (S_e - S_{ec})^2$ bestimmen. Des Weiteren wurde für alle Abschätzungen ein Spurradius von $r = 4$ nm angenommen, ein Wert wie er in Fluoriden bei diesem elektronischen Energieverlust typischerweise

System	D [$10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$]	System	D [$10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$]
BaF₂/SiO₂	0.9	CaF₂/SiO₂	2.6
BaF ₂ / SiO₂	2.5	CaF ₂ / SiO₂	1.8
BaF₂/a-Si	0.4	CaF₂/a-Si	0.8
BaF ₂ / a-Si	1.4	CaF ₂ / a-Si	0.7

Tabelle 4.5: Effektive Diffusionskonstante D bestimmt nach Gleichung 4.6. Die Mischrate wurde jeweils bezogen auf die fett gedruckte Schicht ermittelt.

beobachtet wird (siehe [Jen98] und [Sai04]). Als Diffusionszeit wurde, angelehnt an die von Toulemonde [Tou96b] durchgeführten Gitter-Temperatur-Rechnungen mit dem Thermal Spike Modell, $t = 10$ ps veranschlagt. Die aus dieser Abschätzung gewonnenen

Werte sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die Mischrate wurde jeweils bezogen auf die fett gedruckte Schicht ermittelt. Bei den in Tabelle 4.5 aufgeführten Diffusionskonstanten handelt es sich allerdings um sehr grobe Abschätzungen. Da jedoch alle Werte im Bereich von $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen, spricht auch dieser Befund für die Annahme eines Diffusionsprozesses in flüssiger Phase. Werte für Festkörperdiffusion sind in der Regel um vier Größenordnungen kleiner [Wea83].

4.2.1.9 Abschließende Betrachtung

In diesem Abschnitt möchte ich noch einmal die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.1 zusammenfassen. Zentral ist die Erkenntnis, dass sich ionisch gebundene Materialien, trotz unterschiedlicher Spurmorphologie (siehe Abschnitt 4.2), bezüglich der Grenzflächendurchmischung sehr ähnlich verhalten, wie kovalent gebundene Materialien. Die Grenzflächendurchmischung durch Hochenergie-Ionenbestrahlung setzt immer erst oberhalb einer vom System abhängigen Schwelle S_{ec} ein. Alle Systeme zeigen ein lineares Verhalten von σ^2 als Funktion von Φ und eine quadratische Abhängigkeit von k und S_e . Sowohl die Mischeffizienzen als auch die Diffusionskonstanten der kovalent und der ionisch gebundenen Materialien liegen im gleichen Bereich.

Allerdings versagt das Szenes-Modell zur Vorhersage der Spurbildungs- beziehungsweise Mischschwelle zumindest bei BaF_2 . Die experimentellen Befunde scheinen recht gut zum Thermal-Spike-Modell zu passen, allerdings scheitert dieses Modell bei der Vorhersage der Sputterausbeuten (siehe Abschnitt 4.2.3).

Die experimentellen Befunde bei kovalent und bei ionisch gebundenen Materialien sprechen für eine Grenzflächendurchmischung in flüssiger Phase. Die Modelle zur Spurbildung und zur Grenzflächendurchmischung basieren aber auf den Materialeigenschaften von Festkörpern. Außerdem berücksichtigen sie keine chemischen Effekte, die jedoch durchaus, wie bei Bismut, eine wichtige Rolle spielen können. Es wäre interessant zu untersuchen, inwieweit die Grenzflächendurchmischung von den Eigenschaften der Flüssigkeiten, wie zum Beispiel der Viskosität, abhängt. Allerdings sind diese Größen für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien nicht hinreichend untersucht.

4.2.2 Bestrahlungsbedingte Kompaktierung und Homogenisierung poröser Fluorid-Schichten

Es ist bekannt, dass dünne Fluorid-Schichten insbesondere bei der Abscheidung auf kalten Substraten keine dichten Schichten bilden, sondern sehr porös sind [Hea57]. Abhängig von den Wachstumsbedingungen kann dies im Falle von CaF_2 dazu führen, dass die Schicht nur mit 57% der Dichte von einkristallinem Material aufwächst [Pul79]. Auf das Schichtwachstum der hergestellten Fluorid-Proben bin ich schon kurz in Abschnitt 3.1.2 eingegangen.

Wie im Abschnitt 2.5 beschrieben können poröse Materialien durch die Bestrahlung mit schnellen Schwerionen kompaktiert werden. Ein Modell hierzu hat Klaumünzer entwickelt [Kla00b]. Den von Klaumünzer vorgeschlagenen Mechanismus möchte ich hier kurz in Erinnerung rufen. Liegt der Porenradius im Material unter dem Radius der durch die Bestrahlung erzeugten Ionenspur, so kann der durch das Schmelzen in der Spur aufgebaute Druck dadurch relaxieren, dass die Poren mit Material gefüllt werden. Dies geschieht nicht in einem einzigen Schritt, sondern eine Pore muss sich mehrfach in einer heißen Ionenspur befinden, bis sie vollständig gefüllt ist. Klaumünzer unterstreicht selbst die Anwendbarkeit seines Modells auf kristalline Materialien



Abbildung 4.17: Schemazeichnung einer Probe für Profilometermessungen.

[Kla02]. Ionenstrahlinduzierte Kompaktierung sollte also bei den auf unbeheizten Substraten hergestellten porösen Proben auftreten, wenn es (wie in Abschnitt 4.2.1 diskutiert) zur Bildung geschmolzener Spuren in den Materialien kommt.

Um für die Bestimmung der Kompaktierung und der Dichte der Schichten verlässliche Profilometer-Messungen vornehmen zu können, wurden einige spezielle Proben hergestellt. Eine Schemazeichnung einer solchen Probe ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Bei der Herstellung der Proben wurde ein Teil der Oberfläche durch einen dünnen Grafitstab ($\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) abgedeckt, so dass ein Graben in der Schicht entstand, des-

sen Tiefe mit dem Profilometer an mehreren Stellen ausmessen wurde (weiße Linie in der Schemazeichnung). Da sich dieser Graben sowohl durch den unbestrahlten Bereich der Probe (rechte Hälfte) als auch den bestrahlten Bereiche der Probe (linke Hälfte) erstreckte, konnte so die geometrische Schichtdicke der unbestrahlten und der bestrahlten Probe an mehreren Stellen gemessen werden. Zusätzlich war während der Bestrahlung ein dünner Draht ($\varnothing = 0,4 \text{ mm}$) über die Probe gespannt (graue Linie in der linken bestrahlten Hälfte der Probe). Der Bereich unter dem Draht wurde deshalb nicht bestrahlt und es entstand eine Erhebung, die es zusätzlich ermöglichte, den Höhenunterschied zwischen bestrahlt und unbestrahlt direkt zu messen. Bei diesem speziellen Probenotyp war es damit möglich die bestrahlungsbedingte Kompaktierung der porösen Schichten mit dem Profilometer zu bestimmen.

4.2.2.1 Dichte der deponierten Schichten

Um die mittlere Dichte der porösen Schichten zu bestimmen, habe ich das in [Ant86] beschriebene Verfahren verwendet. Mit Hilfe von RBS kann man die Flächenbelegung Z der Schicht, also die Anzahl von Atomen unter einem bestimmten Bereich der Oberfläche (üblicherweise cm^2) gewinnen. Diese Flächenbelegung ist unabhängig von der Schichtdicke. Die geometrische Nominaldicke z der Schicht wurde mit Hilfe der Nominaldichte ρ bestimmt:

$$z = \frac{Z}{\rho} \quad (4.7)$$

Dabei bezeichnet z die Nominaldicke in [cm], Z die atomare Flächenbelegung in $[\frac{\text{atoms}}{\text{cm}^2}]$ und ρ die Nominaldichte in $[\frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3}]$. Kennt man aus Profilometermessungen die tatsächlich geometrische Schichtdicke der porösen Schicht, so kann man aus diesen beiden Werten die mittlere Dichte der porösen Schicht berechnen oder anders ausgedrückt ihre Packungsdichte in Prozent der Dichte von dichtem Bulkmaterial. Die so erhaltenen prozentualen Werte für die Packungsdichte sind für verschiedene BaF_2 und CaF_2 Schichtdicken in Abbildung 4.18 dargestellt.

Die auf einem nicht direkt beheizten Substrat aufgewachsenen Schichten sind in der Tat porös. Auffällig ist, dass die Packungsdichte bei BaF_2 mit zunehmender Schichtdicke eher abnimmt, während sie bei CaF_2 eher zunimmt. Da die Dichte der Schicht von der Substrattemperatur abhängt, lässt sich der Befund bei CaF_2 damit erklären,

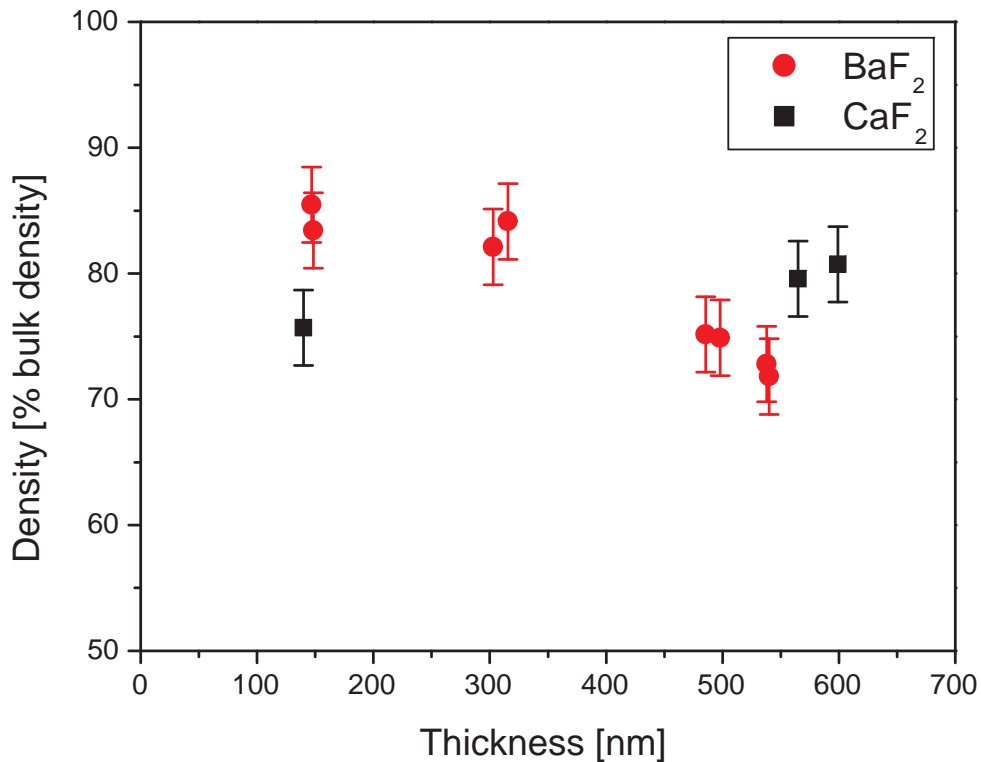


Abbildung 4.18: Dichte von BaF₂ und CaF₂ als Funktion der Schichtdicke.

dass der Probenhalter bei der Schichtherstellung indirekt durch das Verdampferschiffchen aufgeheizt wird. Die Kurve des Temperaturverlaufs am Probenhalter während der Herstellung einer nominell 300 nm dicken CaF₂-Schicht, ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Temperatur des Probenhalters erreicht zwar nie die für eine ideal dichte Schicht notwendige Temperatur, ein Einfluß auf das Schichtwachstum ist dennoch zu erwarten.

Für die Herstellung von BaF₂-Schichten fällt die indirekte Aufheizung des Probenhalters deutlich geringer aus, da BaF₂ einen niedrigeren Schmelzpunkt aber einen deutlich höheren Dampfdruck als CaF₂ besitzt [Ruf34] und deshalb bei der Herstellung der BaF₂-Schichten eine geringere Heizleistung verwendet wurde. Die Abnahme der Dichte der deponierten Schichten lässt sich jedoch möglicherweise durch Änderungen des Wachstumsmodus mit zunehmender Schichtdicke erklären (siehe [Nag68] und [Hea57]). Leider ist nicht bekannt, wie sich die Porosität der unterschiedlichen Probenotypen zusammensetzt oder mit der Schichtdicke ändert. Weder die Porengröße, noch die Größenverteilung oder die Porendichte sind bekannt. Immerhin scheint

die mittlere Dichte, zumindest für die überwiegend verwendeten Schichtdicken von 150 nm und 300 nm, bei beiden Materialien relativ konstant zu sein.

4.2.2.2 Anmerkungen zur Auswertung der Daten

Um die Kompaktierung mit dem Profilometer messen zu können, wurden Proben des in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Typs hergestellt und bestrahlt. Dabei wurden BaF₂-Proben mit vier verschiedenen Schichtdicken (150 nm, 300 nm, 450 nm und 600 nm) bis zu den Fluenzen 0,1 $\frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ und 0,2 $\frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ mit 140 MeV Krypton-Ionen bestrahlt. Anschließend wurde die geometrische Schichtdicke im bestrahlten und im unbestrahl-

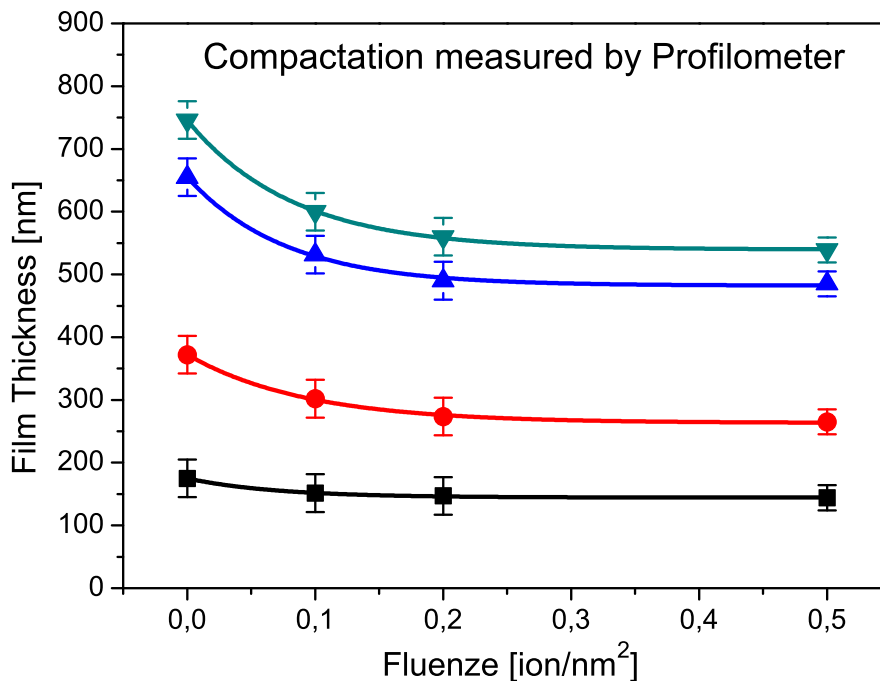


Abbildung 4.19: Ergebnisse der Profilometermessungen zur Kompaktierung

ten Bereich aller Proben an mehreren Stellen gemessen. Zusätzlich wurde die Höhe der Erhebung gemessen, die durch die Abschirmung der Ionen durch den über die Probe gespannten Draht entstanden war. Dann habe ich aus allen verfügbaren Messungen die Mittelwerte für die geometrische Schichtdicke der unbestrahlten Proben einer Serie bestimmt, ebenso wie die Schichtdicke der jeweiligen bestrahlten Bereiche. Zusätzlich wurden alle Proben an mehreren Stellen mit RBS untersucht. Aus der so erhaltenen atomaren Flächenbelegung habe ich dann die für eine glatte und dichte Schicht zu erwartende geometrische Schichtdicke errechnet und diesen Wert für eine

Fluenz von $0,5 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ eingesetzt. Da bei dieser Fluenz die Homogenisierung der Proben (siehe Abschnitt 4.2.2.3) abgeschlossen ist, kann man für diese Fluenz auch von einer vollständigen Kompaktierung der Schichten ausgehen. Die so erhaltenen Daten habe ich dann durch einen exponentiellen Abfall der Form

$$D(\Phi) = D(0) \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{\Phi_{\text{poro}}}\right) \quad (4.8)$$

wie man ihn nach dem Klauminzer-Modell erwartet, gefittet. Die Daten und die jeweiligen Fits, sind für alle Schichtdicken in Abbildung 4.19 zu sehen. Aus den Fits habe ich den Parameter Φ_{poro} als Maß für die Kompaktierungsrate gewonnen. Dieser hängt nicht von der Schichtdicke ab und ergibt im Mittelwert $\Phi_{\text{poro}} =$

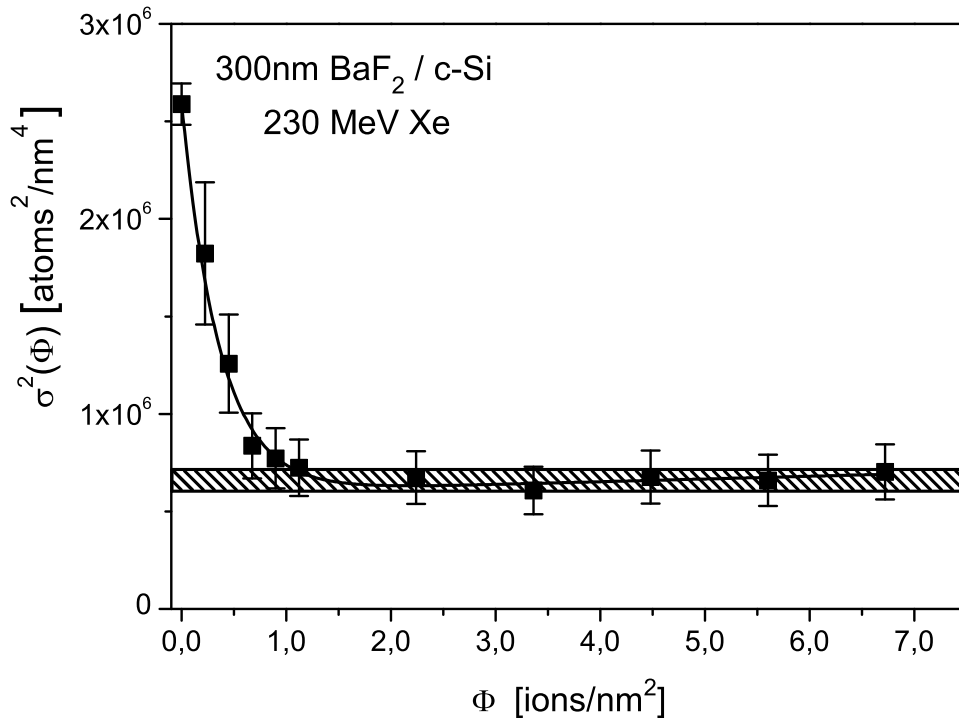


Abbildung 4.20: $\sigma^2(\Phi)$ für 300 nm poröses BaF₂ auf c-Si und Bestrahlung mit 230 MeV Xe-Ionen. Man sieht deutlich die Abnahme der Werte von σ^2 , die durch die Homogenisierung der Dichte verursacht wird. Der gestrichelte Bereich deutet den Wert an, den man unter Berücksichtigung von Energiestragling und Detektoraufösung für eine ideal glatte und dichte Schicht erwartet.

$0,081 \pm 0,0047 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$. Eine Abnahme der Schichtdicke könnte zwar auch durch Sputtern verursacht sein, doch bei den für dieses Experiment verwendeten niedrigen Fluenzen und insbesondere wegen der geringen Sputterausbeute bei Krypton (siehe Abschnitt 4.2.3), kann ein Beitrag dieses Effektes ausgeschlossen werden.

Wenden wir uns jetzt der Auswertung der RBS-Daten zu. Die RBS-Daten der auf unbeheiztem Substrat hergestellten Proben weisen für niedrige Fluenzen eine starke Abnahme der σ^2 -Werte auf. Ein Beispiel für eine 300 nm dicke Schicht aus porösem BaF_2 auf c-Si und Bestrahlung mit 230 MeV Xe-Ionen ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Diesen Abfall kann man auch in Abbildungen 4.14 im Falle von SiO_2 als Substrat beobachten. Allerdings laufen die Werte von σ^2 im Falle von Silizium als Substrat für hohe Fluenzen gegen einen festen Wert. Dieser Wert entspricht dem, den man unter Berücksichtigung der Detektorauflösung und des Energiestragglings für eine ideal glatte und dichte Schicht dieser Dicke erwartet. Besteht das Substrat, wie in Abbildung 4.14, aus SiO_2 , so überlagert die Grenzflächendurchmischung, die sich in einem Anstieg der σ^2 -Werte äußert, diesen Effekt.

Untersucht man poröse Proben mit RBS, so äußert sich die Porosität als laterale Schwankung in der atomaren Flächenbelegung. Dies bewirkt, dass die niederenergetische Flanke der porösen Deckschicht im RBS-Spektrum eine geringere Steigung aufweist, als man dies für eine dichte Schicht der gleichen Dicke erwartet. Man kann deshalb den Abfall der σ^2 -Werte bei den porösen Proben als Maß für die zunehmende Homogenisierung der Dichte der Schicht, beziehungsweise eine Abnahme der Dichte-Fluktuationen, verwenden. Wie bereits im Abschnitt 4.2.1 erwähnt, wurden die Daten von $\sigma^2(\Phi)$ mit Gleichung 4.4 gefittet. Der lineare Anteil dieser Gleichung trägt einer eventuellen Grenzflächendurchmischung Rechnung, während der exponentielle Anteil die Abnahme der Dichte-Fluktuationen berücksichtigt. Der Fitparameter Φ_{crit} in Gleichung 4.4 ist also ein Maß für die Homogenisierungsrate. Obwohl im Falle von a- SiO_2 als Substrat im Gegensatz zu c-Si eine Grenzflächendurchmischung auftritt, ist der exponentielle Abfall der σ^2 -Werte und damit der Parameter Φ_{crit} unabhängig vom Substrat.

4.2.2.3 Übersicht über die experimentellen Ergebnisse

Um Mißverständnissen vorzubeugen möchte ich nochmals betonen, dass die beiden Parameter Φ_{crit} und Φ_{poro} zwei verschiedene Dinge beschreiben. Φ_{poro} beschreibt die geometrisch-makroskopische Abnahme der Schichtdicke und damit die Zunahme der

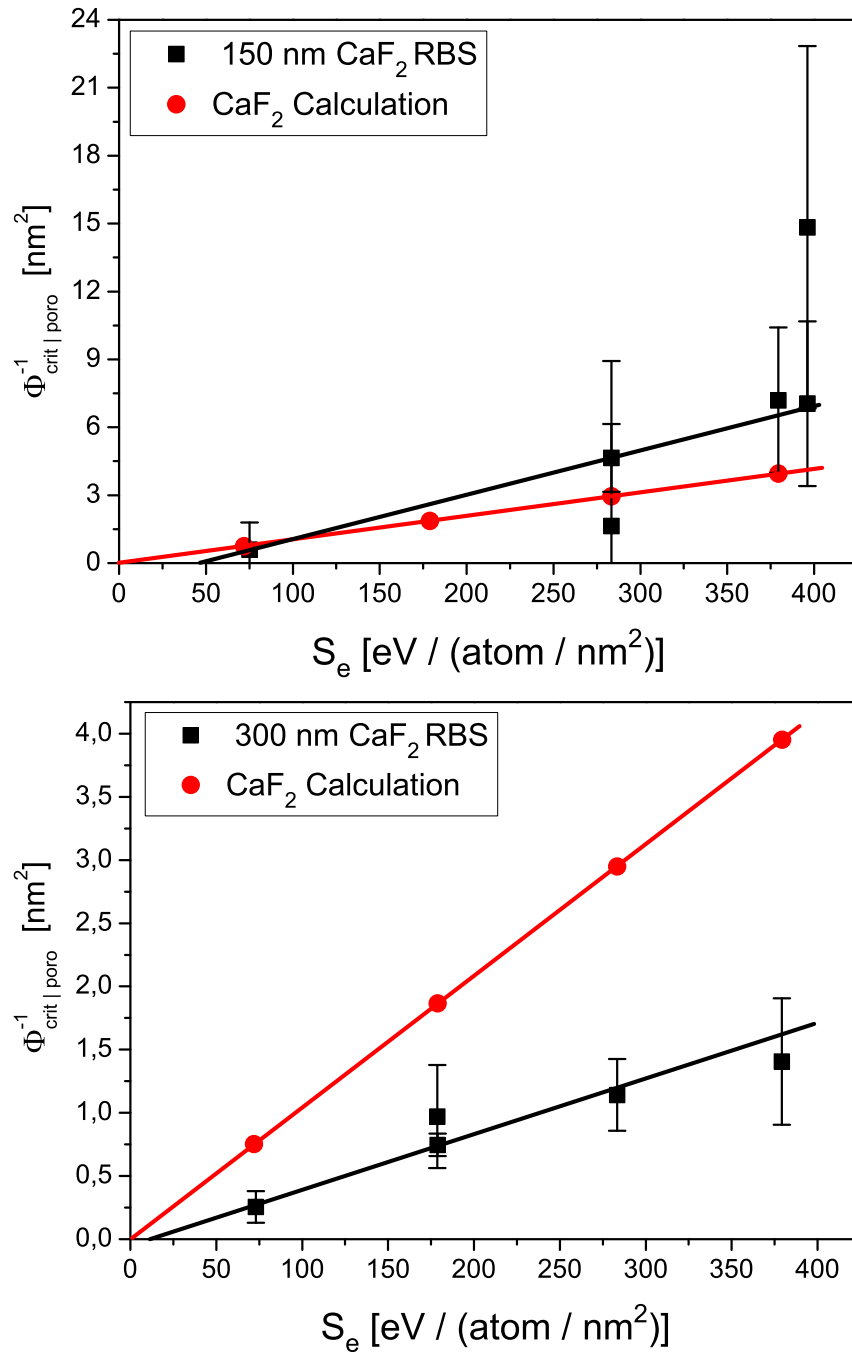


Abbildung 4.21: $\Phi_{\text{crit|poro}}^{-1}$ als Funktion von S_e für CaF_2 . Daten für 150 nm nominelle Schichtdicke oben und 300 nm nominelle Schichtdicke unten.

mittleren Dichte, während Φ_{crit} die Abnahme der mikroskopischen lateralen Dichteschwankungen beschreibt. Die experimentellen Ergebnisse für 150 nm und 300 nm CaF_2 sind in Abbildung 4.21 zu sehen, die Ergebnisse für 150 nm und 300 nm BaF_2

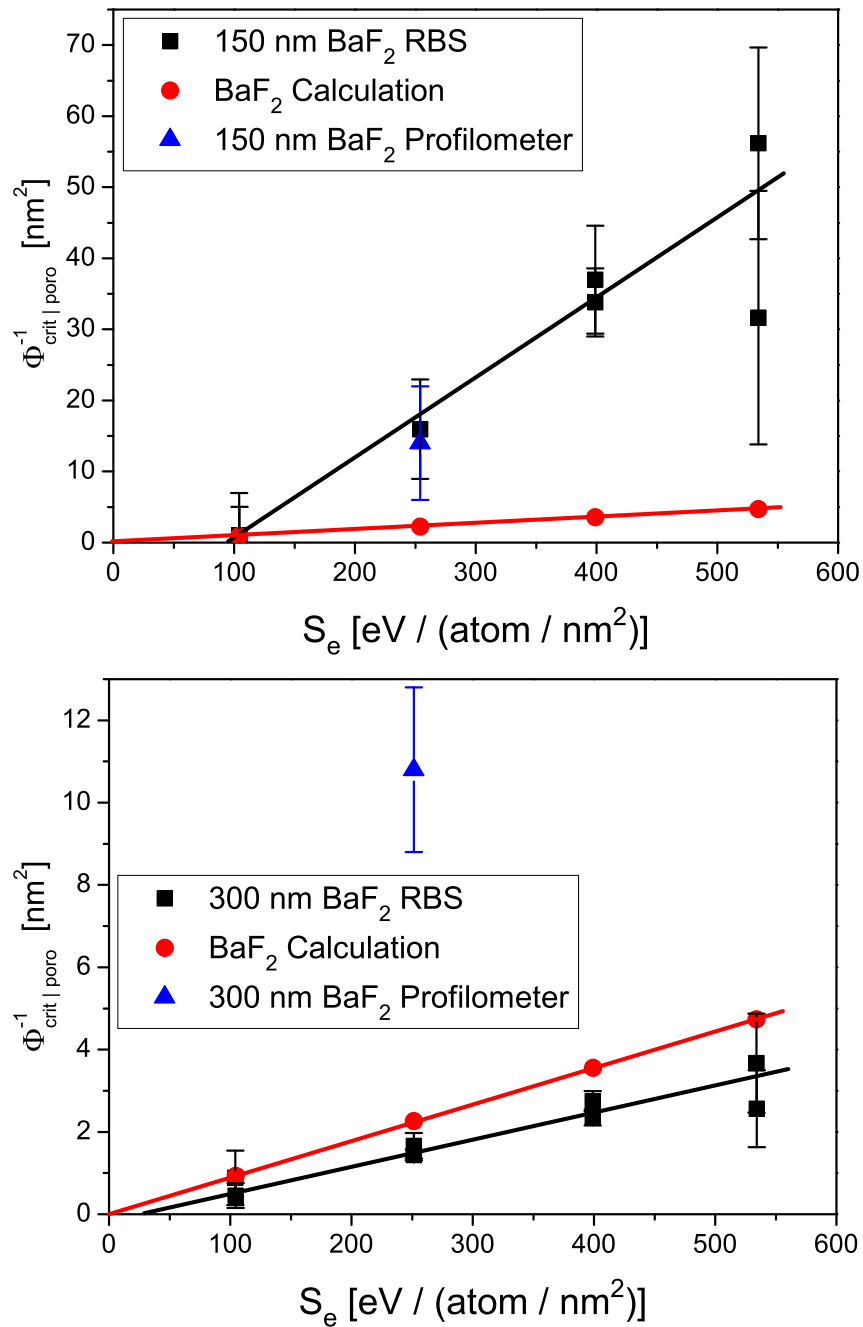


Abbildung 4.22: $\Phi_{\text{crit|poro}}^{-1}$ als Funktion von S_e für BaF₂. Daten für 150 nm nominelle Schichtdicke oben und 300 nm nominelle Schichtdicke unten.

in Abbildung 4.22. Die experimentellen Ergebnisse für Φ_{crit} aus den RBS-Messungen sind in allen Diagrammen durch rechteckige Symbole dargestellt. Da man aus der Theorie für die Kompaktierung einen linearen Zusammenhang zwischen Φ_{poro}^{-1} und S_e

erwartet, habe ich eine entsprechende Auftragung auch für die Homogenisierung der Dichte (Φ_{crit} aus den RBS-Messungen) gewählt. Der eingezeichnete lineare Fit an diese Daten zeigt, dass sowohl BaF_2 als auch CaF_2 diesen linearen Zusammenhang für beide Schichtdicken sehr gut erfüllen. Allerdings zeigt sich für diese Daten, bei beiden Materialien, im Gegensatz zu den Profilometerdaten und der Erwartung aus der Theorie zur Kompaktierung, eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke. Auf die Ursachen dieser Abhängigkeit, werde ich noch einmal Anhand von Computersimulationen in Abschnitt 4.2.2.4 eingehen.

Für BaF_2 gibt es außerdem für 150 nm und 300 nm Schichtdicke einen Datenpunkt für Φ_{poro} , der aus Profilometermessungen gewonnen wurde und als dreieckiges Symbol eingezeichnet ist. Zusätzlich zu den experimentellen Befunden sind in allen Diagrammen der Abbildungen 4.21 und 4.22 die aus dem Modell für die Kompaktierung errechneten Werte für Φ_{poro} eingetragen (runde Symbole). Für die Berechnungen wurde dabei die Packungsdichte der unbestrahlten Schichten zugrunde gelegt, die ich, wie in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben, gewonnen habe.

Während die Dichte beider Materialien zumindest für 150 nm und 300 nm Schichtdicke nahezu konstant ist, hängen die Werte von σ^2 für die unbestrahlten Proben sehr stark von der Schichtdicke ab. Man erhält, gemittelt über alle unbestrahlten BaF_2 -Proben mit 150 nm Dicke, korrigiert um Energiestraggling und Detektorauflösung, einen σ^2 -Wert von $1,35 \cdot 10^6 \frac{\text{atoms}^2}{\text{nm}^4}$. Für Proben mit 300 nm Schichtdicke steigt dieser Wert auf $3,71 \cdot 10^6 \frac{\text{atoms}^2}{\text{nm}^4}$, was bei einer Verdoppelung der Schichtdicke einer Zunahme um den Faktor 3,33 bei den σ^2 -Werten entspricht. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt für die CaF_2 -Proben. Hier steigen die um Energiestraggling und Detektorauflösung korrigierten σ^2 -Werte von $2,89 \cdot 10^6 \frac{\text{atoms}^2}{\text{nm}^4}$ im Mittel aller unbestrahlten 150 nm Proben auf $10,2 \cdot 10^6 \frac{\text{atoms}^2}{\text{nm}^4}$ für Proben mit 300 nm Schichtdicke. In diesem Falle erhöhen sich die σ^2 -Werte der unbestrahlten Proben um den Faktor 4,27 wenn man die Schichtdicke verdoppelt. Die mit RBS gemessenen Dichte-Fluktuationen nehmen also, bei konstanter Dichte, mit zunehmender Schichtdicke stark zu.

4.2.2.4 Computer-Simulationen zur Kompaktierung und Homogenisierung poröser Schichten

Um den Unterschied zwischen der mit dem Profilometer bestimmten Abnahme der Schichtdicke (Kompaktierung) und der mit RBS gemessenen Abnahme der Dichte-

Fluktuationen (Homogenisierung) noch einmal zu verdeutlichen, wurden einige einfache zweidimensionale Computersimulationen gemacht. Diese stellen zwar eine Verei-

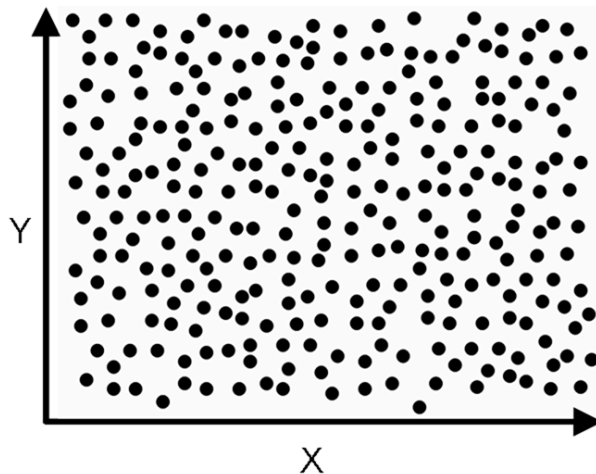


Abbildung 4.23: Schemazeichnung zur Computer-Simulation

fachung der dreidimensionalen Struktur der Proben dar, da man aber davon ausgehen kann, dass die Proben in alle Richtungen isotrop sind, ist die einzige Vereinfachung die man macht, dass man ein Volumen durch eine Fläche ersetzt. Da die einzelnen Ionen einer RBS-Messung auf ihrem Weg durch die Probe nur die Anzahl der Streuzentren sehen, macht dies keinen substantiellen Unterschied.

Um Modelle unterschiedlicher poröser Schichten zu gewinnen, wurden Grafiken kon-

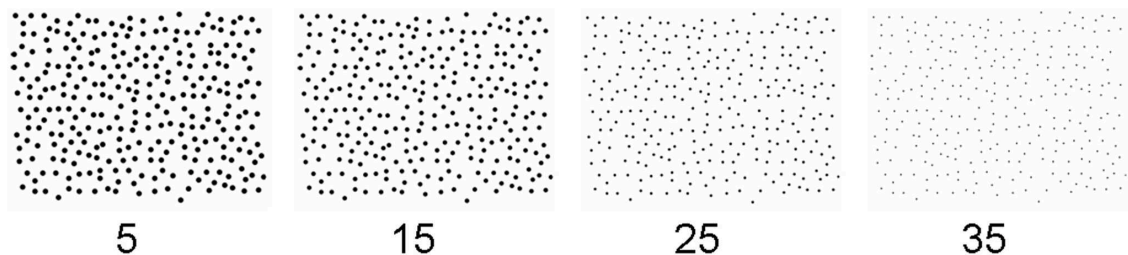


Abbildung 4.24: Beispiele zur Abnahme der Porengröße in den Simulationen. Gezeigt ist der Zustand nach 5, 15, 25 und 35 Schritten.

stanter Breite (X-Richtung) aber unterschiedlicher Höhe (Y-Richtung) erstellt. Eine solche Grafik ist in Abbildung 4.23 zu sehen. Die Anzahl der “Poren“ (schwarze Kreisflächen) pro Fläche wurde dabei konstant gehalten, die “Poren“ jedoch zufällig

verteilt. Somit ist die “Dichte“ der Schicht konstant, während die lokale Verteilung, die “Dichte–Fluktuation“ von “Probe“ zu “Probe“ unterschiedlich ist.

Das Modell von Klaumünzer zur Kompaktierung geht davon aus, dass jedesmal wenn eine Pore Teil einer geschmolzenen Spur ist, ein bestimmter Anteil des Porenvolumens mit Material aufgefüllt wird. Um das dadurch verursachte Schrumpfen der Poren mit zunehmender Bestrahlungsfluenz zu imitieren, wurde die Fläche der die Poren darstellenden schwarzen Flächen, in 35 Iterationsschritten, um jeweils 5% reduziert. Einige exemplarische Beispiele für eine “Schichtdicke“ sind in Abbildung 4.24 zu sehen. Die so erhaltenen Bilder wurden, mit dem Programm ORIGIN, in Matrizen mit einer konstanten Spaltenzahl umgewandelt. Die Spaltenzahl wurde so groß gewählt, dass sich selbst für den letzten Iterationsschritt der Durchmesser der schwarzen Flächen über mindestens fünf Spalten erstreckte. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, dass eine kontinuierliche Abnahme der Porengröße, wie sie dem Modell zugrunde liegt, auch in der Simulation realisierbar war. Die Anzahl der Zeilen der jeweiligen Matrizen wurde der Y–Ausdehnung der jeweiligen Grafik angepasst.

Die so erhaltenen Matrizen habe ich auf zwei verschiedene Arten ausgewertet. Um die mathematische Entsprechung der mittleren Dichte einer porösen Schicht zu erhalten, habe ich den Mittelwert aller Zellen der jeweiligen Matrix berechnet. Trägt man die so erhaltenen Werte über den Iterationsschritten auf und fitted diese Daten durch einen exponentiellen Abfall, so erhält man als Fit–Konstante für den Abfall die Entsprechung zu dem aus den Profilometerdaten gewonnenen Parameter Φ_{poro} . Berechnet man hingegen die Mittelwerte der einzelnen Spalten und berechnet dann die Standardabweichung dieser Werte, so entspricht dies den experimentell mit RBS bestimmten Dichte–Fluktuationen. Trägt man diese Werte ebenfalls als Funktion der Iterationsschritte auf und fitted diese Daten durch einen exponentiellen Abfall, so erhält man als Fit–Konstante für den Abfall die Entsprechung zu dem aus den RBS–Messungen gewonnenen Parameter Φ_{crit} .

Abbildung 4.25 zeigt die experimentellen Befunde der speziell für Profilometermessungen hergestellten Proben. Dabei sind die Werte von Φ_{poro} (Kreise) beziehungsweise Φ_{crit} (Quadrate) als Funktion der nominellen Schichtdicke aufgetragen. Da man nach dem Modell von Klaumünzer zur Kompaktierung keine Abhängigkeit von der Schichtdicke erwartet, sind diese Daten unter Annahme eines konstanten Wertes gefittet worden (durchgezogene Linie). Abbildung 4.26 zeigt dieselbe Art der Auftragung für die Simulations–Ergebnisse. Auch hier sind die Werte für Φ_{poro} durch runde Sym-

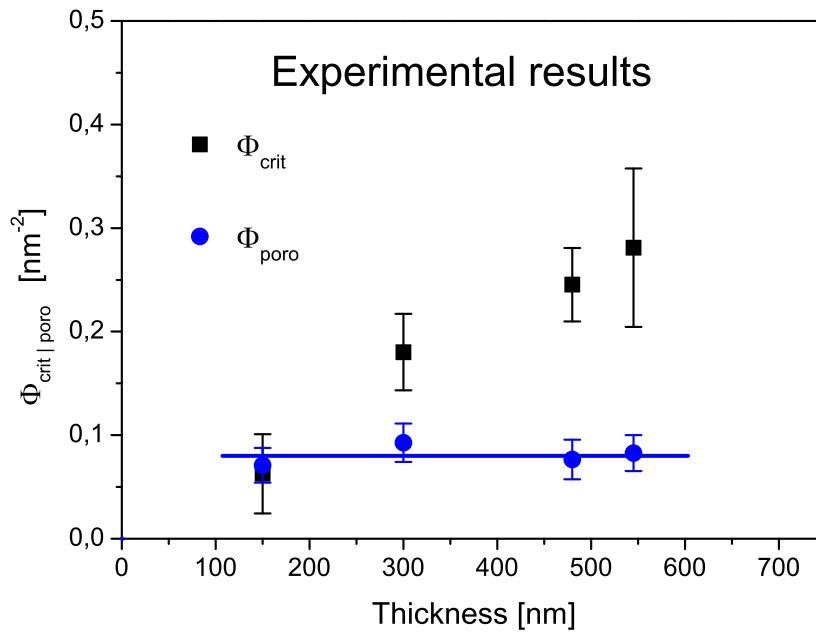


Abbildung 4.25: Experimentelle Ergebnisse für Φ_{poro} beziehungsweise Φ_{crit} aus Profilometer-Messungen und RBS.

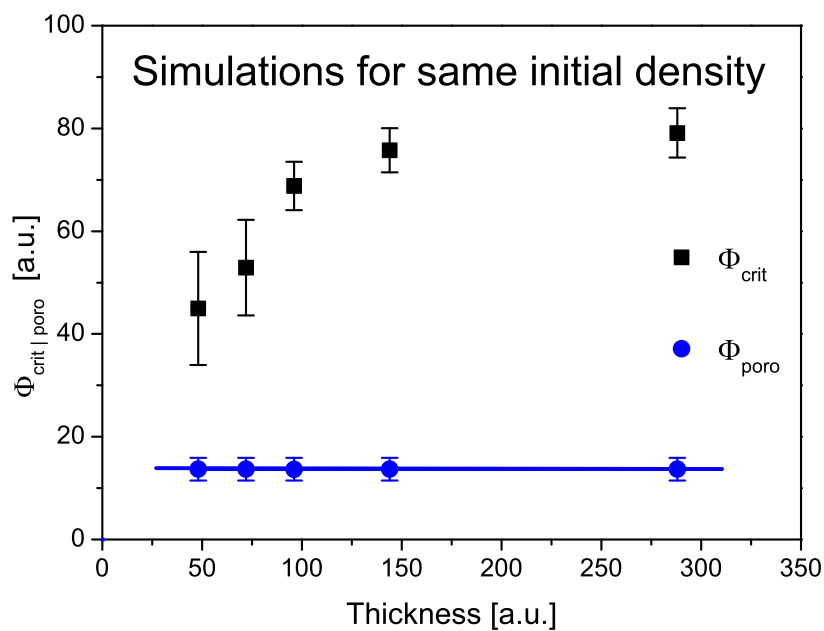


Abbildung 4.26: Simulations-Ergebnisse für Φ_{poro} beziehungsweise Φ_{crit} für konstante Anfangsdichte.

bole und die Werte für Φ_{crit} durch rechteckige Symbole gekennzeichnet.

Sowohl die Ergebnisse der Simulation als auch die experimentellen Ergebnisse zeigen

dasselbe Verhalten. Wie nach dem Klaumünzer-Modell zur Kompaktierung erwartet, zeigen die Simulations-Ergebnisse für dieselbe anfängliche Dichte, keine Abhängigkeit der Kompaktierungsrate, beziehungsweise des Parameters Φ_{poro} von der Schichtdicke (siehe Abbildung 4.26). Auch die experimentellen Daten aus den Profilometer-Messungen sind im Rahmen der Fehler von der Schichtdicke unabhängig (siehe Abbildung 4.25).

Die Werte für die Homogenisierung der Proben (Φ_{crit}) hängen jedoch von der Schichtdicke ab. Je größer die Schichtdicke ist, desto größer ist der Wert von Φ_{crit} und um so kleiner ist somit die Homogenisierungsrate. Dieses Verhalten zeigen sowohl die experimentellen Daten (siehe Abbildung 4.25) als auch die Daten aus den Simulationen (siehe Abbildung 4.26). Für sehr große Schichtdicken gehen die aus den Simulationen erhaltenen Werte in Sättigung. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass für große Schichtdicken und damit große Porenzahlen, in jeder Spalte nahezu gleich viele Poren vorhanden sind. Ich würde dieses Verhalten auch für experimentelle Daten von größeren Schichtdicken, als ich sie experimentell untersuchen konnte, erwarten.

Aus den Simulationen lässt sich noch eine weitere Parallele zu den experimentellen Befunden ziehen. Trägt man die aus den bereits gezeigten Simulationen gewonnenen Werte für Φ_{crit} zusammen mit Simulationen mit leicht variiertes Porendichte, unabhängig von Porendichte oder Schichtdicke, über dem Quadrat der anfänglichen Standardabweichung, also über der anfänglichen Varianz auf, so sind die Werte für Φ_{crit} um so größer, je größer die anfängliche Varianz ist (siehe Abbildung 4.27 oben). Die anfängliche Varianz der Simulationen entspricht den Werten von $\sigma^2(0)$ aus den RBS-Messungen. Die experimentellen Werte der vier für die Profilometer-Messungen hergestellten BaF₂-Probenserien (siehe Abbildung 4.27 unten) zeigen dieses Verhalten ebenfalls. Außerdem wird diese Gesetzmäßigkeit durch alle BaF₂- und CaF₂-Proben mit 150 nm beziehungsweise 300 nm Schichtdicke erfüllt, die in dieser Arbeit untersucht wurden (vergleiche Abschnitt 4.2.2.3). Unabhängig von der exakten Dichte oder Schichtdicke, unabhängig von Substrat oder Ion, wird der Wert von Φ_{crit} größer für größere Werte von $\sigma^2(0)$.

Dass die Werte von Φ_{crit} aus der Simulation mit zunehmender anfänglicher Varianz stärker als linear anzusteigen scheinen, während die Werte für Φ_{crit} aus den Experimenten mit größeren Werten von $\sigma^2(0)$ eher schwächer als linear ansteigen, lässt sich durch den Einfluss der tatsächlichen anfänglichen Dichte erklären. Bei den realen Schichten ändert sich die anfängliche Dichte, bei Schichtdicken größer als 300 nm

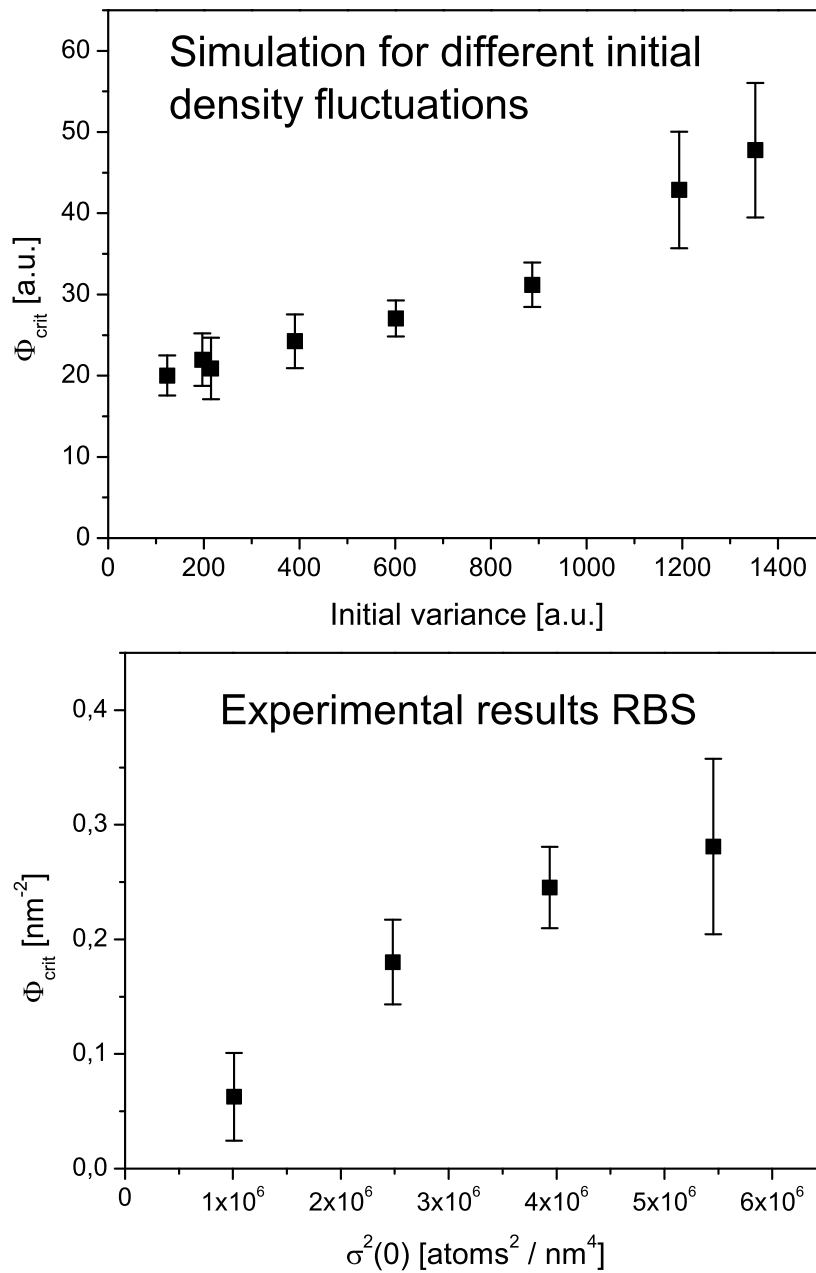


Abbildung 4.27: Φ_{crit} als Funktion von $\sigma^2(0)$ beziehungsweise als Funktion der anfänglichen Varianz. Ergebnisse der Simulation (oben) und der Experimente (unten).

so stark, dass man dies nicht mehr vernachlässigen kann. Die geringere Dichte der Proben mit größerer Schichtdicke, bewirkt eine Reduktion der Werte von Φ_{crit} .

4.2.2.5 Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie

Bisher gibt es in der Literatur nur das Modell von Klaumünzer [Kla02] zur Kompaktierung poröser Materialien durch Hochenergie-Ionenbestrahlung. Für die gleichzeitige Homogenisierung der Proben, wie sie mit RBS beobachtet werden kann, gibt es noch kein theoretisches Modell. Die Ergebnisse aus Simulation und Experiment bestätigen die Vorhersage des Modells von Klaumünzer, dass die Kompaktierung unabhängig von der Schichtdicke ist. Allerdings liegen die aus den Profilometermessungen bestimmten Werte von Φ_{poro}^{-1} deutlich höher als von der Theorie für BaF₂ dieser anfänglichen Dichte vorhergesagt (siehe Abbildung 4.22). Dafür gibt es eine ganze Reihe denkbarer Erklärungen:

Das Modell geht von einer homogenen Porenverteilung und einer konstanten Porengröße aus. Beides dürfte, auf Grund der schwer zu kontrollierenden Wachstumsbedingungen bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten, nicht gegeben sein. Zwar ist das Modell prinzipiell für kristalline Materialien anwendbar, bisher wurden jedoch nur amorphe Materialien untersucht. Klaumünzer selbst weist auf eventuelle Abweichungen von seinem Modell durch Rekristallisationseffekte hin [Kla02]. Außerdem kennt das Modell von Klaumünzer keine Schwelle für das Einsetzen der Kompaktierung. Allerdings setzen durch Hochenergie-Ionenbestrahlung induzierte Effekte üblicherweise erst oberhalb einer bestimmten Schwelle ein. Sowohl die Daten aus der Homogenisierung als auch die Schwellen, die man für BaF₂ aus der Grenzflächendurchmischung erhält, deuten darauf hin, dass die Schwelle für das Einsetzen von Effekten durch Hochenergie-Ionenbestrahlung in BaF₂ relativ hoch liegt. Da die Theorie die Schwelle aber überhaupt nicht berücksichtigt, ist der bei BaF₂ dadurch verursachte Fehler erheblich. Da die experimentellen Werte aus relativ wenigen Daten bestimmt wurden, kann auch ein systematischer Fehler nicht ganz ausgeschlossen werden.

4.2.2.6 Schwellen und Effizienzen der Homogenisierung

Wählt man für Φ_{crit} eine Auftragung wie in den Abbildungen 4.21 und 4.22, so erhält man die Schwellen für das Einsetzen der Homogenisierung aus dem Schnittpunkt des linearen Fits mit der X-Achse. Die Steigung der jeweiligen Geraden kann man als Effizienz der Homogenisierung interpretieren. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Wenn man die Ergebnisse für die Schwellen betrachtet, so fällt auf, dass die Schwellen für Proben mit nominell 300 nm Schichtdicke immer geringer

System	$S_{\text{eh}} [\frac{eV \cdot nm^2}{atom}]$	$m [eV^{-1} \cdot nm^{-4}]$
300 nm BaF ₂	26,711 ± 21,366	0,00662 ± 0,00068
300 nm CaF ₂	8,6188 ± 12,928	0,00432 ± 0,00047
150 nm BaF ₂	94,489 ± 33,072	0,11253 ± 0,00938
150 nm CaF ₂	52,004 ± 20,801	0,02106 ± 0,00336

Tabelle 4.6: Schwellen (S_{eh}) und Effizienzen (m) der Homogenisierung

sind als für Proben mit nominell 150 nm Schichtdicke. Allerdings sind die Fehlerwerte für die 300 nm Schichten auch deutlich größer. Die Schwellen für die Homogenisierung S_{eh} , sind für BaF₂ bei der jeweiligen Schichtdicke immer höher als die von CaF₂ (siehe Tabelle 4.6). Dies passt gut zu den Schwellen der Grenzflächendurchmischung, die für BaF₂ ebenfalls höher liegen als für CaF₂. Vergleicht man die mittlere Schwelle für das Einsetzen der Homogenisierung von BaF₂ ($60,6 \pm 27,2 \frac{eV \cdot nm^2}{atom}$) mit der Schwelle für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung im System BaF₂ auf SiO₂ ($145 \pm 61 \frac{eV \cdot nm^2}{atom}$), so lässt sich zumindest im Rahmen der Fehlerwerte eine Übereinstimmung konstatieren. Das Gleiche gilt für die mittlere Schwelle der Homogenisierung von CaF₂ ($30,3 \pm 16,9 \frac{eV \cdot nm^2}{atom}$), verglichen mit der Schwelle für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung im System CaF₂ auf SiO₂ ($13 \pm 37 \frac{eV \cdot nm^2}{atom}$).

Die Effizienz der Homogenisierung ist bei der jeweiligen Schichtdicke für BaF₂ höher als für CaF₂. Auch dieses Verhalten ist qualitativ in Übereinstimmung mit den Effizienzen der Grenzflächendurchmischung. Diese sind sowohl für a-SiO₂ als auch für a-Si als Substrat für BaF₂ immer höher als für CaF₂. Die doch recht unterschiedlichen Effekte liefern also auch hier ein konsistentes Bild.

Geht man davon aus, dass die Effizienz der Homogenisierung ein ähnliches Verhalten zeigen sollte wie die Effizienz der Kompaktierung, stößt man auf einen Widerspruch. Für die anfänglichen Dichten der in dieser Arbeit untersuchten Schichten, sagt das Modell der Kompaktierung eine größere Effizienz für CaF₂ voraus. Da der, der Homogenisierung und der Kompaktierung zugrunde liegende physikalische Prozess derselbe ist, würde ich erwarten, dass die Vorhersagen des Modells auf die Effizienzen der Homogenisierung übertragbar sein sollten. Vielleicht ist dies ein weiterer Hinweis auf das von den gängigen Theorien abweichende Verhalten von BaF₂, versagt bei diesem Material ja auch das Modell zur Vorhersage der Spurbildungsschwelle. Eine mögliche Erklärung könnte eine von den Erwartungen abweichende Elektron-Phonon-

Kopplungskonstante g sein. Diese Größe ist für Isolatoren nicht streng von anderen Größen ableitbar und müsste daher für jedes Material einzeln bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Allerdings ergaben bisherige Untersuchungen für verschiedene ionisch gebundene Materialien immer einen Wert von $g = 0,18$ [Sze00b]. BaF_2 ist jedoch noch nicht untersucht.

4.2.2.7 Abschließende Betrachtungen

Die Experimente dieser Arbeit haben gezeigt, dass Kompaktierung durch Hochenergie-Ionenbestrahlung auch in porösen kristallinen Materialien auftritt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass auch die Spuren in den Fluoriden durch kurzzeitiges Aufschmelzen des Materials gebildet werden. Die porösen Fluorid-Schichten erfüllen die von der Theorie vorhergesagte Unabhängigkeit der Kompaktierung von der Schichtdicke. Die Beobachtung der gleichzeitigen Homogenisierung der Dichte ist ein neues Detail, das der vom Modell der Kompaktierung vorhergesagten linearen Abhängigkeit zwischen Φ_{crit}^{-1} und S_e folgt. Der experimentelle Befund der Schichtdickenabhängigkeit der Homogenisierung konnte durch Computer-Simulationen bestätigt werden. Die für die Homogenisierung bestimmten Schwellen decken sich im Rahmen der Fehler mit den Schwellen der Grenzflächendurchmischung. Auch bei der Homogenisierung bestätigt sich qualitativ die Beobachtung aus den Experimenten zur Grenzflächendurchmischung, dass die Schwelle für das Einsetzen in BaF_2 zwar höher als in CaF_2 liegt, dafür BaF_2 aber die größere Effizienz besitzt. Dies lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass die Spurbildung in BaF_2 zwar später einsetzt, oberhalb dieser Schwelle der Spurbildungsmechanismus aber effektiver ist und so größere Spurradien entstehen. Ein Problem für die Beobachtung der Kompaktierung und Homogenisierung für dickere Schichten, als sie in dieser Arbeit untersucht wurden, stellt die Dichteänderung der Proben mit zunehmender Schichtdicke dar. Ein Ansatz zur Gewinnung genauerer Daten, könnte ein Probenhalter mit aktiver Kühlung sein, der es ermöglicht, die Temperatur der Proben während des Schichtwachstums auf niedrigem Niveau konstant zu halten.

4.2.3 Sputtern durch elektronischen Energieverlust

Eine Besonderheit ionisch gebundener Materialien ist die enorm große Sputterausbeute dieser Materialien im Vergleich zu anderen Isolatoren und Metallen [Tou03]. Es gibt zwar zahlreiche Modelle, die sich mit diesem Effekt beschäftigen (siehe Abschnitt 2.6). Um die experimentellen Ergebnisse zum Sputtern bei Fluoriden mit den gängigen Theorien beschreiben zu können, müssen die Modelle jedoch immer um zusätzliche Annahmen erweitert werden. Für meine Untersuchungen zur Kompaktierung und Homogenisierung, sind die hohen Sputterausbeuten störend, da die Schichtdicke der bestrahlten Proben durch das Sputtern reduziert wird. Dieser Effekt ist in dieser Arbeit bei Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen am höchsten. Um den Einfluß auf die Experimente zur Kompaktierung gering zu halten wurde für diese 140 MeV Krypton als Ion verwendet. Für die Homogenisierung kamen zwar auch 350 MeV Gold-Ionen zum Einsatz, weil die Homogenisierung bei diesem Strahl aber schon bei sehr geringen Fluenzen abgeschlossen ist, kann der Einfluß des Sputterns vernachlässigt werden. Bei den relativ hohen Fluenzen der Experimente zur Grenzflächendurchmischung ist diese Abnahme der Schichtdicke teilweise deutlich sichtbar. Da die Grenzflächendurchmischung allerdings unabhängig von der Schichtdicke ist, beeinflusst dieser Effekt die Ergebnisse der Experimente in diesem Fall nicht.

Experimente, die sich gezielt mit dem Sputtern beschäftigen, nutzen meist aufwendige Verfahren, um die abgesputterten Teilchen direkt zu messen. Die RBS-Messungen dieser Arbeit ermöglichen eine indirekte Bestimmung der Sputterausbeute über die Reduktion der Schichtdicke als Folge der Hochenergie-Ionenbestrahlung.

4.2.3.1 Auswertung der Daten

Abbildung 4.28 zeigt die RBS-Spektren aus dem unbestrahlten Bereich (gestrichelte Linie) und dem bestrahlten Bereich (durchgezogene Linie) einer Probe mit 300 nm porösem BaF₂ auf c-Si. Die Bestrahlung erfolgte mit 230 MeV Xenon-Ionen mit einer Fluenz von $\Phi = 6,65 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$. Man erkennt deutlich zwei Unterschiede zwischen den Spektren. Zum einen verursacht die Homogenisierung eine Zunahme der Steigung der niederenergetischen Flanke des Barium-Signals (im Spektrum bei ungefähr 700 keV) bei der bestrahlten Probe. Dies spiegelt sich auch in der hochenergetischen Kante des Silizium-Signals wieder (im Spektrum bei ungefähr 400 keV). Zum anderen befinden sich beim Spektrum der bestrahlten Probe die niederenergetische Flanke des

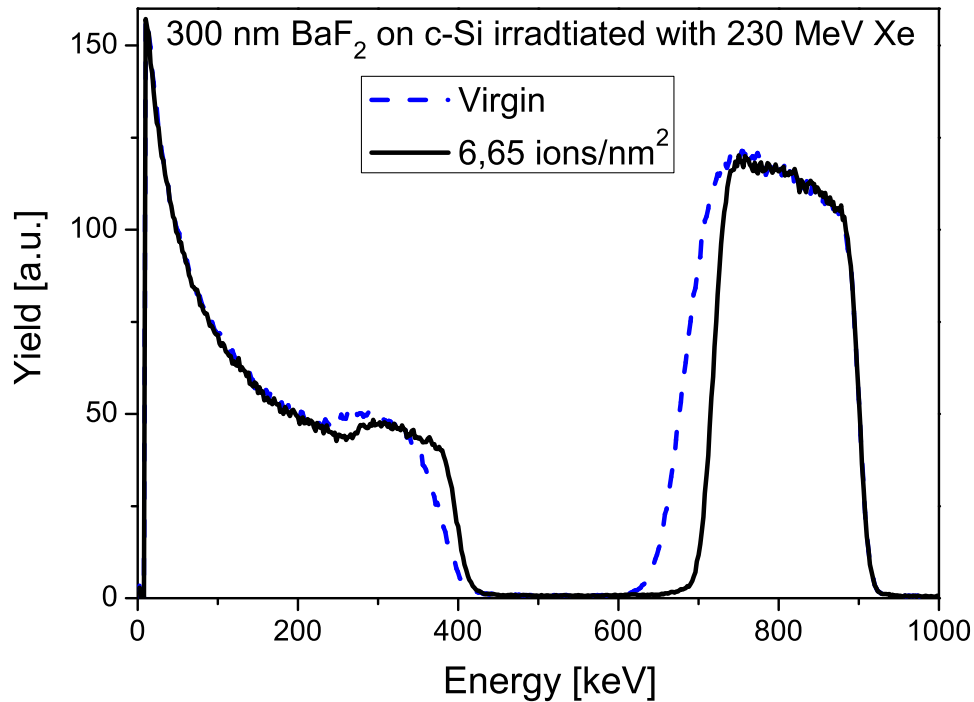


Abbildung 4.28: RBS-Spektren aus dem bestrahlten und dem unbestrahlten Bereich einer Probe mit 300 nm porösem BaF₂ auf c-Si. Auffällig ist die durch die Homogenisierung verursachte Zunahme der Steigung der niederenergetischen Kante des Barium-Signals und die durch das Sputtern bedingte Abnahme der Fläche des Barium-Signals.

Barium-Signals und die hochenergetische Flanke des Silizium-Signals bei etwas höheren Energiewerten. Die Fläche des Barium-Signals nimmt also ab, was gleichbedeutend mit einer Abnahme der atomaren Flächenbelegung und damit der Schichtdicke ist. Berechnet man für alle Proben die Flächen des Barium-Signals für den bestrahlten und den unbestrahlten Bereich der Probe, so kann man aus den Unterschieden die bestrahlungsbedingte Abnahme der Schichtdicke als Funktion der Fluenz gewinnen. Abbildung 4.29 zeigt die so erhaltenen Werte für BaF₂ bei Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen und 230 MeV Xenon-Ionen. Die Daten sind jeweils durch einen linearen Fit angepasst. Von diesem linearen Verhalten weichen die Daten auch für hohe Fluenzen nicht ab. Stärkeren Schwankungen sind hingegen die Werte für niedrige Fluenzen unterworfen. Das liegt daran, dass die Schichtdicke nicht über die ganze Probe konstant ist. Präparationsbedingte Schichtdickenunterschiede können für niedrige Fluenzen deshalb größer sein als die tatsächliche Abnahme der Schichtdicke durch das

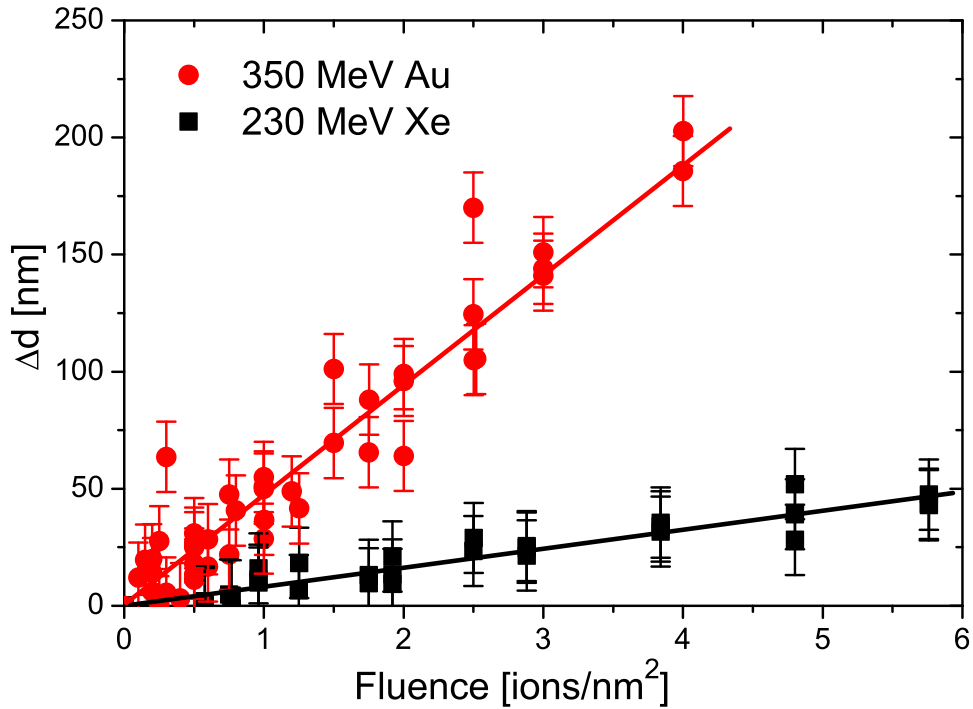


Abbildung 4.29: Schichtdicken Abnahme für BaF₂ als Funktion der Bestrahlungsfluenz für Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen (runde Symbole) und 230 MeV Xenon-Ionen (eckige Symbole).

Sputtern. Dies wird allerdings durch die große Zahl der Datenpunkte ausgeglichen. Aus der Steigung der Fitgeraden erhält man die Sputterausbeute für die jeweilige Ion-Energie-Kombination im entsprechenden Material.

4.2.3.2 Ergebnisse

Die Auswertung zahlreicher Spektren zeigt, dass sowohl CaF₂ als auch BaF₂ stöchiometrisch sputtern. In Abbildung 4.30 ist die Sputterausbeute in Molekülen als Funktion des elektronischen Energieverlustes aufgetragen. Zu sehen sind die Ergebnisse für BaF₂ (oben) und CaF₂ (unten). Die maximale Sputterausbeute bei Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen beträgt im Falle von BaF₂ 795 ± 50 Moleküle, bei CaF₂ 395 ± 50 Moleküle. Man weiß aus zahlreichen Experimenten, dass zwischen dem elektronischen Energieverlust und der Sputterausbeute ein Potenzzusammenhang besteht [Joh93]. Der aus experimentellen Ergebnissen bestimmte Exponent hängt jedoch stark vom Material ab und unterschiedliche theoretische Modelle liefern stark unterschied-

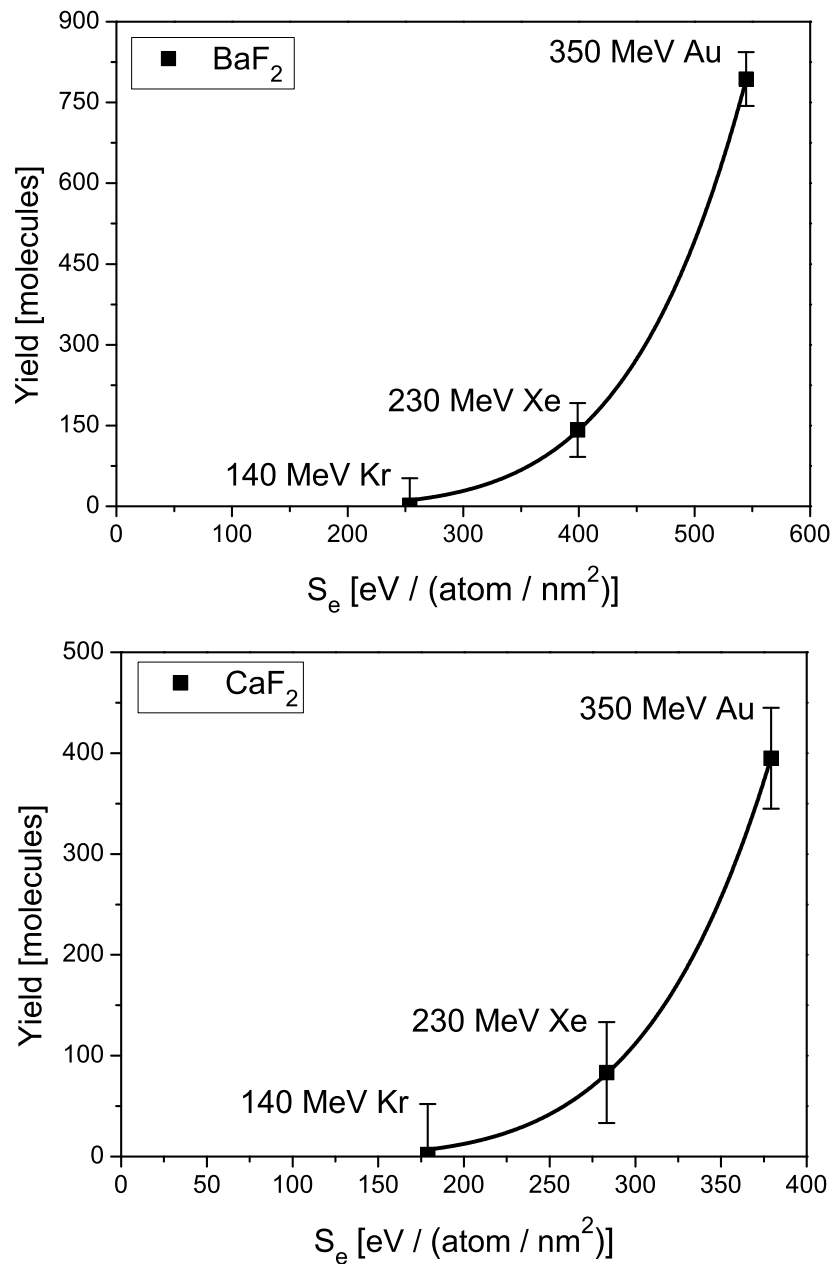


Abbildung 4.30: Sputterausbeute als Funktion von S_e für BaF₂ oben und CaF₂ unten.

liche Exponenten [Beu03]. Auch ich habe die Daten mit einem Potenzgesetz gefittet (siehe Abbildung 4.30). Als Exponent ergibt sich im Falle von BaF₂ $5,57 \pm 0,22$ und für CaF₂ $5,39 \pm 0,21$. Aus diesen Fits lässt sich außerdem die Schwelle für das Einsetzen des Sputterns berechnen. Diese beträgt für BaF₂ $139 \pm 19 \frac{\text{eV} \cdot \text{nm}^2}{\text{atom}}$ und für CaF₂ $102 \pm 13 \frac{\text{eV} \cdot \text{nm}^2}{\text{atom}}$. Auch hier liegt die Schwelle für das Einsetzen des Effektes bei BaF₂ höher als bei CaF₂. Die Schwelle für das Einsetzen des Sputterns liegt generell höher

als die Spurbildungsschwelle, so dass sich diese Werte nicht direkt mit den anderen Schwellen vergleichen lassen.

4.2.3.3 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen

Publiziert wurden bisher nur Daten zu Lithiumfluorid-Einkristallen [Tou02], allerdings gibt es bereits ähnliche Experimente mit CaF_2 -Einkristallen, deren vorläufige Ergebnisse mir Marcel Toulemonde [Tou07] zugänglich gemacht hat und die in Kürze veröffentlicht werden. Bei diesen Experimenten wurden die Kristalle unter einem flach Winkel (19° zwischen Probenebene und Strahl) bestrahlt. Direkt vergleichen kann man deshalb nur die Schwelle für das Einsetzen des Sputterns und den Zusammenhang zwischen dem elektronischen Energieverlust und der Sputterausbeute. Die aus diesen Experimenten bestimmte Schwelle für das Einsetzen des Sputterns beträgt $95 \pm 27 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ und stimmt damit mit meinem experimentellen Befund von $102 \pm 13 \frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}$ sehr gut überein. Der Exponent des Potenzgesetzes beträgt für die Experimente mit Einkristallen und flachem Bestrahlungswinkel $4,0 \pm 0,5$, was die Vorhersagen aller Modelle ebenfalls überschreitet aber in akzeptabler Übereinstimmung mit meinem Ergebnis von $5,39 \pm 0,21$ ist. Schwieriger ist es, die Daten dieser Experimente mit der maximalen Sputterausbeute meiner Experimente zu vergleichen. Da bei diesen Experimenten als energiereichster Strahl 210 MeV Gold-Ionen zum Einsatz kamen, muss man die experimentellen Daten aus den Einkristall-Experimenten bis zu dem Energieverlust extrapolieren, den eine Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen besitzt. Die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute in LiF folgt der Beziehung $Y \propto \sin^{-1,85} \alpha$. Rechnet man den durch die Extrapolation erhaltenen Wert mit dieser Beziehung in eine Sputterausbeute für senkrechten Strahleinfall um, so erhält man aus diesen Daten eine Sputterausbeute von 340 ± 30 Molekülen, was in sehr guter Übereinstimmung mit meinem Werte von 395 ± 50 Molekülen ist.

4.2.3.4 Abschließende Betrachtungen

Trotz der sehr unterschiedlichen Analysemethoden, anderer Bestrahlungsbedingungen und unterschiedlicher Probenstrukturen, sind die experimentellen Ergebnisse meiner Arbeit in guter Übereinstimmung mit den Daten anderer der Gruppe um Marcel Toulemonde. Dies ändert jedoch nichts an der Tatsache, dass die extremen Sputter-

ausbeuten dieser Materialien bisher relativ schlecht verstanden sind.

Es gibt aber erste Ansätze, die das Verhalten erklären könnten. Bei diesem Effekt handelt es sich vermutlich nicht um das klassische Absputtern einzelner Atome beziehungsweise Moleküle, vielmehr scheinen ganze Cluster aus der Oberfläche herausgeschleudert zu werden. Dies liegt möglicherweise daran, dass durch teilweises Verdampfen des Materials in der Ionenspur ein extremer Druck aufgebaut wird, der sich dann an der Oberfläche entlädt. Ein solches Modell würde auch die starke Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Bestrahlungswinkel erklären. Die Sputterausbeuten lassen sich mit dem Thermal Spike Modell zwar reproduzieren (siehe Abschnitt 2.6), aber nur wenn man die Oberflächenbindung der Moleküle deutlich reduziert [Tou02]. Dies lässt sich möglicherweise durch die Besetzung antibindender Zustände in der angeregten Ionenspur erklären, wie sie das Modell des athermischen Schmelzens nahe legt (siehe Abschnitt 2.2.1.1).

A Supplement

In diesem Anhang werde ich die Effekte und Ergebnisse aufführen, die ich aus Mangel an Strahlzeit oder auf Grund experimenteller Schwierigkeiten nicht systematisch untersucht habe. Sie stützen teilweise die Ergebnisse dieser Arbeit oder weisen über diese hinaus. All diese Effekte sind für eine genauere Untersuchung in Zukunft interessant.

Hochenergie-Ionenstrahl induziertes Entnetzen dünner Schichten

Im Rahmen der Experimente unserer Arbeitsgruppe wurde Hochenergie-Ionenstrahl induziertes Entnetzen dünner Metalloxid-Schichten beobachtet (siehe [Bol06b] und [Bol06c]). Obwohl die Proben während der Bestrahlung bei 80 K gehalten wurden und nur extrem lokal und extrem kurz im Bereich der jeweiligen Ioneneinschläge aufgeschmolzen wurden, verhielten sich die Filme so, wie man dies von global auf Schmelztemperatur aufgeheizten Polymerfilmen kennt (siehe [Seem01] und [Seem05]). Auch einige Proben die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, zeigen ein solches Verhalten. Da sich ein entnetzter Film aber nicht mehr eignet, um mit RBS die Grenzflächendurchmischung zu untersuchen, habe ich versucht, das Auftreten dieses Effektes zu vermeiden.

Entnetzen von Bismutoxid-Schichten

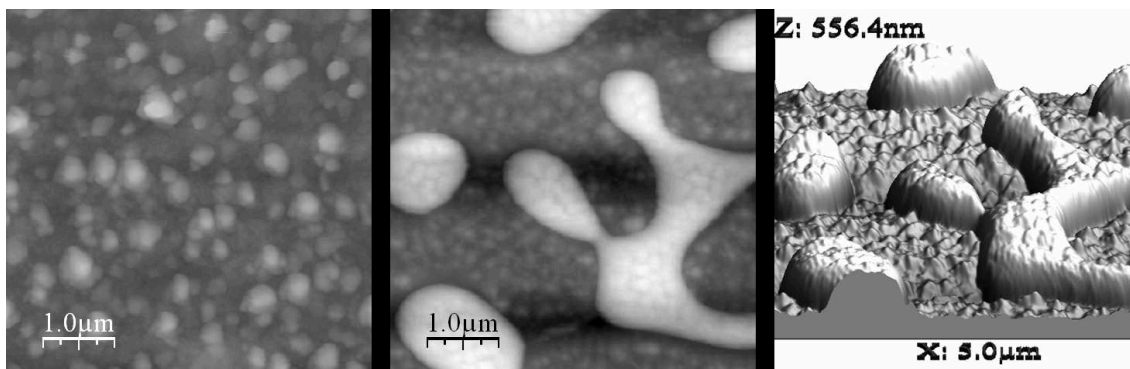


Abbildung A.1: AFM-Aufnahmen einer entnetzenden Bi_2O_3 Schicht.

Um die Grenzflächendurchmischung im System Bi_2O_3 auf SiO_2 zu untersuchen, habe ich eine nominell 150 nm dicke Bismut-Schicht thermisch oxidiert. Aus den RBS-

Spektren der unbestrahlten Proben liess sich die Stöchiometrie zu Bi_2O_3 bestimmen. Die Probe wurde mit 350 MeV Gold-Ionen mit einer Fluenz von $2 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ bestrahlt. Im linken Teil der Abbildung A.1 ist eine AFM-Aufnahme aus dem unbestrahlten Bereich der Probe zu sehen. Man sieht eine geschlossene Schicht, mit den für die Bismut-Proben dieser Arbeit typischen hohen Strukturen auf einer relativ glatten Schicht. Das Bild in der Mitte zeigt die Oberfläche der Probe nach der Bestrahlung. Die Schicht scheint sich in Tropfen zusammengezogen zu haben, ein Verhalten wie es eine nicht benetzende Flüssigkeit zeigen würde und wie es unsere Arbeitsgruppe für andere Metalloxid-Schichten als Endzustand des Entnetzens gefunden hat.

Entnetzen von Bariumfluorid-Schichten

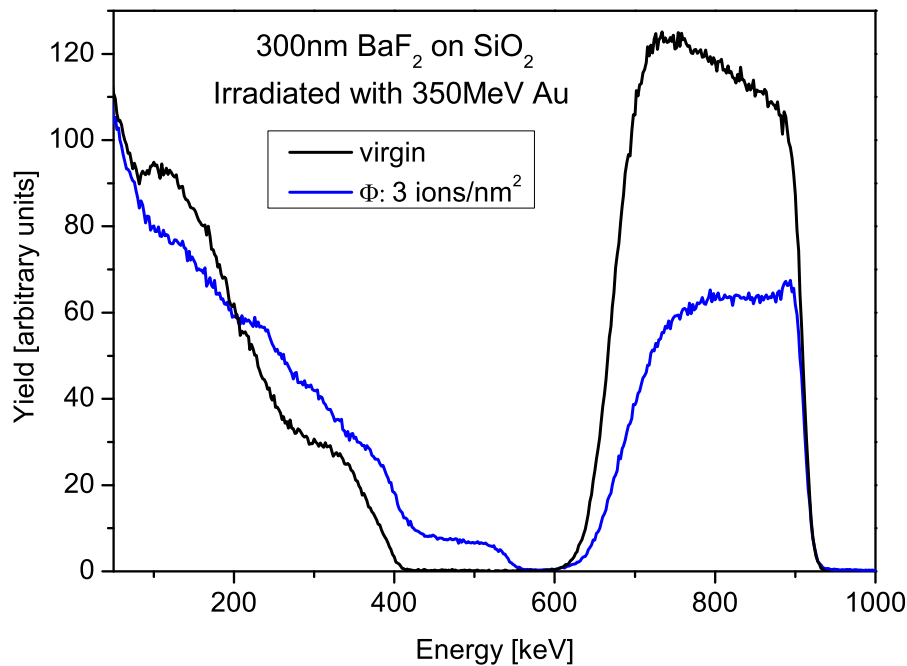


Abbildung A.2: RBS-Spektren einer BaF_2 -Proben mit nominell 300 nm BaF_2 auf SiO_2 mit beginnendem Entnetzen.

Der Effekt des Entnetzens fester Dünnschichtsysteme durch Hochenergie-Ionenbestrahlung scheint nicht auf Metalloxide begrenzt zu sein. Auch einige Proben mit BaF_2 auf SiO_2 zeigen diesen Effekt. Da Entnetzen durch Hochenergie-Ionenbestrahlung allerdings bevorzugt bei hohem elektronischen Energieverlust und dünnen Schichten auftritt, steht dieser Prozess in Konkurrenz zur extrem hohen Sput-

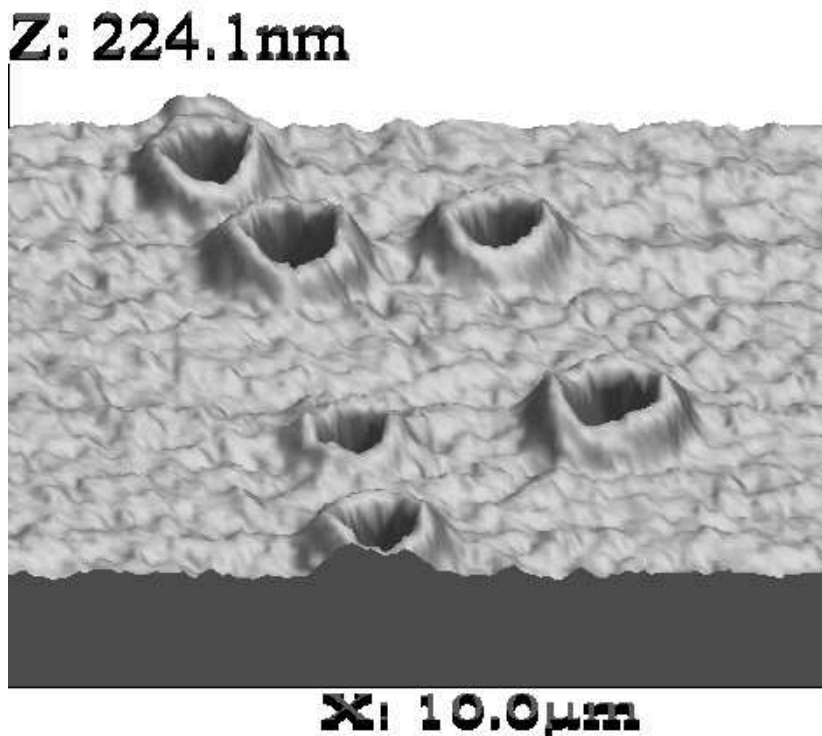


Abbildung A.3: AFM–Aufnahme einer entnetzenden BaF₂–Schicht.

terausbeute von BaF₂, sodass ich in diesem Material nur den Beginn des Entnetzens beobachten konnte. Der Entnetzungsprozess äußert sich im RBS–Spektrum durch ein Absinken des Barium–Yields und darin, dass das Silizium–Signal an dem für Oberflächen–Silizium erwarteten Wert beginnt (siehe Abbildung A.2). Dies liegt daran, dass die ursprünglich geschlossene Schicht aufzureißen beginnt. Die im RBS–Spektrum sichtbare Abnahme der Flächenbelegung hat nichts mit dem Entnetzen zu tun, sondern liegt im Rahmen dessen, was man an Materialverlust durch Sputtern unter diesen Bedingungen erwartet. Die AFM–Aufnahme in Abbildung A.3 zeigt eine dreidimensionale Ansicht einer Probe mit nominell 150 nm BaF₂ auf SiO₂ nach der Bestrahlung mit 350 MeV Gold–Ionen einer Fluenz von $1 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$. Ein Höhenlinien–Plot derselben Aufnahme ist in Abbildung A.4 zu sehen. Man kann deutlich Krater erkennen, die bis zum Substrat hinabreichen und von einem Ring mit ungefähr 1 μm Innen– and 1,5 μm Außendurchmesser umgeben sind. Die Höhe des Ringes beträgt ungefähr 50 nm. Dies wird durch das in Abbildung A.5 gezeigte Höhenprofil bestätigt,

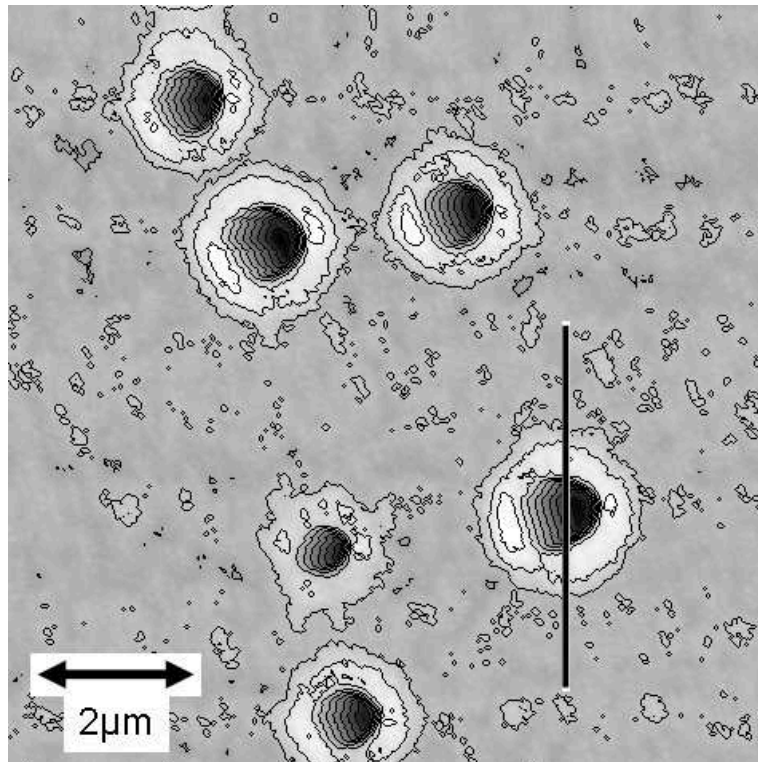


Abbildung A.4: Höhenlinien-Plot einer entnetzenden BaF_2 -Schicht.

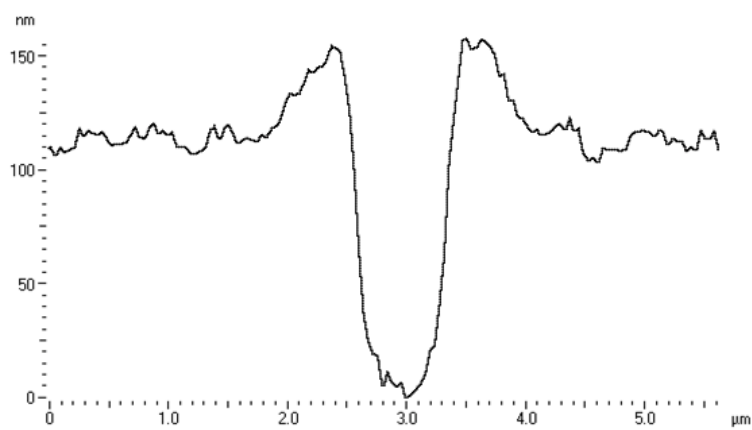


Abbildung A.5: Höhenprofil entlang der in Abbildung A.4 eingezeichneten Linie.

das entlang der in Abbildung A.4 eingezeichneten Linie gemessen wurde. Das Entstehen solcher Krater ist typisch für homogenes Entnetzen in einem frühen Stadium und konnte in ähnlicher Form bereits häufig in durch Hochenergie-Ionenbestrahlung entnetzenden Metalloxid-Schichten beobachtet werden. Diese Art des durch Kapillar-

kräfte getriebenen, plastischen Fließens scheint auch in BaF_2 aufzutreten. Beobachtet habe ich es, in dem in dieser Arbeit untersuchten Fluenzbereich, allerdings nur für das System BaF_2 auf SiO_2 und nur für die Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen. In Übereinstimmung mit den bisherigen Erkenntnissen aus Experimenten mit dünnen Metalloxid-Schichten, tritt dieser Effekt in dünnen Schichten früher auf als in dickeren Schichten. Für eine nominelle Schichtdicke von 150 nm, setzt der Effekt ab einer Fluenz von $1 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ ein, während er bei Schichten mit nominell 300 nm Dicke erst ab einer Fluenz von $3 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ auftritt.

Aufreißen der Fluorid-Schichten bei Raumtemperatur Bestrahlung

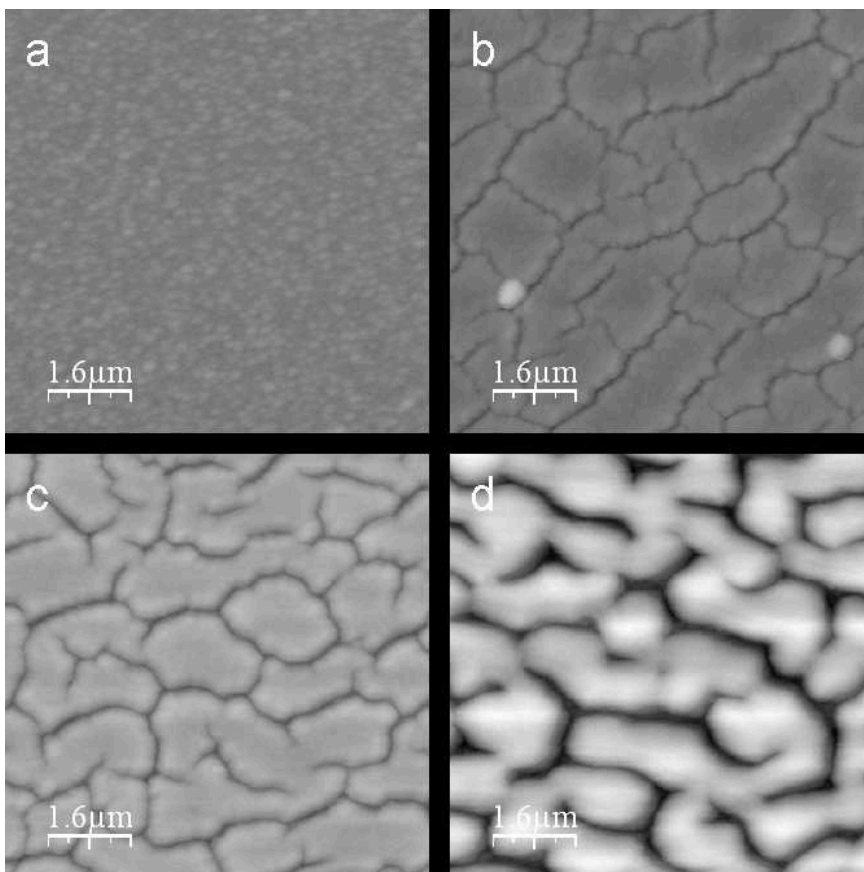


Abbildung A.6: Aufreißen einer BaF_2 -Schicht als Folge der Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen bei Raumtemperatur. Unbestrahlte Probe (a), $0,05 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ (b), $0,15 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ (c) und $0,5 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ (d).

Ein weiterer Effekt der eine Untersuchung der Grenzflächendurchmischung unmöglich macht, ist das Aufreißen der Fluoridschichten, wenn man die Proben bei Raumtemperatur bestrahlt. Dieser Effekt trat unabhängig vom Substrat, sowohl in BaF_2 als auch in CaF_2 auf. Die Ursache für diesen Effekt ist bisher unbekannt.

Abbildung A.6 zeigt mehrere AFM-Aufnahmen von nominell 300 nm dicken BaF_2 -Schichten auf Silizium. Das mit a bezeichnete Bild zeigt die unbestrahlte Probe. Die Oberfläche ist relativ glatt und typisch für Proben dieses Typs. Das mit b bezeichnete Bild zeigt die Probe nach der Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen bis zu einer

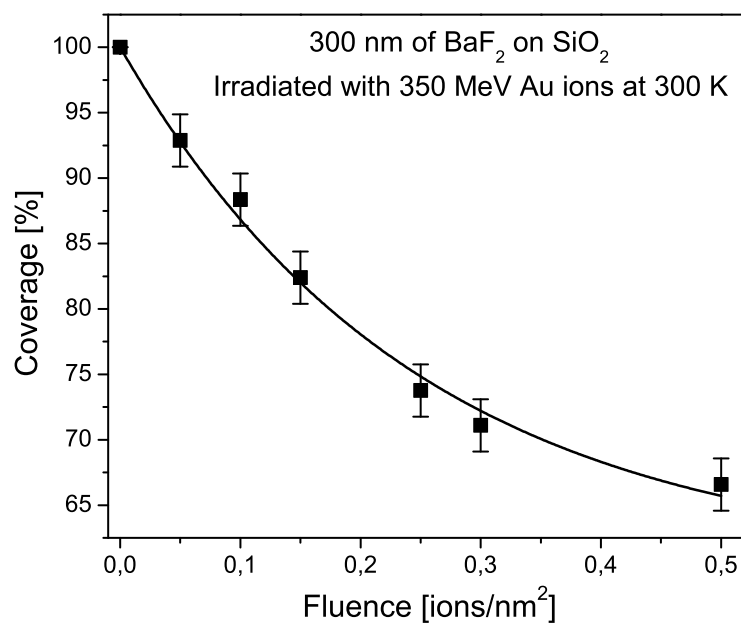


Abbildung A.7: Oberflächenbedeckung als Funktion der Fluenz für das aufreißen von BaF_2 -Schichten.

Fluenz von $0,05 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$. Es zeigen sich deutliche Risse in der Probenoberfläche. Nach einer Fluenz von $0,15 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$, wie in Bild c zu sehen, sind die Risse deutlicher ausgeprägt. Mit zunehmender Fluenz vertiefen und verbreitern sich diese, bis man nach einer Fluenz von $0,5 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ die in Bild d zu sehende Struktur erhält. Berechnet man aus den RBS-Spektren der bestrahlten Proben, den Prozentsatz der mit BaF_2 bedeckten Probenoberfläche, so erhält man, wie in Abbildung A.7 zu sehen, einen exponentiellen Abfall der Bedeckung. Dieser Abfall ist unabhängig vom Substrat und tritt in gleicher Form auch bei CaF_2 auf.

Weiter Daten zur Grenzflächendurchmischung in Fluoriden

Wie bereits im Hauptteil der Arbeit erwähnt, tritt Grenzflächendurchmischung durch Hochenergie-Ionenbestrahlung auch in anderen Fluoriden als BaF₂ und CaF₂ auf.

LiF/SiO₂

Einige Daten konnte ich für die Grenzflächendurchmischung im System LiF auf SiO₂ sammeln. Allerdings lassen sich die RBS-Spektren solcher Proben vergleichsweise schwierig auswerten, da von der Deckschicht nur Fluor ein Signal liefert, dieses aber mit dem Silizium-Signal überlappt. Ist Silizium das Substrat, so tritt keine Grenzflächendurchmischung auf. Ist SiO₂ das Substrat, so erhält man für Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen (was einem über Deckschicht und Substrat gemittelten S_e-Wert von $240 \frac{ev \cdot nm}{atom}$ entspricht) als Wurzel der Mischrates $k^{\frac{1}{2}}$ einen Wert von ungefähr $870 \frac{atom}{nm}$. Dieser Wert liegt durchaus in einem mit BaF₂ und CaF₂ vergleichbaren Bereich.

BaF₂/MgF₂

Grenzflächendurchmischung tritt auch zwischen verschiedenen Fluoriden auf. Ich habe einige Proben mit 150 nm MgF₂ auf 150 nm CaF₂ mit 230 MeV Xenon-Ionen bestrahlt. Dies entspricht einem über beide Materialien gemittelten elektronischen Energieverlust von $260 \frac{ev \cdot nm}{atom}$. Als Wurzel der Mischrates $k^{\frac{1}{2}}$ erhält man in diesem Fall einen Wert von $250 \frac{atom}{nm}$.

Homogenisierung bei LiF und MgF₂

Ebenso wie BaF₂ und CaF₂, wachsen MgF₂ und LiF auf nicht zusätzlich beheiztem Substrat als poröse Schicht auf. Auch bei diesen Materialien lässt sich mit RBS eine Homogenisierung der Dichtefluktuation beobachten, die mit einer Kompaktierung der Schicht einhergeht. Für Φ_{crit} erhält man für 300 nm MgF₂ sowohl auf Silizium als auch auf Siliziumoxid bei Bestrahlung mit 230 MeV Xenon-Ionen einen Wert von $0,3 \frac{ions}{nm^2}$.

Etwas mehr Daten konnte ich zu LiF sammeln. Hierzu wurde durch Aufbringen einer Metallschicht (Zink, Eisen oder Gold) auf einen Silizium-Wafer ein Substrat gewonnen, dessen RBS-Spektrum eine indirekte Beobachtung der Homogenisierung durch die Analyse der Flankensteigung der Oberflächenkante der Metallschicht ermöglichte.

Für nominell 300 nm dicke LiF-Schichten erhält man $0,7 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ als Werte für Φ_{crit} bei Bestrahlung mit 180 MeV Krypton-Ionen, $0,4 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ für Bestrahlung mit 230 MeV Xenon-Ionen und $0,2 \frac{\text{ions}}{\text{nm}^2}$ für Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen. Diese Daten legen nahe, dass auch LiF einen linearen Zusammenhang zwischen Φ_{crit}^{-1} und S_e aufweist und eine Schwelle für das Einsetzen der Homogenisierung besitzt. Sowohl die Φ_{crit} -Werte für MgF_2 als auch die für LiF liegen in einem ähnlichen Bereich wie die für BaF_2 und CaF_2 gleicher nomineller Schichtdicke.

Sputterausbeute für LiF bei verschiedenen Winkeln

Auf die ungewöhnlich hohe Sputterausbeute von Fluoriden bin ich schon im Hauptteil dieser Arbeit eingegangen. Die bisher umfangreichste Untersuchung zu diesem Thema befasst sich mit LiF-Einkristallen [Tou02]. In dieser Arbeit wurde insbesondere auch der Winkel zwischen Strahl und Probenoberfläche variiert. Auch ich habe einige experimentelle Daten zur Sputterausbeute von LiF bei Bestrahlung unter verschiedenen Winkeln gesammelt, allerdings habe ich Dünnschichtsysteme mit 300 nm LiF auf Si für meine Untersuchungen verwendet. Für Bestrahlung mit 350 MeV Gold-Ionen und senkrechtem Strahleinfall (Winkel 90°) erhalte ich ein Sputterausbeute von 3500 Molekülen pro einschlagendem Ion für einen Winkel von 15° eine Sputterausbeute von 20900 Molekülen pro eingeschlagenem Ion. Toulemonde und Kollegen haben für einen Winkel von 70° und 210 MeV Gold-Ionen einen Wert von 5000 Molekülen pro Ion gemessen, für einen Winkel von 19° eine Sputterausbeute von 21700. Da sich der elektronische Energieverlust der beiden hier verglichen Ionenstrahlen in LiF nur um 10% unterscheidet, kann man die Ergebnisse in guter Näherung direkt miteinander vergleichen. Der höhere Wert für Bestrahlung bei 70° verglichen mit meinen Daten bei senkrechtem Strahleinfall, lässt sich durch die starke Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute erklären (siehe Abschnitt 4.2.3.3). Die Ergebnisse für Messungen an Einkristallen stimmen auch für LiF mit meinen Daten für dünne Schichten sehr gut überein.

B Mischraten

BaF₂/SiO₂

Ion & Energie	S _e (BaF ₂) [eV/(at/nm ²)]	S _e (SiO ₂) [eV/(at/nm ²)]	√k [at/nm]	D [nm]
Ar 110 MeV	104	59	0 ± 0	150
Kr 140 MeV	254	142	208 ± 206	300
Kr 140 MeV	254	142	479 ± 260	150
Xe 230 MeV	399	226	663 ± 150	150
Xe 230 MeV	399	226	777 ± 282	300
Xe 230 MeV	399	226	835 ± 194	300
Au 350 MeV	534	302	1136 ± 162	300
Au 350 MeV	534	302	1367 ± 171	300
Au 350 MeV	534	302	1903 ± 804	150

Tabelle B.1: Elektronischer Abbremsquerschnitt S_e in BaF₂ und in SiO₂ aus Simulationen mit SRIM sowie die Wurzeln der Mischraten k für die einzelnen Ionenbestrahlungen. In der letzten Spalte ist die nominelle Schichtdicke vermerkt.

BaF₂/a-Si

Ion & Energie	S _e (BaF ₂) [eV/(at/nm ²)]	S _e (a-Si) [eV/(at/nm ²)]	√k [at/nm]	D [nm]
Kr 140 MeV	251	186	208 ± 70	300
Xe 230 MeV	399	296	578 ± 150	300

Tabelle B.2: Elektronischer Abbremsquerschnitt S_e in BaF₂ und in a-Si aus Simulationen mit SRIM sowie die Wurzeln der Mischraten k für die einzelnen Ionenbestrahlungen. In der letzten Spalte ist die nominelle Schichtdicke vermerkt.

CaF₂/SiO₂

Ion & Energie	S_e(CaF₂) [eV/(at/nm ²)]	S_e(SiO₂) [eV/(at/nm ²)]	√k [at/nm]	D [nm]
Ar 110 MeV	72	59	177 ± 165	150
Kr 140 MeV	142	142	534 ± 302	300
Xe 230 MeV	283	226	559 ± 247	150
Xe 230 MeV	283	226	819 ± 486	300
Xe 230 MeV	283	226	1034 ± 633	150
Au 350 MeV	379	302	1104 ± 545	300
Au 350 MeV	379	302	2450 ± 1537	300
Au 600 MeV	396	327	1131 ± 429	150

Tabelle B.3: Elektronischer Abbremsquerschnitt S_e in CaF₂ und in SiO₂ aus Simulationen mit SRIM sowie die Wurzeln der Mischraten k für die einzelnen Ionenbestrahlungen. In der letzten Spalte ist die nominelle Schichtdicke vermerkt.

CaF₂/a-Si

Ion & Energie	S_e(CaF₂) [eV/(at/nm ²)]	S_e(a-Si) [eV/(at/nm ²)]	√k [at/nm]	D [nm]
Kr 140 MeV	179	186	208 ± 70	300
Xe 230 MeV	283	296	415 ± 120	300

Tabelle B.4: Elektronischer Abbremsquerschnitt S_e in CaF₂ und in a-Si aus Simulationen mit SRIM sowie die Wurzeln der Mischraten k für die einzelnen Ionenbestrahlungen. In der letzten Spalte ist die nominelle Schichtdicke vermerkt.

C Mischschwellen und Mischeffizienzen

System	S_{ec}	System	S_{ec}
BaF₂/SiO₂	$145 \pm 61 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$	CaF₂/SiO₂	$14 \pm \frac{37}{12} \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$
BaF ₂ /SiO ₂	$82 \pm 36 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$	CaF ₂ /SiO ₂	$12 \pm \frac{31}{10} \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$
BaF₂/SiO₂	$113 \pm 50 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$	CaF₂/SiO₂	$13 \pm \frac{34}{11} \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$
BaF₂/ a-Si	$169 \pm 67 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$	CaF₂/a-Si	$74 \pm 52 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$
BaF ₂ /a-Si	$124 \pm 50 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$	CaF ₂ /a-Si	$75 \pm 53 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$
BaF₂/a-Si	$146 \pm 58 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$	CaF₂/a-Si	$75 \pm 53 \frac{eV \text{ nm}^2}{\text{atom}}$

Tabelle C.1: Schwellen für das Einsetzen der Grenzflächendurchmischung S_{ec} . Sie wurden jeweils aus den Auftragungen gewonnen, für die die S_e -Werte des fett gedruckten Materials verwendet wurden.

System	η	System	η
BaF₂/SiO₂	$3,1 \pm 0,5 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$	CaF₂/SiO₂	$2,8 \pm 0,6 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$
BaF ₂ /SiO ₂	$5,5 \pm 0,8 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$	CaF ₂ /SiO ₂	$3,6 \pm 0,7 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$
BaF₂/SiO₂	$4,0 \pm 0,6 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$	CaF₂/SiO₂	$3,1 \pm 0,6 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$
BaF₂/ a-Si	$2,5 \pm 0,5 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$	CaF₂/a-Si	$2,0 \pm 0,4 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$
BaF ₂ /a-Si	$3,4 \pm 0,7 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$	CaF ₂ /a-Si	$1,9 \pm 0,4 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$
BaF₂/a-Si	$2,9 \pm 0,6 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$	CaF₂/a-Si	$1,9 \pm 0,4 \frac{at^2}{eV \text{ nm}^3}$

Tabelle C.2: Mischeffizienzen die jeweils aus den Auftragungen gewonnen wurden, für die die S_e -Werte des fett gedruckten Materials verwendet wurden.

D Werte für Φ_{crit}

300 nm BaF₂

Ion & Energie	Φ_{crit} [ions/nm ²]	Substrat
Ar 110 MeV	$2,203 \pm 1,455$	Si
Ar 110 MeV	$1,130 \pm 0,843$	SiO ₂
Kr 140 MeV	$0,696 \pm 0,063$	SiO ₂
Kr 140 MeV	$0,601 \pm 0,113$	SiO ₂
Xe 230 MeV	$0,364 \pm 0,033$	SiO ₂
Xe 230 MeV	$0,426 \pm 0,035$	Si
Au 350 MeV	$0,390 \pm 0,142$	Si
Au 350 MeV	$0,272 \pm 0,089$	SiO ₂

Tabelle D.1: Kritische Fluenzen der Homogenisierung für 300 nm BaF₂. In der letzten Spalte ist das jeweilige Substrat vermerkt.

300 nm CaF₂

Ion & Energie	Φ_{crit} [ions/nm ²]	Substrat
Ar 110 MeV	$3,922 \pm 1,922$	SiO ₂
Kr 140 MeV	$1,031 \pm 0,434$	Si
Kr 140 MeV	$1,341 \pm 1,599$	SiO ₂
Xe 230 MeV	$0,876 \pm 0,218$	SiO ₂
Au 350 MeV	$0,711 \pm 0,253$	SiO ₂

Tabelle D.2: Kritische Fluenzen der Homogenisierung für 300 nm CaF₂. In der letzten Spalte ist das jeweilige Substrat vermerkt.

150 nm BaF₂

Ion & Energie	Φ_{crit} [ions/nm ²]	Substrat
Ar 110 MeV	1,035 ± 3,429	Si
Ar 110 MeV	0,980 ± 1,844	SiO ₂
Xe 230 MeV	0,027 ± 0,006	Si
Xe 230 MeV	0,029 ± 0,004	SiO ₂
Au 350 MeV	0,018 ± 0,004	Si
Au 350 MeV	0,032 ± 0,018	SiO ₂

Tabelle D.3: Kritische Fluenzen der Homogenisierung für 150 nm BaF₂. In der letzten Spalte ist das jeweilige Substrat vermerkt.

150 nm CaF₂

Ion & Energie	Φ_{crit} [ions/nm ²]	Substrat
Ar 110 MeV	1,701 ± 4,338	Si
Xe 230 MeV	0,215 ± 0,069	SiO ₂
Xe 230 MeV	0,612 ± 2,483	SiO ₂
Au 350 MeV	0,139 ± 0,062	SiO ₂
Au 600 MeV	0,067 ± 0,045	Si
Au 600 MeV	0,142 ± 0,073	SiO ₂

Tabelle D.4: Kritische Fluenzen der Homogenisierung für 150 nm CaF₂. In der letzten Spalte ist das jeweilige Substrat vermerkt.

E Schwellen und Effizienzen der Homogenisierung

System	$S_{\text{eh}} [\frac{\text{eV nm}^2}{\text{atom}}]$	$m [\frac{1}{\text{eV nm}^4}]$
300 nm BaF ₂	26,711 ± 21,366	0,00662 ± 0,00068
300 nm CaF ₂	8,6188 ± 12,928	0,00432 ± 0,00047
150 nm BaF ₂	94,489 ± 33,072	0,11253 ± 0,00938
150 nm CaF ₂	52,004 ± 20,801	0,02106 ± 0,00336

Tabelle E.1: Schwellen und Effizienzen der Homogenisierung

F Materialkonstanten

System	ρ [$\frac{atom}{nm^3}$]	T_m [$^{\circ}C$]	c [$\frac{J}{g \cdot K}$]	K_{th} [$\frac{W}{m \cdot K}$]	E_g [eV]	E [10^{11} Pa]	ν [-]	α [$10^{-6} \frac{1}{K}$]
BaF ₂	49.2	1354	0.411	11.7	10.6	0.53	0.343	18.1
CaF ₂	73.6	1418	0.854	9.7	12.2	0.76	0.26	18.85
SiO ₂	67.8	1610	0.738	1.4	10.5	0.72	0.17	12.3
a-Si	50.2	1140	0.851	125	1.6	1.25	0.28	2.6

Tabelle F.1: Übersicht der für diese Arbeit relevanten Materialkonstanten: ρ : atomare Dichte, T_m : Schmelztemperatur, c : Wärmekapazität, K_{th} : Wärmeleitfähigkeit, E_g : Bandlücke, E : Elastizitätsmodul, ν : Poissonzahl, α : Wärmeausdehnung

Literaturverzeichnis

- Aba96** E. N. Abarra, K. Takano, F. Hellman, A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3451
- Ant86** A. Anttila, J. Koskinen, M. Bister, J. Hirronen, Thin Solid Films 136 (1986) 129
- Asa83** T. Asano, H. Ishiwara, N. Kaifu, Jap. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1474
- Ava01** D. K. Avasthi, W. Assmann, Current Science 80 (2001) 1532
- Bar97** N. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 291
- Bet72** H. D. Betz, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 465
- Beu03** M. Beuve, N. Stolterfoht, M. Toulemonde, C. Trautmann, H. M. Urbassek, Phys. Rev. B 68 (2003) 125423
- Bha97** A. Bhagwat, A. Lobo, S. R. Sainkar, D. Kabiraj, G. Kuri, S. Kulkarni, J. Mat. Sci. Lett. 16 (1997) 1776
- Bie80** J. P. Biersack, L. G. Hagmark, Nucl. Instr. Meth. 174 (1980) 257
- Bin86** G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930
- Bisch96** J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus, P. Leiderer, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1536
- Bit87** I. S. Bitensky, E. S. Parilis, Nucl. Instr. Meth. B 21 (1987) 26
- Blo32** F. Bloch, Zeitschrift für Physik 76 (1932) 363
- Boc01** M. Boccanfuso, A. Benyagoub, M. Toulemonde, C. Trautmann, K. Schwartz, C. Dufour, Nucl. Instr. Meth. B 175 (2001) 590
- Boc02** M. Boccanfuso, A. Benyagoub, K. Schwartz, C. Trautmann, M. Toulemonde, Nucl. Instr. Meth. B 191 (2002) 301
- Bol94** W. Bolse, Mater. Sci. Eng. 12 (1994) 53
- Bol99** W. Bolse, Nucl. Instr. Meth. B 148 (1999) 83

- Bol00** W. Bolse, M. J. Gustafsson, F. Harbsmeier, F. Roccaforte, Nucl. Instr. Meth. B 161 (2000) 641
- Bol02** W. Bolse, B. Schattat, Nucl. Instr. Meth. B 190 (2002) 173
- Bol03** W. Bolse, B. Schattat, A. Feyh, J. Appl. Phys. 77 (2003) 11
- Bol04** W. Bolse, B. Schattat, A. Feyh, T. Renz, Nucl. Instr. Meth. B 218 (2004) 80
- Bol05** W. Bolse, T. Bolse, C. Dais, D. Etissa-Debissa, A. Elsanousi, A. Feyh, M. Kalafat, H. Paulus, Surf. Coat. Techn. 200 (2005) 1430
- Bol06a** W. Bolse, Nucl. Instr. Meth. B 244 (2006) 8
- Bol06b** T. Bolse, A. Elsanousi, H. Paulus, W. Bolse, Nucl. Instr. Meth. B 244 (2006) 115
- Bol06c** T. Bolse, H. Paulus, W. Bolse, Nucl. Instr. Meth. B 245 (2006) 264
- Bor91** P. Borgesen, D. A. Lilienfeld, H. Msaad, Nucl. Instr. Meth. B 59 (1991) 563
- Budo90** A. Budo, Theoretische Mechanik, 12 Auflage DVW, (1990)
- Bün03** R. Büngener, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2003)
- Bur90** L. A. Bursill, G. Braunshausen, Phil. Mag. A 62 (1990) 395
- 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)
- Cre96** A. Crespo-Sosa, P. Schaaf, W. Bolse, K. P. Lieb, M. Gimbel, U. Geyer, C. Tosello, Phys. Rev. B 53 (1996) 14795
- Dai04** C. Dais, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2004)

- Dai06** C. Dais, T. Bolse, W. Bolse, P. Schubert-Bischoff, J. K. N. Lindner, Nucl. Instr. Meth. B 245 (2006) 239
- Dam95** A. Damak, A. Dunlop, D. Lesueur, A. Brunelle, S. Della-Negra, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1135
- Dav02** A. T. Davidson, K. Schwartz, J. D. Comins, A. G. Kozakiewict, M. Toulemonde, C. Trautmann, Phys. Rev. B 66 (2002) 214102
- Doo86** L. R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. B 15 (1986) 227
- Duf93** C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J. P. Girard, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde, J. Phys. Condens. Matter 5 (1993) 4573
- Duf97** C. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde, Nucl. Instr. Meth. B 122 (1997) 445
- Duf99** C. Dufour, F. Beuneu, E. Paumier, M. Toulemonde, Europhysics Letters 45 (1999) 585
- Evan88** A. G. Evans, M. D. Drory, M. S. Hu, J. Master. Res. 3 (1988) 1043
- Fle65** R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3645
- Fle75** R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, Nuclear Tracks in Solids, 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 (2002) 890
- Fre81** R. Freer, Contrib. Mineral. Petrol. 76 (1981) 440
- Fuc90** E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme, Particle Beam Microanalysis, VCH Weinheim (1990)
- Gao99** H. Gao, W. D. Nix, Annu. Rev. Mater. Sci. 29 (1999) 173
- Gup01** A. Gupta, D. K. Avasthi, Phys. Rev. B 64 (2001) 155407
- Gus00** M. Gustafsson, F. Roccaforte, J. Kleinonen, W. Bolse, L. Ziegler, K. P. Lieb, Phys. Rev. B 61 (2000) 3327

- Ham79** J. W. Hammer, B. Fischer, H. Hollick, H. P. Trautvetter, K. U. Kettner, C. Rolfs, M. Wiescher, Nucl. Instr. Meth. 161 (1979) 189
- Har00** J. F. Harbsmeier, Dissertation, Universität Göttingen (2000)
- Hea57** O. S. Heavens, S. D. Smith, J. Opt. Soc. Am. 47 (1957) 469
- Hed06** A. Hedler, Dissertation, Universität Jena (2006)
- Herm98** S. Herminghaus, K. Jakobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Frey, M. Ibn-Elhaj, S. Schlagowski, Science 282 (1998) 916
- Herm01** R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jakobs, J. Phys. Condens Matter 13 (2001) 4925
- Hes95** U. Hessinger, M. Leskovar, M. A. Olmstead, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2380
- Hu88** M. S. Hu, M. D. Thouless, A. G. Evans, Acta Metall. 36 (1988) 1301
- Hou90** M. Hou, S. Klaumünzer, G. Schumacher, Phys. Rev. B 41 (1990) 1144
- Ish82** H. Ishiwara, T. Asano, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 66
- Jac99** K. Jacobs, S. Herminghaus, Physik. Blätter 55 (1999) 35
- Jen98** J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, Nucl. Instr. Meth. B 141 (1998) 753
- Jul03** <http://www.physik.uni-jena.de/exphys/ionen/>
- Joh85** W. L. Johnson, Y. T. Cheng, M. van Rossum, M.-A. Nicolet, Nucl. Instr. Meth. B 7 (1985) 657
- Joh89** R. E. Johnson, B. U. R. Sundqvist, A. Hedin, D. Fenyö, Phys. Rev. B 40 (1989) 49
- Joh93** R. E. Johnson, J. Schou, Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk. 43 (1993) 403
- Kam05** A. Kamarou, E. Wendler, W. Wesch, J. Appl. Phys. 97 (2005) 123532
- Kla83** S. Klaumünzer, G. Schumacher, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1987

- Kla91** S. Klaumünzer, A. Benyagoub, Phys. Rev. B 43 (1991) 7502
- Kla97** S. Klaumünzer, ISL Information 4/97, Hahn-Meitner-Institut, (1997)
- Kla00a** S. Klaumünzer, Multiscale Phenomena in Plasticity, Kluwer Academic Press (2000) 441
- Kla00b** S. Klaumünzer, Nucl. Instr. Meth. B 166 (2000) 459
- Kla01** S. Klaumünzer, Skript „Kernspurmechanik“, HMI-Sommerschule (2001)
- Kla02** S. Klaumünzer, Nucl. Instr. Meth. B 191 (2002) 356
- Kla04** S. Klaumünzer, Nucl. Instr. Meth. B 225 (2004) 136
- Kra02** S. Kraft, B. Schattat, W. Bolse, S. Klaumünzer, F. Harbsmeier, A. Kulinska, A. Löffl, J. Appl. Phys. 91 (2002) 1129
- Lin63** J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiøtt, Mat.-Fys. Medd. 33 (1963) 1
- Lob99** A. Lobo, S. Kulkarni, A. Bhagwat, J. Mat. Sci. Lett. 18 (1999) 453
- Lüt98** H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, Springer (1998)
- May02** M. Mayer, Nucl. Instr. Meth. B 194 (2002) 177
- Mef93** A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 48 (1993) 920
- Mef94** A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 49 (1994) 12457
- Met97** H. Metzner, M. Gossia, Th. Hahn, Nucl. Instr. Meth. B 124 (1997) 567
- Met98** H. Metzner, Th. Hahn, M. Gossia, J. Conrad, Nucl. Instr. Meth. B 134 (1998) 249
- Mie03** H. D. Mieskes, W. Assmann, F. Grüner, H. Kucal, Z. G. Wang, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 67 (2003) 155414
- Nag99** R. Nagel, H. Hahn, A. G. Balogh, Nucl. Instr. Meth. B 148 (1999) 930

- Nag68** K. Nagata, *Jap. J. Appl. Phys.* 7 (1968) 1181
- Nak05** R. Nakatani, R. Taniguchi, Y. Chimi, N. Ishikawa, M. Fukuzumi, Y. Kato, H. Tsuchida, N. Matsunami, A. Iwase, *Nucl. Instr. Meth. B* 230 (2005) 234
- Nam75** Y. Namba, T. Mori, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 1159
- Nas94** M. Nastasi, J. W. Mayer, *Mater. Sci. Eng. R.* 12 (1994) 1
- Nas96** M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, *Ion–Solid Interactions*, Cambridge University Press (1996)
- Pai85** B. M. Paine, R. S. Averback, *Nucl. Instr. Meth. B* 7 (1985) 666
- Pul79** H. K. Pulker, *Applied Optics* 18 (1979) 1969
- Ren02** T. Renz, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2002)
- Ris01** L. Rissanen, S. Dhar, K. P. Lieb, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 155411
- Roc99** F. Roccaforte, W. Bolse, K. P. Lieb, *Nucl. Instr. Meth. B* 148 (1999) 692
- Roc00** F. Roccaforte, M. J. Gustafsson, W. Bolse, J. Keinonen, K. P. Lieb, *Nucl. Instr. Meth. B* 166 (2000) 148
- Rod93** J. Rodriguez–Viejo, F. Sibieude, M. T. Clavaguera–Mora, C. Monty, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1906
- Ruc74** E. Ruckstein, R.K. Jain, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 70 (1974) 123
- Ruf34** O. Ruff, L. Le Boucher, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 219 (1934) 376
- Rum03** C. Rumbolz, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2003)
- Rum06** C. Rumbolz, W. Bolse, S. Kumar, R. S. Chauhan, D. Kabiraj, D. K. Avasthi, *Nucl. Instr. Meth. B* 245 (2006) 145
- Sai04** A. El–Said, M. Cranney, N. Ishikawa, A. Iwase, R. Neumann, K. Schwart, M. Toulemonde, C. Trautmann, *Nucl. Instr. Meth. B* 218 (2004) 492
- Sal03** S. A. Saleh, Y. Eyal, *Nucl. Instr. Meth. B* 209 (2003) 113

- 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. Meth. B 201 (2003) 571
- Saw84** G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2339
- Scha03** B. Schattat, Dissertation, Universität Stuttgart (2003)
- Scha03a** B. Schattat, S. Dhar, K. P. Lieb, W. Bolse, Radiation Measurements 36 (2003) 703
- Scha03b** B. Schattat, W. Bolse, S. Klaumünzer, F. Harbsmeier, A. Jasenek, Appl. Phys. A 76 (2003) 165
- Scha04** B. Schattat, W. Bolse, Nucl. Instr. Meth. B 225 (2004) 105
- Scha05** B. Schattat, W. Bolse, S. Klaumünzer, I. Zizak, R. Scholz, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 173110
- Scha05a** B. Schattat, W. Bolse, A. Elsanousi, T. Renz, Nucl. Instr. Meth. B 230 (2005) 240
- Schi99** G. Schiwietz, P. L. Grande, Nucl. Instr. Meth. B 153 (1999) 1
- Schi01** G. Schiwietz, E. Luderer, G. Xiao, P. L. Grande, Nucl. Instr. Meth. B 175 (2001) 1
- Schit01** G. Schitter, P. Menold, H. F. Knapp, F. Allgöwer, A. Stemmer, Rev. Sci. Instrum. 72 (2001) 3320
- Schwa61** N. Schwartz, R. Brown, Trans. Eighth Vacuum Symp. 2 (1961) 836
- Schw03** K. Schwartz, C. Trautmann, R. Neumann, Nucl. Instr. Meth. B 209 (2003) 73
- Schw99** M. Schwickert, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1999)
- Sei56** F. Seitz, J. S. Koehler, Solid State Phys. 2 (1956) 305
- Seem01** R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jakobs, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5534

- Seem05** R. Seemann, S. Herminghaus, C. Neto, S. Schlagowski, D. Podzimek, R. Konrad, H. Mantz, K. Jacobs, *J. Phys. Condens Matter* 17 (2005) 267
- Sig72** P. Sigmund, *Rev. Roumaine. Phys.* 17 (1972) 823
- Sig77** A. Sigrist, R. Balzer, *Helv. Phys. Acta* 50 (1977) 49
- Sig81** P. Sigmund, C. Clausen, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 990
- Sil59** E. C. H. Silk, R. S. Barnes, *Philos. Mag.* 4 (1959) 970
- Sta92** P. Stampfli, K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 10686
- Sta94** P. Stampfli, K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7299
- Sta96** P. Stampfli, *Nucl. Instr. Meth. B* 107 (1996) 138
- 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 Meth. B* 122 (1997) 449
- Sze96** G. Szenes, *Nucl. Instr. Meth. B* 116 (1996) 141
- Sze97** G. Szenes, *Nucl. Instr. Meth. B* 122 (1997) 530
- Sze00a** G. Szenes, *Nucl. Instr. Meth. B* 166 (2000) 949
- Sze00b** G. Szenes, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14267
- Sze02** G. Szenes, *Nucl. Instr. Meth. B* 191 (2002) 27
- Sze02a** G. Szenes, *Nucl. Instr. Meth. B* 191 (2002) 54
- Sze02b** G. Szenes, F. Pászti, Á. P'eter, D. Fink, *Nucl. Instr. Meth. B* 191 (2002) 186
- Sze02c** G. Szenes, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4622
- Szi95** E. Szilágyi, F. Pászti, G. Amsel, *Nucl. Instr. Meth. B* 100 (1995) 103
- 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. Meth. B 91 (1994) 108
- Tou96a** M. Toulemonde, Ch. Dufour, Z. G. Wang, E. Paumier, Nucl. Instr. Meth. B 112 (1996) 26
- Tou96b** M. Toulemonde, J. M. Costantini, Ch. Dufour, A. Meeftah, E. Paumier, F. Studer, Nucl. Instr. Meth. B 116 (1996) 37
- Tou00** M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, Nucl. Instr. Meth. B 166 (2000) 903
- Tou02** M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, F. Grüner, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 057602
- Tou03** M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, F. Grüner, H.D. Mieskes, H. Kucal, Z. G. Wang, Nucl. Instr. Meth. B 212 (2003) 346
- Tou06** M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Meth. B 250 (2006) 263
- Tou07** M. Toulemonde, Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, 14076 Caen, France, Private Communication (2007)
- Tra02** C. Trautmann, M. Boccanfuso, A. Benyagoub, S. Klaumünzer, K. Schwartz, M. Toulemonde, Nucl. Instr. Meth. B 191 (2002) 144
- Tri95a** H. Trinkaus, J. Nucl. Mater. 223 (1995) 196
- Tri95b** H. Trinkaus, A. I. Ryazanov, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 5072
- Tri98** H. Trinkhaus, Nucl. Instr. Meth. B 146 (1996) 204
- Urb87** H. M. Urbassek, J. Michl, Nucl. Instr. Meth. B 22 (1987) 480
- 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 39 (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. Meth. B* 107 (1996) 175
- Wea83** R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (1983)
- Wei92** G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, B. G. Teubner, Stuttgart (1992)
- Wes98** W. Wesch, E. Wendler, P. I. Gaiduk, F. F. Komarov, S. Klaumünzer, P. Meier, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 4832
- Wes94** K. L. Westra, D. J. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994) 3176
- Zie85** J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol 1, Pergamon Press, New York (1985)

Danksagung

Die letzten Jahre haben mich gelehrt, dass nicht alles was glänzt, Gold ist. Dennoch gab es viele Menschen die Glanzpunkte in meiner Zeit als Doktorand waren.

Dank gilt Prof. Dr. U. Kneißl, der mein Interesse an Physik mit Beschleunigern geweckt und mich freundlich am Institut für Strahlenphysik aufgenommen hat. Prof. Dr. W. Bolse danke ich für die Betreuung dieser Arbeit. Er hat mich in den letzten Jahren gefordert, gefördert, unterstützt und motiviert. Einen besseren Chef kann man sich nicht wünschen.

Prof. Dr. H. Dosch danke ich für die spontane und unkomplizierte Übernahme des Mitberichtes.

Prof. Dr. U. Weiß danke ich für die nicht minder spontane und unkomplizierte Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ohne die vielen Strahlzeiten am Ionenstrahl-Labor des Hahn-Meitner-Institut in Berlin, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Auch wenn diese Einrichtung für die Forschung jetzt verloren ist, möchte ich mich bei den dortigen Kollegen herzlichst für Ihre Unterstützung bedanken. An erster Stelle steht die Beschleunigermannschaft, die unermüdlich gearbeitet hat um noch ein paar Ionen mehr für mich aus der Maschine zu kitzeln. Dr. H. Homeyer hat uns als Leiter des Ionenstrahl-Labors in jeder Hinsicht unterstützt. Danken möchte ich auch Dr. H.G. Bohlen, der mich bei der Vergabe von Strahlzeit großzügig und flexibel berücksichtigt hat. Dr. W. Bohne und Dr. E. Strub danke ich für die ERDA-Messungen, die sie für unsere Arbeitsgruppe in ihre Strahlzeitplanung gezaubert haben, wann immer ich sie darum bat. Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. S. Klaumünzer, der die Strahlzeiten in Berlin durch seine unverwechselbare Art angenehm gestaltet hat. Er hat mir nicht nur bei der Durchführung der Experimente zu allen Tages- und Nachtzeiten geholfen, sondern war auch ein äußerst kompetenter und kritischer Diskussionspartner, wenn es um die Beurteilung der Ergebnisse ging.

Zahllose RBS-Messzeiten habe ich nach dem Ende des Stuttgarter Dynamitrons am Institut für Festkörperphysik der Universität Jena absolviert. Besonders von Prof. Dr. W. Wesch wurde ich sehr unterstützt und flexibel mit Strahlzeit versehen. U. Barth hat mir bei technischen Problemen mit dem Beschleuniger oder der Software immer unverzüglich mit Rat und Tat beigestanden. C. Voigt danke ich für

die Unterstützung bei den Profilometermessungen. Dr. E. Wendler und Dr. A. Hedler danke ich für das Interesse an meiner Arbeit. Dr. T. Hahn hatte unter meinem umfangreichen Messprogramm besonders zu leiden. Ohne zu murren ist er oft bis spät in die Nacht hinein am Institut geblieben, um dann den Beschleuniger für mich herunterzufahren.

Dr. Ch. Trautmann von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt und Dr. M. Toulemonde vom Grand Accélérateur National d'Ions Lourds in Caen danke ich für die Bereitstellung ihrer noch nicht veröffentlichten Daten zum Sputtern von CaF_2 und ihr Interesse an meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch beim Beschleuniger-Team, J. Lefèvre, J. Elling und R. Rehwagen, des Instituts für Strahlenphysik unter Leitung von Dipl. Ing. H. Hollick, die sich voller Engagement mit mir in lange Strahlzeiten gestürzt haben, als dies noch möglich war. E. Wagner danke ich für die geduldige Lecksuche an unserer Beschichtungsanlage und die Lehrstunden zum Thema Umgang mit Gasflaschen. Herrn K. Heinrich danke ich für seine flexible Hilfe bei allen Problemen, die etwas mit Kabeln zu tun hatten. Den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt unter der Leitung von Herrn W. Namyslak danke ich für die schnelle und unkomplizierte Anfertigung von so manchem Werkstück. Den Herren R. Sanwald und K. Lehmann danke ich für ihre aufmunternde Art und ihre geduldige Hilfe („Könnt ihr mal schnell das Gewinde nachschneiden?“). Ein ganz besonders herzlicher Dank gilt der Sekretärin und guten Seele des Instituts für Strahlenphysik, Frau C. Hauser. Ich konnte mich auf ihre Hilfe bei der Bewältigung lästiger Formalitäten immer verlassen. Wichtiger noch war mir aber ihre fröhliche Art, ein echter Lichtblick an trüben Tagen.

Einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben auch die Kollegen des Instituts für Strahlenphysik und insbesondere der Arbeitsgruppe Nukleare Festkörperphysik. An erster Stelle steht Dr. Beate Schattat. Sie ist mir zu einer guten Freundin geworden und hat mich zuerst am Institut für Strahlenphysik und nach ihrem Wechsel ans Hahn-Meitner-Institut, bei meiner Arbeit dort, unterstützt. Für einige Zeit war auch Dr. Thunu Bolse eine Kollegin in der Arbeitsgruppe. Die Unterhaltungen mit ihr endeten nicht selten mit ausgelassenem Lachen. Ch. Rumbolz und M. Beuttler danke ich für die Hilfe beim Eingewöhnen am IfS. Wer hätte damals gedacht, dass ich so lange bleiben würde? D. Etissa-Debissa und A. El-Sanoussi haben mir geholfen meine interkulturelle Kompetenz zu verbessern. Meinen Diplomanden Christian Dais, Melih Kalafat und Buchaib Bahouchi danke ich für die Hilfe bei

Mammut-Strahlzeiten an IfS und ISL, gelegentlich sogar gleichzeitig. Tobias Roller gebührt dieser Dank natürlich in gleichem Maße. Zusätzlich verdanke ich ihm einige Lektionen im Umgang mit Linux und nach seinem Wechsel an ein anderes Institut großzügigen Zugang zu seinem AFM. Außerdem war er ein Zimmergenosse, dem ich in Freundschaft verbunden bin. Meinen Lehrämtern Mirco Kreis, Rüdiger Cajar und Sven Fisch danke ich für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Unterhaltungen. Vielleicht treffen wir uns ja doch im Schuldienst? Auch die Kollegen der anderen Arbeitsgruppen werden mir in Erinnerung bleiben. An erster Stelle sei hier Dr. Heinz-Hermann Pitz erwähnt. Ihm verdanke ich UNMENGEN von Kaffee, Lehrstunden in Strahlenschutz, interessante auch nicht physikalische Diskussionen und Aufmunterung in schwerer Zeit. Dr. Christoph Kohstall und Dr. Marcus Scheck danke ich für die Gespräche in der Kaffee-Runde und ihre Unterstützung bei meßtechnischen Problemen. Frank Stedile war mir nicht nur am IfS sondern auch am Katherinen-Hospital ein guter und engagierter Kollege. Dr. Michael Fey hat mir einen sanften Start als Systemadministrator ermöglicht.

Dank sei auch meinen Kommilitonen Ralf Habel, Rainer Stauch, Patrick Theobald und Stephan Meyer, die mich auf dem Weg zum quasi Diplomer und in die Promotion angespornt haben. Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Büros für Internationale Angelegenheiten, die mich in mancher Mittagspause bei sich aufnahmen und ein erfreuliches Interesse an meiner Arbeit und meiner Person zeigten.

Ein besonders tief empfundener Dank gilt meinen Eltern Ingrid und Heiner und meinen Geschwistern Oliver und Verena. Sie haben mich finanziell und moralisch unterstützt und mir in Studium und Promotion den nötigen Rückhalt gegeben. Danken möchte ich auch den Eltern meiner großen Liebe Katja, Inge und Detlef Jenkner. Sie haben mir manche Freizeitaktivität ermöglicht, die den nötigen Ausgleich zum Promotionsalltag bot. Auch Ev Jenkner hat durch ihre fröhliche Art und ein Uni nahes Asyl zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, als eine eigene Wohnung nicht mehr finanzierbar war.

Der größte Dank gilt jedoch Katja, die durch ihre Liebe, ihre Hilfsbereitschaft und ihre Rücksicht eine Partnerin ist, wie man Sie sich nicht besser erträumen kann. Auch in schwierigen Zeiten gibt Sie meinem Leben Inhalt und Sinn.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zeitweise finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Hartmut Paulus
Geburtsdatum: 06.10.1976
Geburtsort: Böblingen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1983 – 1987 Grundsschule Deckenpfronn
1987 – 1996 Andreae Gymnasium Herrenberg

1996 – 1997 Zivildienst im Pflegeheim Wildberg

Studium

1997 – 2003 Physik- und Geschichtestudium
an der Universität Stuttgart
Mai 2003 Erstes Staatsexamen in Physik und Geschichte
Thema der Abschlussarbeit:
Aufbau und Test einer Apparatur zur
Simultanen Dreifachstrahlungs-
Mössbauerspektroskopie

Wissenschaftliche Tätigkeit

2003 – 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Strahlenphysik
der Universität Stuttgart

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst bzw. nur die angegebenen Literaturquellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Ich habe mich andernwärts nicht um einen Doktorgrad beworben und besitze einen entsprechenden Titel nicht.

Ich erkläre die Kenntnisnahme der dem Verfahren zugrundeliegende Promotionsordnung der Fakultät 8 (Mathematik und Physik) der Universität Stuttgart.

Ehningen, den 5. November 2007

Hartmut Paulus