

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik

Bestimmung des Haftkoeffizienten  
niederenergetischer  
Kohlenwasserstoffionen

Klaus Markus Tichmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Baier

Prüfer der Dissertation:

1. Hon.-Prof. Dr.-Ing. Dr. Eng (Univ. Nagoya/Japan) H.H. Bolt
2. Univ.-Prof. Dr. mont. habil. Dr. h.c. E. Werner

Die Dissertation wurde am 5.4.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 28.07.2011 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1	Grundlagen . . . . .	8
1.2	Ziel der Arbeit . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Experiment</b>	<b>17</b>
2.1	Anforderungen . . . . .	17
2.2	Versuchsaufbau . . . . .	18
2.2.1	Hauptkammer . . . . .	19
2.2.2	Ionenkanone . . . . .	22
2.2.3	Schleusenkammer . . . . .	30
2.2.4	Leistungsdaten der Ionenkanone . . . . .	31
2.3	RF-Quelle . . . . .	33
2.3.1	Prinzip . . . . .	33
2.3.2	Konstruktion . . . . .	33
2.3.3	Extraktionsoptik . . . . .	37
2.3.4	Betriebsparameter . . . . .	40
2.3.5	Einbau an MAJESTIX . . . . .	42
2.4	Verbesserungen an der Ionenoptik . . . . .	42
2.4.1	Elektrik . . . . .	42
2.4.2	Simulation . . . . .	43
2.5	Optimierung der Filamentquelle . . . . .	46
2.5.1	Ausfallbilder . . . . .	46
2.5.2	Filamentstrom und Anodenspannung . . . . .	47
2.5.3	Filamentposition . . . . .	48
2.5.4	Gasmischung . . . . .	49
2.5.5	Optimierung der Wartungsvorgänge . . . . .	53
2.5.6	Zusätzliche Maßnahmen . . . . .	54
2.6	Optimierungen während des Betriebes . . . . .	55
2.6.1	Massenkalibrierung des Geschwindigkeitsfilters . . . . .	55
2.6.2	Strahloptimierung . . . . .	57
2.7	Versuchsdurchführung . . . . .	58

2.7.1	Vorbeschichtung der Proben . . . . .	58
2.7.2	Schichtvermessung . . . . .	60
2.7.3	Exposition in MAJESTIX . . . . .	61
2.7.4	Zweite Vermessung . . . . .	61
2.8	Auswertung . . . . .	62
2.8.1	Strommessung . . . . .	63
2.8.2	Auswertung der Ellipsometriemessungen . . . . .	65
2.8.3	Bestimmung der Kohlenstoffdichte . . . . .	70
2.8.4	Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	71
2.8.5	Haftkoeffizient . . . . .	74
2.9	Ergebnisse . . . . .	75
<b>3</b>	<b>Simulationsrechnungen</b>	<b>81</b>
3.1	Molekulardynamik . . . . .	82
3.1.1	Prinzip . . . . .	82
3.1.2	Vorbereitung . . . . .	86
3.1.3	Ablauf der Simulation . . . . .	89
3.1.4	Auswertung . . . . .	91
3.1.5	Ergebnisse . . . . .	94
3.1.6	Interpolation . . . . .	102
3.2	Zweierstoßapproximation . . . . .	105
3.2.1	Prinzip . . . . .	106
3.2.2	Auswertung . . . . .	108
3.2.3	Ergebnisse . . . . .	109
<b>4</b>	<b>Methodenvergleich und Schlussfolgerungen</b>	<b>111</b>
4.1	Vergleich von Simulation und Experiment . . . . .	111
4.2	Vergleich mit den Literaturwerten . . . . .	113
4.3	Vergleich mit Zweierstoßapproximation . . . . .	115
4.4	Anwendung auf ITER . . . . .	116
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Interpolationsparameter</b>	<b>121</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Kernfusion ist eine langfristige Option für die Energiegewinnung der Zukunft [1], die ohne Emission von Treibhausgasen auskommt [2]. Auch die Energie, die die Sonne kontinuierlich abstrahlt, entsteht dort durch Kernfusion [3, 4]. Die Fusionsforschung will einen Fusionsprozess als Energiequelle auf der Erde erschließen, da die Kernfusion eine Reihe günstiger Eigenschaften besitzt. So stehen die Ausgangsstoffe für die Kernfusion in so großer Menge zur Verfügung, dass sie für viele tausend Jahre ausreichen [1, 5]. Weiterhin ist der Betrieb eines Fusionsreaktors nur mit sehr geringen Risiken verbunden [6–8].

Die Bedingungen, unter denen Kernfusion stattfinden kann, sind jedoch auf der Erde schwer zu erreichen. Bei der sogenannten *magnetischen Kernfusion* [1] wird der Brennstoff in ein Magnetfeld eingeschlossen und zu einem über 100 Millionen Grad heißen Plasma erhitzt.

Fusionsreaktionen können stattfinden, wenn sich zwei Atomkerne so nahe kommen, dass die sehr kurzreichweitigen, anziehenden Kernkräfte stärker sind als die elektrostatische Abstoßung der beiden positiv geladenen Kerne. Die Wahrscheinlichkeit einer Fusionsreaktion wird umso größer, je heißer das Plasma ist ( $T_i$ ), je dichter das Plasma ist ( $n_i$ ) und je besser das Plasma isoliert ist ( $\tau_E$ ).

Die genannten Größen werden gerne zu einer Maßzahl, dem sogenannten Lawson-Produkt ( $n_i \cdot \tau_E$ ) zusammengefasst [9, 10]. Sie ist das Produkt von Dichte und Energieeinschlusszeit und gibt ein gutes Bild davon, wie weit eine Maschine von einem funktionsfähigen Fusionsreaktor entfernt ist. Der Wert des Lawsonprodukts, der erreicht werden muss, damit ein Fusionsreaktor ohne Energiezufuhr von außen arbeiten kann, hängt von der verwendeten Fusionsreaktion und der Temperatur des Plasmas ab. Für die Deuterium-Tritium Reaktion ist bei einer Plasmatemperatur von 100 Millionen Kelvin ein Lawsonprodukt von  $0,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}\text{s}$  erforderlich. In den bisher gebauten

Maschinen, z.B. JET (Joint European Torus) hat man sich diesem Wert bis auf einen Faktor 5 angenähert [11].

Bei anderen Fusionsreaktionen, die teilweise andere erstrebenswerte Eigenschaften haben, sind die Anforderungen an Plasmadichte und -temperatur noch wesentlich höher, so dass sie momentan für die Energieerzeugung nicht in Frage kommen [1, 12].

In internationaler Zusammenarbeit wird derzeit in Cadarache (Frankreich) an ITER gearbeitet [13, 14]. ITER wird eine Maschine nach dem Tokamak Prinzip, die eine Fusionsleistung von etwa 500 MW liefern soll [1, 15]. Die Inbetriebnahme ist für 2019 geplant, der Betrieb mit Deuterium-Tritium ist ab 2026 vorgesehen. Mit dem Bau wurde 2009 begonnen. Allerdings sind noch nicht alle Probleme gelöst, die der Betrieb von ITER unter Fusionsbedingungen mit sich bringen wird [16, 17].

Die Belastung der Gefäßwände ist sehr hoch, so dass die Auswahl der Wandmaterialien stark eingeschränkt ist [18]. Das am höchsten belastete Bauteil der Maschine ist der sogenannte Divertor, der bereits unter Normalbedingungen Wärmeflüssen von bis zu  $10 \text{ MW/m}^2$  ausgesetzt ist. Bei außerordentlichen Betriebszuständen wie dem plötzlichen Abbruch des Plasmas kann die thermische Belastung dort kurzzeitig bis auf einiged  $\text{GW/m}^2$  ansteigen. Die dort verwendeten Materialien müssen selbst solche Belastungen ohne Schäden überstehen.

Für den Divertor von ITER sind CFC (Carbon Fibre Composite) und Wolfram als Materialien vorgesehen [13, 19, 20]. Durch das Bombardement mit energetischen Teilchen wird Fusionsbrennstoff an und in den Wandmaterialien eingelagert, der dann dem Fusionsprozess nicht mehr zur Verfügung steht. Im Falle von Deuterium ist das unkritisch, weil Deuterium problemlos nachgefüllt werden kann. Tritium hingegen kommt auf der Erde so gut wie nicht vor und muss durch eine Brutreaktion aus Lithium erzeugt werden. Da Tritium radioaktiv ist, gelten strenge Auflagen für seine Benutzung. Im Fall von ITER dürfen maximal 3 kg Tritium auf dem Gelände benutzt werden, wovon maximal 450 g potentiell freisetzbar in der Maschine sein dürfen. Da in den Kryopumpen bis zu 120 g Tritium gespeichert werden, muss die im Gefäß gebundene Menge an Tritium auf 330 g beschränkt bleiben [13].

Daher bestimmt das Tritiuminventar in einem Tokamak wesentlich die nutzbare Betriebsdauer der Maschine. Es gibt bisher aber keine verlässlichen Voraussagen darüber, nach wievielen Entladungen die Begrenzung überschritten werden wird. Die bisherigen Schätzungen schwanken zwischen über 400 und unter 60 Entladungen [21, 22]. Welche Mechanismen zum Rückhalt von Wasserstoff im Gefäß führen, hängt vom verwendeten Wandmaterial ab. Bei Kohlenstoff als Wandmaterial ist der dominante Prozess die Bildung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten ( $a\text{-C:H}$ ) im Gefäß, die bis zu 50 % Was-

serstoff enthalten [23–25]. Diese Schichten entstehen aus Kohlenwasserstoffmolekülen, die bei der Erosion von Kohlenstoff gebildet werden. Transportsimulationen wie ERO oder EDDY berechnen die Bewegung von Verunreinigungen wie Kohlenstoff in der Randschicht und können Aussagen darüber machen, wieviel Tritium bei jeder Entladung in der Maschine zurückgehalten wird [26, 27]. Dafür werden jedoch detaillierte Informationen über die dabei auftretenden Wandprozesse benötigt.

Die Erosion von Kohlenstoff durch Wasserstoff ist bereits gut durch Plasma- und Teilchenstrahlexperimente und Simulationen untersucht [28–39]. Über die Deposition der dabei entstehenden Kohlenwasserstoffteilchen sind hingegen nur wenige quantitative Daten verfügbar. Die bestimmende Größe für die Deposition ist der Haftkoeffizient, das ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein auftreffendes Molekül auf einer Oberfläche haftet und zur Schichtbildung beiträgt.

Es gibt zahlreiche Arbeiten, die diese Größe auf experimentellem oder theoretischem Weg bestimmen [40–43]. Allerdings wurde der Haftkoeffizient bisher nur für thermische Teilchen oder für energetische Teilchen mit mehr als 200 eV bestimmt [40, 41]. Für Teilchen mit Einfallenergien zwischen 0,1 eV und 200 eV gibt es keine quantitativ gesicherten Daten. In der Nähe des Divertors von ITER erwartet man jedoch Teilchen mit Energien in dieser Größenordnung. Ziel dieser Arbeit ist, erste Beiträge zu leisten, um diese Lücke zu schließen und die Voraussagen über den Tritiumrückhalt auf eine stabile Basis zu stellen.

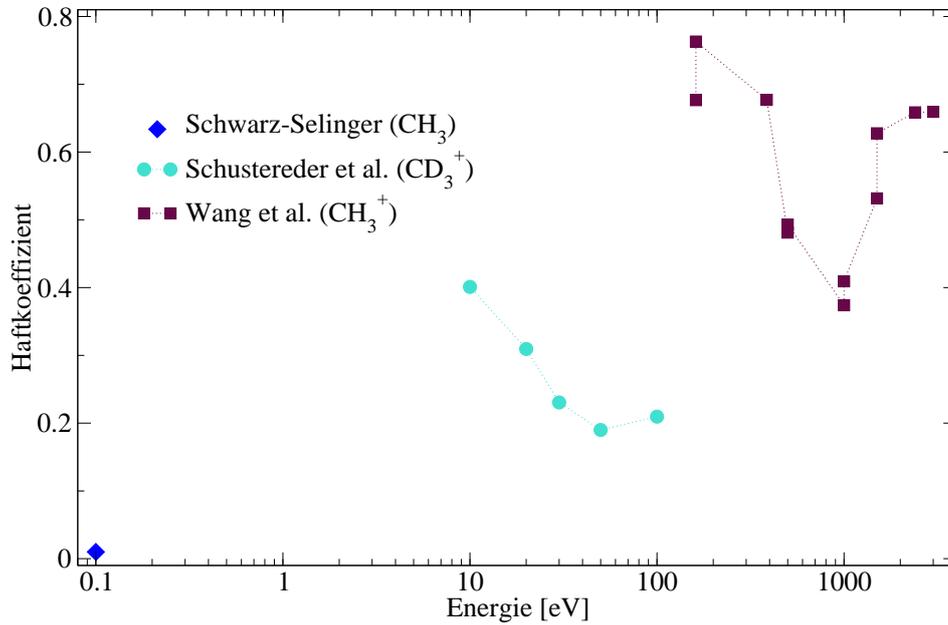


Abbildung 1.1: Bisher aus der Literatur bekannte, durch Teilchenstrahllexperimente bestimmte Haftkoeffizienten. Von Schustereder et al. [44] wurde dabei nur der Haftkoeffizient des Deuteriums aus dem  $\text{CD}_3^+$  bestimmt, der nur sehr eingeschränkt Rückschlüsse auf den Haftkoeffizienten des  $\text{CD}_3^+$  Ions zulässt.

## 1.1 Grundlagen

Der Haftkoeffizient beschreibt den Anteil an Teilchen, die bei der Kollision mit einer Oberfläche an diese gebunden werden und so zum Schichtwachstum beitragen können. Er ist im Allgemeinen für verschiedene Teilchen und Oberflächen verschieden und muss daher für jede Oberflächen / Projektilkombination neu bestimmt werden. Der Haftkoeffizient kann von vielen weiteren Parametern beeinflusst werden, hier ist besonders die kinetische Energie der einfallenden Teilchen von Bedeutung.

## Ergebnisse aus Experimenten

Für Strahlenergien von 150 eV \* bis 3 keV wurde der Haftkoeffizient von verschiedenen  $\text{CH}_x^+$  Kohlenwasserstoffionen von Wang et al. [41] experimentell bestimmt.

Sie erzeugten in einer filamentgestützten Ionenquelle Kohlenwasserstoffionen aus einer Mischung von Wasserstoff und Kohlendioxid [45]. Der Ionenstrahl wurde in einem magnetischen Sektorfeld nach der Ionenmasse gefiltert und auf ein Siliziumsubstrat gerichtet. Während der Exposition wurde das Schichtwachstum mit Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) beobachtet. Das Wachstum durchläuft zunächst eine lange Keimbildungsphase, bevor das Gleichgewichtswachstum erreicht wird. Nach der Exposition wurden die Proben mit Ionenstrahlanalyse auf ihre Kohlenstoffbelegung hin analysiert. Eine Messung des Probengewichts während der Exposition lieferte zusätzliche Informationen über die Menge an aufgewachsenem Kohlenstoff. Die Messungen erfolgten sowohl bei Raumtemperatur wie bei 800 K Probertemperatur. Bei den höchsten gemessenen Energien (bei 3 keV) ergab sich für  $\text{CH}_3^+$  ein Haftkoeffizient von etwa 0,6, bei etwa 1 keV zeigt er ein Minimum und steigt zu niedrigen Energien wieder an. Weiterhin stiegen die Haftkoeffizienten mit sinkender Anzahl an Wasserstoffatomen im Projektil deutlich an, d.h. bei CH wurde ein relativ hoher Haftkoeffizient gemessen, bei  $\text{CH}_4$  war fast kein Schichtwachstum mehr feststellbar. Die in Abb. 1.1 eingetragenen Werte für  $\text{CH}_3^+$  sind die Ergebnisse verschiedener Analysemethoden, die teilweise unterschiedliche Werte liefern.

Der Haftkoeffizient von thermischen  $\text{CH}_3$  Radikalen auf amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H) wurde von Schwarz-Selinger [40] zu  $10^{-4}$  bestimmt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von atomarem Wasserstoff steigt dieser Wert auf  $10^{-2}$  an. Das Schichtwachstum wurde dabei in-situ durch Ellipsometrie gemessen [46, 47]. Durch Verwendung einer a-C:H Schicht als Substrat konnte die Nukleationsphase vermieden und nach einer kurzen Anlaufphase das Gleichgewichtswachstum beobachtet werden. Die freien  $\text{CH}_3$  Radikale wurden dabei durch thermische Dissoziation von Azomethan an einer 1150 K heißen Wolframkapillare gewonnen. Daher haben die entstehenden Methylradikale die Temperatur der Kapillare, also eine mittlere Energie von 0,1 eV [48]. Der gemessene Wert ist wesentlich geringer als die von Wang et al. [41] gemessenen Werte von etwa 0,7 bei 150 eV. Da die Werte von Wang

---

\*Die Einheit eV entspricht der Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Beschleunigungsspannung von 1 V erhält. Sie ist keine SI-Einheit, ist aber bei Angaben von Ionenenergien gebräuchlich, da sich die Energie in eV direkt aus der Beschleunigungsspannung ablesen lässt und die Größenordnungen handlicher sind. 1 eV entspricht  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  J.

et al. zu niedrigeren Energien ansteigen, ist ein Maximum des Haftkoeffizienten bei Einfallenergien unter 200 eV zu vermuten.

Endstrasser und Schustereder et al. [44, 49] haben weitere Experimente zum Haftkoeffizienten von  $\text{CD}_2^+$  und  $\text{CD}_3^+$  bei Energien von 100 eV bis kleiner 10 eV Strahlenergie an der Apparatur BESTOF durchgeführt. Als Substrate kamen dafür plasmagesprühtes Wolfram und faserverstärkter Kohlenstoff zum Einsatz, es wurde eine Fluenz, also die Gesamtanzahl Teilchen, die auf der Probe eingeschlagen sind, von etwa  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  aufgesammelt. Die Menge an aufgewachsenem Deuterium in den deponierten a-C:D-Schichten wurde durch Kernreaktionsanalyse mit der  $^3\text{He}(\text{D}, \text{p})^4\text{He}$  Kernreaktion gemessen [50, 51]. Hier wird allerdings der Haftkoeffizient des Deuteriums und nicht der des Kohlenstoffs gemessen, der nur sehr eingeschränkt (über die bekannte Zusammensetzung der deponierten Schicht) Rückschlüsse auf den Haftkoeffizienten des Moleküls zulässt [24]. Da sich für die beiden verwendeten Probenmaterialien stark unterschiedliche Haftkoeffizienten ergeben, ist davon auszugehen, dass nur in der Keimbildungsphase gemessen wurde. Die Daten können also nur sehr begrenzt mit anderen Experimenten verglichen werden. In Simulationen wurde gezeigt, dass der Haftkoeffizient in der Keimbildungsphase bei verschiedenen Kohlenstoffsubstraten signifikant unterschiedlich sein kann [52].

Außer den Versuchen mit massenseparierten Ionenstrahlen wurden Studien zum Haftkoeffizienten in Methanplasmen durchgeführt. Hier trifft stets ein Gemisch verschiedener Spezies auf die Probenoberfläche.

Um die Beiträge verschiedener Spezies voneinander trennen zu können, exponiert man die Proben nicht direkt dem Plasma, sondern baut sie in einen Hohlraum ein, eine Technik, die bereits erfolgreich bei der Untersuchung des Wachstums von a-Si:H Schichten angewandt wurde [53–56]. Die Plasmateilchen dringen durch einen schmalen Schlitz in den Hohlraum ein und treffen auf die Wand gegenüber dem Spalt [57–59]. Dort können sie haften bleiben, reflektiert werden oder zu einer nicht mehr haftenden Spezies reagieren. Abhängig von ihrer Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit können sie nach einem oder mehreren Wandstößen im Hohlraum deponiert werden oder ihn durch den Eintrittsspalt wieder verlassen. Die Schichtdickenverteilung an verschiedenen Stellen des Hohlraums hängt nun davon ab, wie viele Wandstöße die eintretenden Teilchen überleben bis sie entweder deponiert werden oder an der Wand zu einer nicht mehr haftenden Spezies reagieren. Auf diese Weise müssen keine absoluten Schichtdicken gemessen werden, nur das Verhältnis der Dicken im Zentrum zu den Dicken im Außenbereich ist von Bedeutung. Allerdings kann nicht direkt der Haftkoeffizient bestimmt werden, sondern nur die *Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit*, also die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen nicht unverändert von der Oberfläche zurück-

kehrt. Experimente wurden in Elektron-Zyklotron-Resonanzplasmen (ECR) von Methan, Ethan und Acetylen durchgeführt [60]. Nur für Acetylen konnte das gemessene Muster mit dem alleinigen Wirken einer Spezies erklärt werden. Sowohl bei Methan als auch bei Ethan lassen sich die Schichtdicken am besten durch das Zusammenspiel von zwei verschiedenen stark haftenden Spezies erklären. Die gemessenen Daten lassen sich mit Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten zwischen 0,3 und 0,9 erklären. Es gibt keine Möglichkeit, die beteiligten Spezies direkt zu identifizieren, aber da bekannt ist, dass thermisches  $\text{CH}_3$  einen Haftkoeffizienten unter 10 % hat, wird angenommen, dass die zum Schichtaufbau beitragenden Spezies  $\text{C}_2\text{H}_x$  Radikale sind [40]. Die Hohlraumexperimente beziehen sich alle auf Teilchen mit thermischen Energien, da sie nach dem Kontakt mit der Wand mit der Energie der Wandtemperatur weiterfliegen [61]. In einigen Experimenten wurden die Hohlraumproben so ausgerichtet, dass die Teilchen nicht direkt aus dem Plasma hineingelangen können, sondern nur über mehrere Wandstöße die Temperatur der Gefäßwand annehmen müssen [59]. Auf diese Weise lassen sich nur Ergebnisse über die Anzahl der verschiedenen am Wachstum beteiligten Spezies sowie die Größenordnungen, in denen die Haftkoeffizienten der verschiedenen Spezies zu erwarten sind, gewinnen. Detailliertere Untersuchungen des verwendeten Plasmas erlauben eingeschränkte Rückschlüsse auf die beteiligten Spezies, allerdings können auch auf diese Weise keine Werte gewonnen werden, die sich mit den Ergebnissen der Ionenstrahlexperimente vergleichen lassen [62, 63].

Die Redeposition von zerstäubtem Material wurde von Roth et al. [64] untersucht. Dazu wurde eine Probe aus pyrolytischem Graphit mit Deuterium- und Heliumionen beschossen und die zerstäubten Teilchen in einem Hohlraum aufgefangen. Dadurch kann man sich ein Bild des wirklichen Redepositionsverhaltens machen, weil das Modellsystem hier den realen Zuständen in einem Reaktor relativ nahe kommt.

Die Ergebnisse für  $\text{CH}_3$  bzw.  $\text{CD}_3$  der experimentellen Arbeiten mit Teilchenstrahlen sind in Abb.1.1 zusammengefasst. Zwischen 150 eV und 3 keV liegen die Ergebnisse von Wang et al. [41], bei 0,1 eV der Punkt von Schwarzslinger [40]. Die Daten von Schustereder et al. [44] dazwischen passen zu keinem der beiden Datensätze. Bei den niedrigsten untersuchten Energien zeigen die Daten von Wang et al. einen Anstieg des Haftkoeffizienten zu niedrigeren Energien hin, während bei thermischen Energien der Haftkoeffizient um fast zwei Größenordnungen niedriger ist. Daher ist im von den Daten nicht abgedeckten Bereich zwischen 1 eV und 100 eV ein Maximum des Haftkoeffizienten zu erwarten.

## Ergebnisse von Simulationsrechnungen

Für hohe Projektilenergien sind Programme wie TRIM oder TRIDYN etabliert, die für ihre Berechnungen die Zweierstoßapproximation (binary collision approximation, BCA) nutzen [65,66]. Bei der Simulation der Zerstäubung von Material sind die Ergebnisse solcher Programme gut mit experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen [67]. Bei niedrigen Energien stößt die Näherung an ihre Grenzen, wenn Mehrteilchenstöße bedeutsam werden [25,66]. Die niedrigste Energie, bei der die Zweierstoßnäherung noch nutzbare Ergebnisse liefert, wird mit etwa 10 eV angegeben.

Projektilen, die aus mehreren Atomen bestehen, lassen sich im Rahmen der benutzten Näherung (BCA) nicht beschreiben. Um dennoch molekulare Projektilen simulieren zu können, schießt man die Atome des Moleküls einzeln auf die Probe, wobei man die kinetischen Energien der Einzelatome so wählt, dass alle Atome die gleiche Geschwindigkeit haben. Anschließend werden die Effekte der einzelnen Atome addiert.

Weitreichende Simulationsrechnungen zum Haft- und Zerstäubungsverhalten von energetischen Kohlenwasserstoffmolekülen wurden von Jacob [25] und Stierle [68] durchgeführt. Während zu hohen Energien hin die Ergebnisse in der Nähe der experimentellen Daten liegen, sagen sie für niedrige Energien einen Haftkoeffizienten nahe eins voraus. Aus Experimenten (s.o.) ist bekannt, dass für thermische Energien der Projektilen der Haftkoeffizient nahe null ( $10^{-2}$  für  $\text{CH}_3$ ) ist. Das lässt darauf schließen, dass für diese niedrigen Energien die Zweierstoßnäherung nicht mehr anwendbar ist.

Die klassische Molekulardynamik (MD) liefert eine weitere Möglichkeit, Haftkoeffizienten simulatorisch zu berechnen [69,70]. Hier wird eine feste Zahl an Atomen simuliert und für diese werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst. Die Kräfte, die auf die Teilchen wirken, werden dabei aus einem empirischen Potential berechnet, das insbesondere mögliche chemische Bindungen zwischen Atomen berücksichtigt.

Ohya et al. [43] und Alman et al. [42] haben Reflexionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffmolekülen mittels MD bestimmt. Beide verwendeten amorphe Kohlenwasserstoffproben, um die sehr aufwendige Simulation der kompletten Nukleationsphase nicht durchführen zu müssen. Die Projektilen wurden jeweils unter einem Winkel von  $45^\circ$  mit Energien bis 100 eV auf die Oberfläche geschossen. Die in diesen Studien bestimmten Haftkoeffizienten für  $\text{CH}_4$  sind in Abbildung 1.2 aufgetragen. Beide Studien können die experimentell gefundenen, niedrigen Haftkoeffizienten bei geringer Einfallenergie reproduzieren, anders als die Rechnungen mit der Zweierstoßnäherung.

Zwischen den beiden Studien zeigt sich eine systematische Verschiebung um etwa 10 eV. Diese Verschiebung kann möglicherweise durch die unterschied-

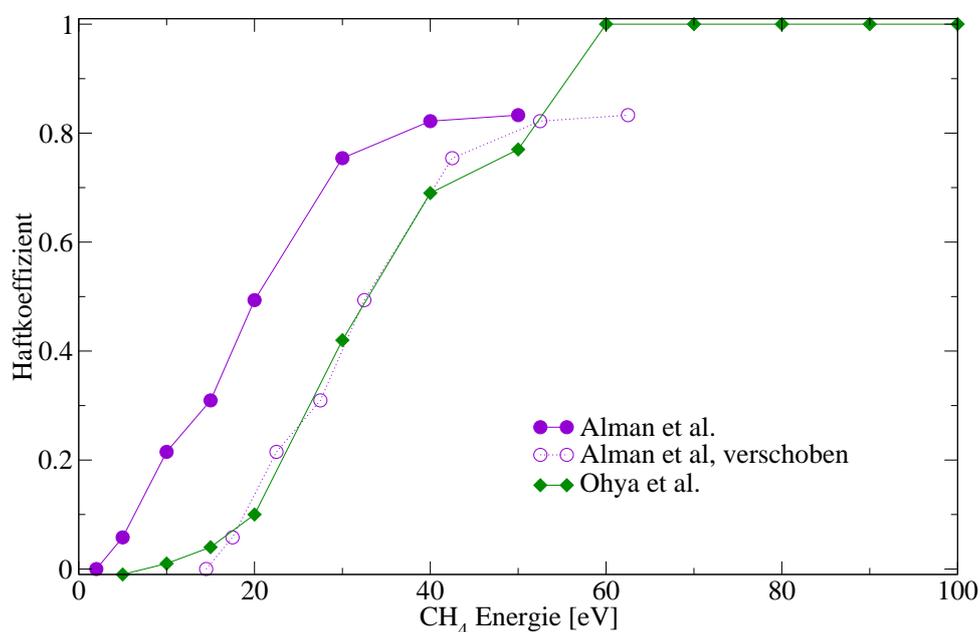


Abbildung 1.2: Vergleich der MD Studien von Alman et al. [42] und Ohya et al. [43]. Zusätzlich sind die Daten von Alman et al. [42] noch einmal um 12 eV verschoben dargestellt.

liche Wahl des Wechselwirkungspotentials oder der Probe erklärt werden, zeigt aber auch, dass die Daten aus molekulardynamischen Rechnungen ohne experimentelle Bestätigung nicht für quantitative Aussagen ausreichen.

Beide Studien machen keine Aussagen über zerstäubtes Probenmaterial sondern berücksichtigen nur das Haften des Projektils. In der Praxis ist jedoch dieser *Brutto-Haftkoeffizient* nicht mit experimentellen Ergebnissen vergleichbar, weil im Experiment nicht zwischen Proben- und Projektilatomen unterschieden werden kann. Die Zerstäubung von Probenmaterial darf jedoch nicht vernachlässigt werden, da sie bereits bei wenigen eV einsetzt und bei Einfallswinkeln zwischen  $45^\circ$  und  $90^\circ$  besonders effizient ist [67, 68].

Aus der Simulation eines einzelnen Einschlages ist noch kein Haftkoeffizient abzuleiten, dafür müssen viele gleichartige Simulationen durchgeführt werden. Der Rechenaufwand für eine einzelne Simulation ist verhältnismäßig groß (Bei Alman et al. [42] dauerte die Simulation eines einzelnen Einschlages etwa 30 Minuten), so dass normalerweise nicht mehr als einige tausend Simulationsläufe gerechnet werden. Dadurch ist die statistische Unsicherheit der Ergebnisse relativ groß.

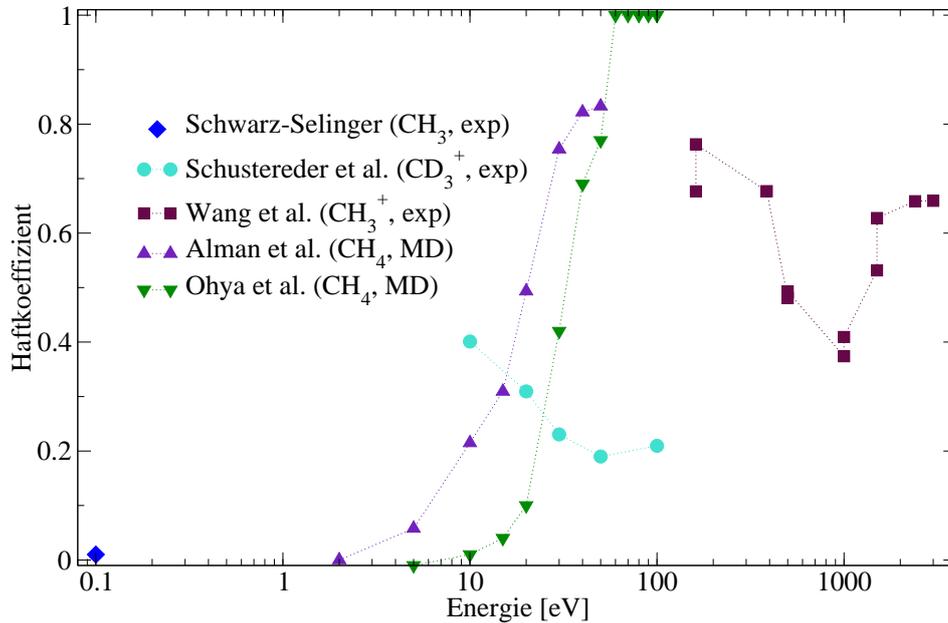


Abbildung 1.3: Gemeinsame Darstellung der aus der Literatur bekannten Haftkoeffizienten. Zwischen 0,1 eV und 100 eV ist die Datenbasis sehr klein und die Erkenntnisse widersprüchlich

Deshalb sind die Ergebnisse einer derartigen Simulation alleine nicht ausreichend um einen verlässlichen Wert zu erhalten. Um belastbare Aussagen über die Realität treffen zu können, ist ein Vergleich mit einem Experiment unerlässlich.

Zusätzlich zu den Simulationen auf amorphen und amorphisierten Kohlenstoffsubstraten wurden viele Simulationen auf kristallinen Oberflächen durchgeführt [42, 43, 71]. Die Definition einer amorphen Probe ist mit verhältnismäßig viel Aufwand verbunden, der bei einer kristallinen Probe eingespart werden kann, da die Positionen der Atome genau bekannt sind [72]. Diese Simulationen haben im Bezug auf die realen Haftkoeffizienten weniger Aussagekraft als Simulationen auf amorphen Substraten. Dafür lassen sich die Einflüsse von Fehlstellen und Adatomen bestimmen, so dass die physikalischen Vorgänge besser verstanden werden können.

### Übersicht über bestehende Erkenntnisse

Abbildung 1.3 zeigt die Ergebnisse aus den beiden MD-Studien auf amorphen Substraten zusammen mit den experimentellen Daten. Die Daten aus

den beiden MD-Studien sind mit  $45^\circ$  Einfallswinkel entstanden, während die Experimente mit energetischen Teilchen bei senkrechtem Einfall durchgeführt wurden. Außerdem geben sie nur den Bruttohaftkoeffizienten an, der im Experiment normalerweise nicht zugänglich ist. Daher können die Simulationen die experimentellen Daten nur unzureichend ergänzen. Die einzigen experimentell bestimmten Haftkoeffizienten im von Grill et al. [73] definierten *hyperthermischen* Energiebereich zwischen 0,1 eV und 200 eV sind die aus [44] und [49]. Sie zeigen jedoch einen zu den anderen Erkenntnissen widersprüchlichen Trend, da ein mit steigender Einfallenergie fallender Haftkoeffizient gemessen wurde.

Es ergibt sich eine Lücke in den experimentell bestimmten Haftkoeffizienten, die den gesamten Energiebereich von 1 eV bis 200 eV umfasst. Die Ergebnisse der MD Studien simulieren Energien in dieser Lücke, ohne Überlapp mit experimentellen Daten können sie jedoch nur sehr eingeschränkt zur Gewinnung absolut quantitativer Daten herangezogen werden. Da der Energiebereich unter 200 eV für die Modellierung der Kodeposition von Kohlenstoff und Tritium in Fusionsexperimenten essentiell ist, werden hier verlässliche Daten benötigt.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Die Datenbasis für Haftkoeffizienten im für ITER wesentlichen Energiebereich unter 200 eV zu vervollständigen soll Ziel dieser Arbeit sein. Durch Teilchenstrahlexperimente an der Apparatur MAJESTIX [74] sollen die Haftkoeffizienten der wichtigsten Kohlenwasserstoffionen  $\text{CH}_3^+$  und  $\text{CH}_4^+$  bestimmt werden. Da die Anlage nicht für den Betrieb mit Kohlenwasserstoffen ausgelegt ist, sind hier zunächst umfangreiche Anpassungen notwendig, um den Experimentbetrieb zu ermöglichen.

Begleitend dazu sollen Simulationen mittels Molekulardynamik und Zweierstoßapproximation Daten erzeugen, die mit dem Experiment vergleichbar sind. Hierbei ist wichtig, dass sich die Parameterbereiche von experimentellen Daten und Simulation überschneiden, so dass man die Ergebnisse direkt vergleichen kann.



# Kapitel 2

## Experiment

Die Bestimmung der Haftkoeffizienten soll derart ablaufen, dass ein Ionenstrahl auf eine Probe gerichtet und sowohl die Anzahl der eingeschossenen wie die Anzahl der haftenden Teilchen bestimmt wird. Um die Haftkoeffizienten energie- und teilchensortenspezifisch messen zu können, wird dafür ein massenseparierter Ionenstrahl mit einer Energie im Bereich von  $< 200$  eV benötigt.

### 2.1 Anforderungen

Für die Bestimmung der Haftkoeffizienten von  $\text{CH}_3^+$  und  $\text{CH}_4^+$  mit Energien unter 200 eV wird einen Strahl der gewählten Teilchensorte und -energie benötigt. Daher gilt die grundlegende Anforderung für die Experimentapparat:

$$\boxed{\text{CH}_x^+ \text{-Ionenstrahl mit Ionenenergien } < 200 \text{ eV}}$$

Um den Haftkoeffizienten auf diese Weise messen zu können, muss durch die Exposition eine messbare Schicht aufwachsen. Damit eine Schicht gut vermessen ist, sollte sie eine Dicke von einigen Nanometern haben. Bei einer aus Kohlenwasserstoffionen gewachsenen Schicht entspricht das etwa  $10^{21}$  Kohlenstoffatomen pro Quadratmeter, die auf der Oberfläche haften müssen, damit sich eine gut vermessbare Schicht bildet. Da nur die aufgewachsene Schichtdicke gemessen wird, wird bei niedrigerem Haftkoeffizienten eine höhere Gesamtfluenz benötigt, um eine messbare Schichtdicke zu erzeugen. Die zu erwartenden Haftkoeffizienten liegen zwischen 0,1 und 1, so dass eine Gesamtfluenz von

$$\boxed{\Phi > 10^{21} - 10^{22} \text{ m}^{-2}}$$

benötigt wird.

Aus der aufgewachsenen Schicht lässt sich die Anzahl der Atome berechnen, die an der Oberfläche haften. Um daraus den Haftkoeffizienten zu bestimmen, benötigt man zusätzlich die Anzahl an Atomen, die die Oberfläche insgesamt erreicht haben. Diese wird aus dem elektrischen Strom bestimmt, der während der Exposition durch die Probe fließt. Damit dieser hinreichend genau vermessen werden kann, muss mindestens ein Ionenstrom von

$$I_{\text{Ion}} > 5\text{nA}$$

fließen.

Bei diesem Minimalstrom und einem Strahlfleck von  $10\text{ mm}^2$  ergibt sich ein Teilchenstrom von  $3 \cdot 10^{15}\text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Um eine Fluenz von  $10^{21}\text{ m}^{-2}$  bei diesem niedrigen Strom zu erreichen, ist eine Expositionsdauer von etwa 4 Tagen nötig. Daraus ergibt sich direkt die letzte Forderung:

Ionenstrahl über mehrere Tage stabil

Wenn ein höherer Ionenstrom erreicht wird, kann die Dauer der Versuche reduziert werden.

## 2.2 Versuchsaufbau

Das Teilchenstrahlexperiment MAJESTIX besteht aus drei unabhängig gepumpten Ultrahochvakuumkammern [74]. Die Anordnung ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Im Zentrum steht die Hauptkammer, in der die Expositionen stattfinden. Die Ionenkanone ist in einer separat gepumpten Kammer untergebracht. Eine zusätzliche, separat gepumpte Schleusenkammer erleichtert und beschleunigt den Probenwechsel. Die einzelnen Kammern sind jeweils durch Plattenventile voneinander getrennt. Alle Pumpen sind durch automatische Ventile gesichert, die bei Problemen (Stromausfall, plötzlicher Druckanstieg) die Kammern vakuumdicht verschließen.

Für die ganze Anlage ist eine zentrale Gasversorgung mit vier Druckgasflaschen vorgesehen, die über elektronische Massenflussregler Gasflüsse bis  $10\text{ sccm}$  \* abgeben können. Die Gase können dabei in definierten Verhältnissen gemischt werden. Der kleinste regelbare Fluss für ein einzelnes Gas ist dabei  $0,014\text{ sccm}$ . Dieser Fluss gilt für Stickstoff als Arbeitsgas, für andere Gase muss ein Korrekturfaktor eingerechnet werden. Eine Liste von Korrekturfaktoren findet sich in der Dokumentation des Reglers [75].

---

\*1 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) bedeutet, dass die Gasmenge, die einem Kubikzentimeter bei Normbedingungen (273,15 K, 101325 Pa) entspricht, pro Minute fließt. Bei einem idealen Gas entspricht 1 sccm etwa  $4,5 \times 10^{17}$  Teilchen pro Sekunde

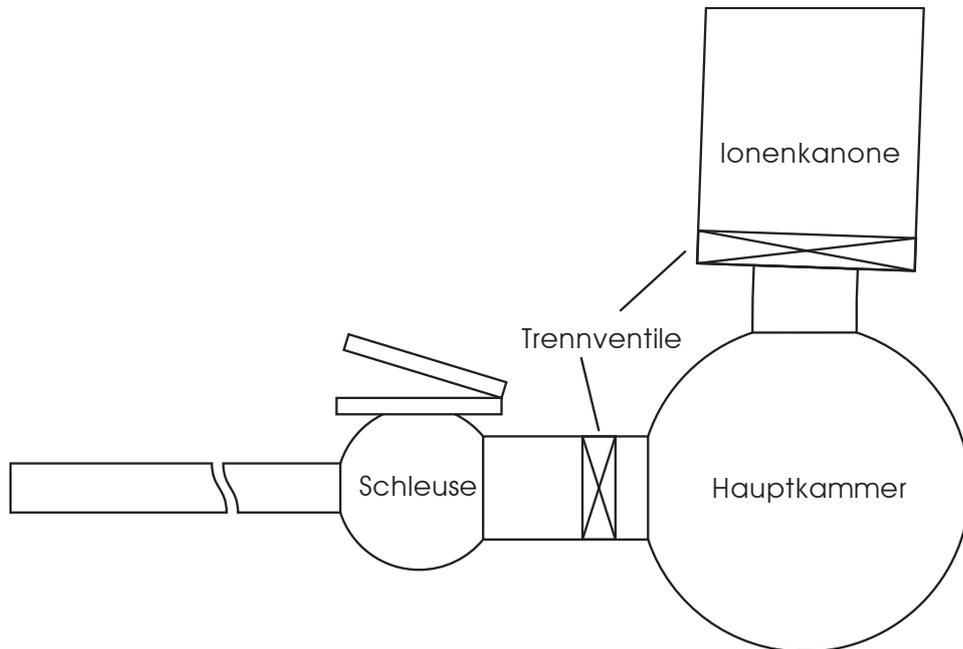


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Kammeranordnung am Experiment MAJESTIX

### 2.2.1 Hauptkammer

In der Hauptkammer können Proben im Kreuzungspunkt eines Ionenstrahls und zweier Radikalteilchenstrahlen exponiert werden [76]. In dieser Arbeit wurden die Radikalteilchenquellen nicht benötigt, nur die Interaktion mit dem Ionenstrahl wurde untersucht. Die drei Strahlquellen sind dabei wie in Abbildung 2.2 angeordnet. Die beiden Radikalteilchenquellen sind beweglich aufgehängt, so dass sie exakt auf einen Punkt ausgerichtet werden können. Die Abbremsoptik der Ionenkanone ist in der Hauptkammer montiert, damit der Weg zur Probe für den abgebremsten Ionenstrahl so kurz wie möglich ist.

Normalerweise ist die Probe senkrecht auf den Ionenstrahl ausgerichtet, die beiden Radikalteilchenstrahlen treffen unter  $45^\circ$  zur Oberfläche auf die Probe. Der Probenmanipulator erlaubt Bewegungen um  $\pm 10$  mm in der Horizontalen und um 150 mm in der Vertikalen. Die Probe kann um die Vertikale gedreht werden, so dass man sie auch senkrecht auf die beiden Radikalteilchenquellen ausrichten kann.

Auf dem Probenhalter (dargestellt in Abb. 2.3) sind neben dem Platz für die Probe selbst noch ein Gegenfeldanalysator zur Analyse der Energiever-

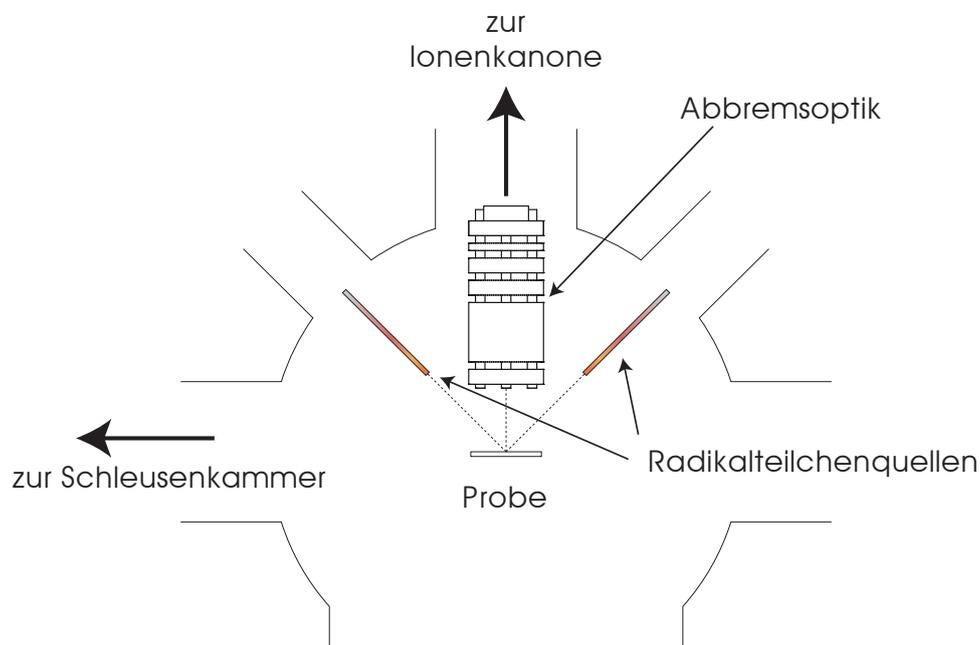


Abbildung 2.2: Anordnung der Ionenstrahlen in der Hauptkammer von MAJESTIX

teilung des Ionenstrahls und ein Leuchtschirm mit einer Mikrokanalplatte als Bildverstärker (Abb. 2.4) angebracht. Durch ein Fenster in der Kammer kann man das Bild des Ionenstrahls auf dem Leuchtschirm beobachten, eine Videokamera ermöglicht es, den Strahl in Echtzeit zu beobachten, während man Änderungen an der Ionenoptik vornimmt.

Der gesamte Probenhalter ist isoliert aufgehängt. Eine elektrische Verbindung ist nach außen geführt. So kann der elektrische Strom auf den Probenhalter gemessen werden. Wenn man annimmt, dass alle auftreffenden Ionen einfach geladen sind und ihre Ladung beim Kontakt mit der Probe an diese weitergeben, kann man den Ionenfluss direkt als elektrischen Strom messen. Für die Exposition wird die Probe in einen Rahmen eingespannt, der in Abb. 2.5 dargestellt ist. Die Probe muss dabei zwischen  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  und  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  groß sein und darf eine Dicke von 2 mm nicht überschreiten. Sie wird von hinten in den Rahmen eingesetzt und mittels eines Klemmrahmens festgeschraubt. Dadurch liegt die Probenoberfläche unabhängig von der Dicke der Probe immer in der gleichen Ebene, 1 mm hinter der Pro-

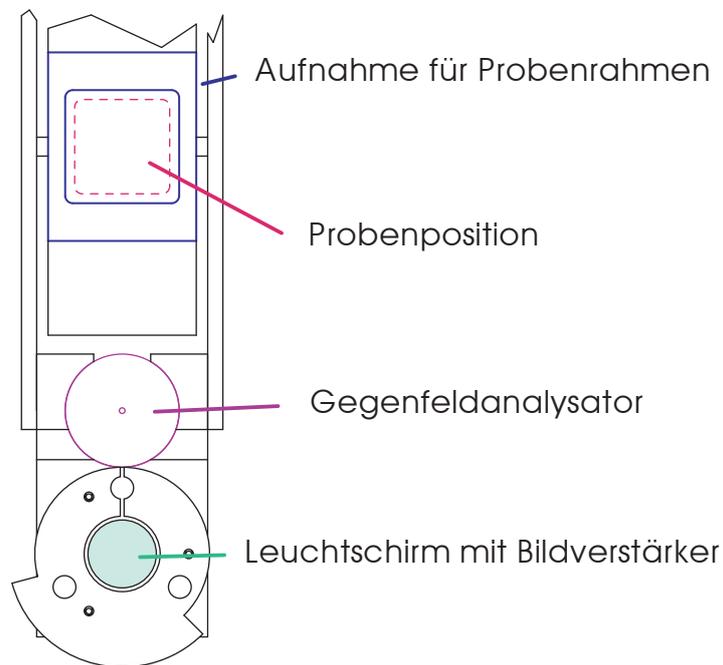


Abbildung 2.3: Aufbauanteile auf dem Probenmanipulator

benhalteroberfläche zurückgesetzt. Der Probenrahmen wird dabei in einer Schwalbenschwanzführung am Probenhalter geführt.

Die Kammer wird von einer Turbomolekularpumpe auf einen Basisdruck von  $5 \times 10^{-7}$  Pa abgepumpt. Für zusätzliche Pumpleistung ist eine Kühlfalle eingebaut, die bei Bedarf mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Die Pumpleistung der Kühlfalle hängt allerdings stark von der Gasart ab und das abgepumpte Gas wird beim Auftauen wieder freigesetzt. Oberflächenadsorbate an den Wänden verzögern das Abpumpen, daher ist im Zentrum der Kammer direkt unter dem Probenhalter eine Heizlampe angebracht, die die innere Oberfläche der Kammer aufheizt, so dass die Adsorbate schneller abdampfen und der Enddruck schneller erreicht wird. Da die Lampe nicht die gesamte Oberfläche der Kammer erhitzt, müssen für sorgfältiges Ausheizen zusätzliche Heizbänder an den entlegeneren Bereichen der Kammer angebracht werden.

Ein Massenspektrometer, das in der Nähe der Pumpe in der Hauptkammer angebracht ist, ermöglicht die Bestimmung der Zusammensetzung des Restgases in der Kammer.



Abbildung 2.4: Bild des Strahlprofils auf dem Leuchtschirm auf dem Probenmanipulator. Die einzelnen Kanäle der Mikrokanalplatte sind deutlich zu sehen.

### 2.2.2 Ionenkanone

Der Ionenstrahl wird von einer Colutron Research G-2-D Ionenkanone erzeugt, die in eine separat gepumpte Vakuumkammer eingebaut ist [77]. Diese erreicht einen Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa. Nach Angaben des Herstellers lassen sich damit Ionen fast aller Elemente mit Energien von 1 eV bis 10 keV erzeugen [78]. Der Aufbau der Ionenkanone ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Die Ionen werden in einer Elektronenstoßionenquelle produziert. Derartige Ionenquellen werden häufig als Kaufmanquellen bezeichnet, auch wenn die Ionenquelle von Kaufman [79] eine andere Geometrie besitzt.

Durch eine Extraktionsblende, die gleichzeitig der Ionenquelle als Anode dient, werden die Ionen extrahiert. Die Extraktion erfolgt mit einer konstanten Spannung von 1000 V. Die Extraktionsöffnung hat einen Durchmesser von etwa 0,5 mm, die erste Elektrode hat einen Lochdurchmesser von 12,7 mm (1/2").

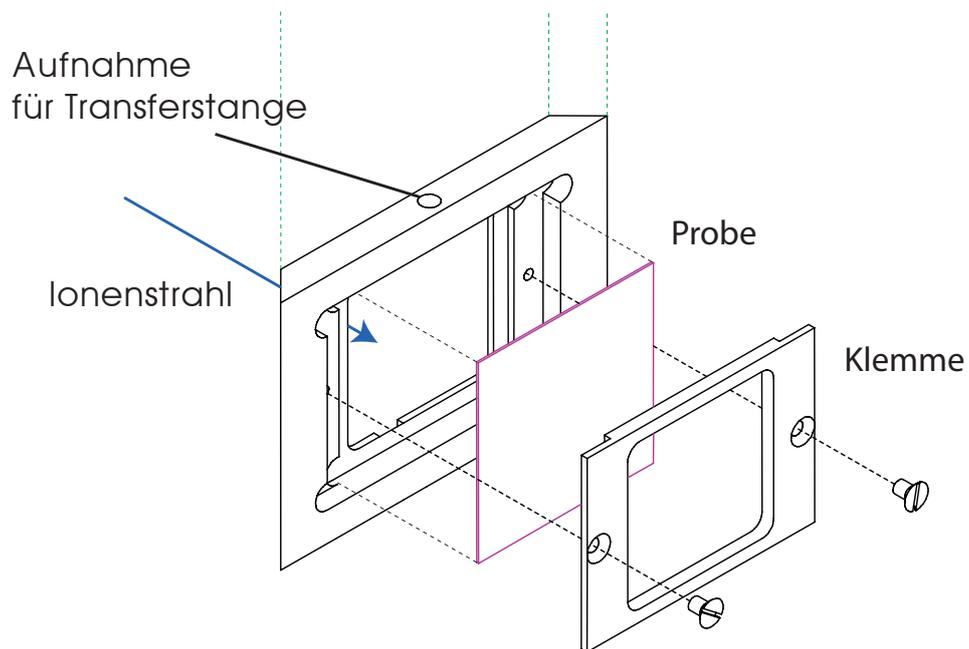


Abbildung 2.5: Zeichnung des Probenrahmens

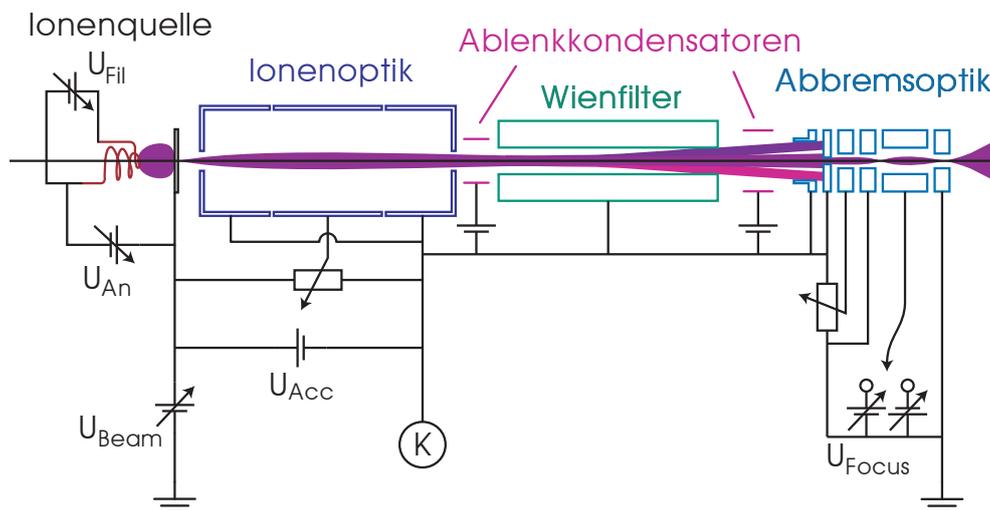


Abbildung 2.6: Aufbau und elektrische Verschaltung der Ionenkanone.

Zunächst wird der extrahierte Ionenstrahl in einer dreiteiligen, rotationssymmetrischen Einzellinse fokussiert, so dass ein paralleler Strahl entsteht [80]. Die Einzellinse hat eine Länge von 30 cm, was etwa der Hälfte des Strahlengangs entspricht. Der Ionenstrahl hat einen Durchmesser von einigen Millimetern, so dass der Innendurchmesser der Einzellinsenelektroden mit 45 mm wesentlich größer ist als der Strahl selbst. So können die Aberrationen der Linse klein gehalten werden [80, 81].

In den meisten Fällen enthält der Ionenstrahl an dieser Stelle außer dem gewünschten Ion noch weitere Ionenspezies, die die Probe nicht erreichen sollen. Mit einem Wien'schen Geschwindigkeitsfilter wird eine einzelne Masse ausgewählt, die das Filter gerade durchfliegt [77, 82, 83]. Das Geschwindigkeitsfilter kann als Massenfiter benutzt werden, weil alle Ionen im Strahl durch die gleiche Spannung beschleunigt werden. Die Geschwindigkeit der Strahlteilchen hängt damit nur vom Ladungs- zu Massenverhältnis der Teilchen und der Beschleunigungsspannung ab.

Damit der Ionenstrahl parallel zur Achse in das Wienfilter eintritt, ist vor dem Filter ein Ablenkkondensator eingebaut, mit dem der Strahl senkrecht zur Ablenkrichtung des Wienfilters justiert werden kann.

Im Massenfiter haben die Strahlteilchen eine kinetische Energie von 1 keV, untersucht werden soll hier allerdings das Haftverhalten bei Energien unter 200 eV. Daher müssen die Ionen vor der Probe auf die gewünschte Energie abgebremst werden. Zu diesem Zweck ist eine ebenfalls von Colutron gelieferte Abbremsoptik nach Menzinger [84] eingebaut. Der genaue Aufbau ist in Abb. 2.7 dargestellt. Der Ionenstrahl wird in zwei Schritten auf die endgültige Geschwindigkeit abgebremst und dann mit einer Einzellinse fokussiert. Der Vorteil gegenüber dem Anlegen einer Bremsspannung direkt an der Probe ist, dass sich der Ionenstrahl weniger aufweitet und die Ionen nicht von der Probe abgestoßen werden, sondern das letzte Stück zwischen der Abbremsoptik und der Probe im feldfreien Raum fliegen und nur von ihrer eigenen Raumladung auseinandergetrieben werden. Durch diese Raumladung wird der abgebremste Ionenstrahl schnell divergent, deshalb muss die Flugstrecke zwischen der Abbremsoptik und der Probe möglichst kurz sein. Daher ist die Abbremsoptik direkt in die Hauptkammer eingebaut, zwischen dem Austritt der Optik und der Probe liegen nur 4 cm.

Während die Ionenquelle mit Gas versorgt wird, steigt der Druck in der Ionenkanone auf etwa  $10^{-3}$  Pa. Bei Stößen mit Teilchen des Hintergrundgases entstehen entlang des Strahles Neutralteilchen mit bis zu 1 keV kinetischer Energie, die weder nach Masse gefiltert noch abgebremst werden können. Um zu vermeiden, dass diese Teilchen das Ergebnis des Experiments verfälschen, ist die Abbremsoptik gegen den restlichen Strahlengang um ungefähr  $2^\circ$  gekippt. Vor der Abbremsoptik ist ein Satz Ablenkkondensatoren angebracht,

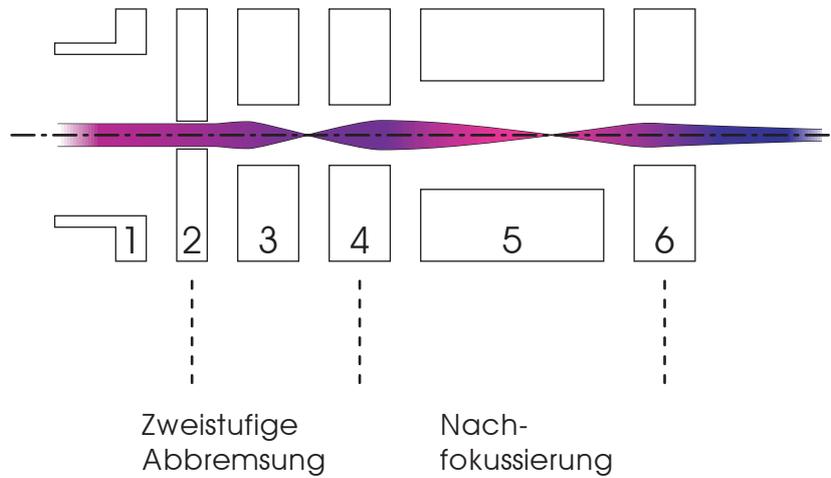


Abbildung 2.7: Zeichnung der Abbremsoptik mit idealisiertem Strahlverhalten. Der Ionenstrahl wird zunächst zwischen den Elektroden 2 bis 4 auf die gewünschte Energie abgebremsst. Der durch das Abbremsen divergierende Strahl wird von der aus den Elektroden 4 bis 6 bestehenden Einzellinse wieder fokussiert.

mit denen sich der Ionenstrahl zentral durch die Abbremsoptik lenken lässt, während ungeladene Teilchen geradeaus weiterfliegen und in der Abbremsoptik ausgefiltert werden.

Ein Schema des gesamten Potentials, das die Ionen durchlaufen, ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die Ionenquelle liegt auf dem endgültigen Strahlpotential. Von dort aus werden die Ionen beschleunigt, die gesamte Ionenoptik liegt auf dem Potential  $K$ , 1 kV unter dem Quellenpotential. In der Abbremsoptik steigt das Potential wieder auf Erdpotential an.

Im Prinzip ist die endgültige Strahlenergie für die Ionenoptik vor der Abbremsung nicht von Bedeutung, da alle Potentiale vom Potential  $K$  aus gemessen werden. Das stimmt allerdings nur, solange der Strahl auf seinem Weg von der Ionenquelle bis zur Abbremsoptik nirgendwo eine direkte Sichtlinie zu einem Objekt auf Erdpotential hat. In der Ionenoptik ist der Strahl überall von Elektroden umgeben, so dass er vom Erdpotential abgeschirmt ist. Zwischen dem Wien-Filter und der Ablenkoptik muss der Strahl allerdings das Plattenventil zwischen Ionenkanone und Hauptkammer passieren. Hier liegt keine Elektrode zwischen dem Strahl und der geerdeten Wand, so dass die Fokussierung des Strahls nicht vollständig unabhängig von der Strahlenergie ist. Daher muss die Optik bei jeder Änderung der Strahlenergie nachjustiert werden.

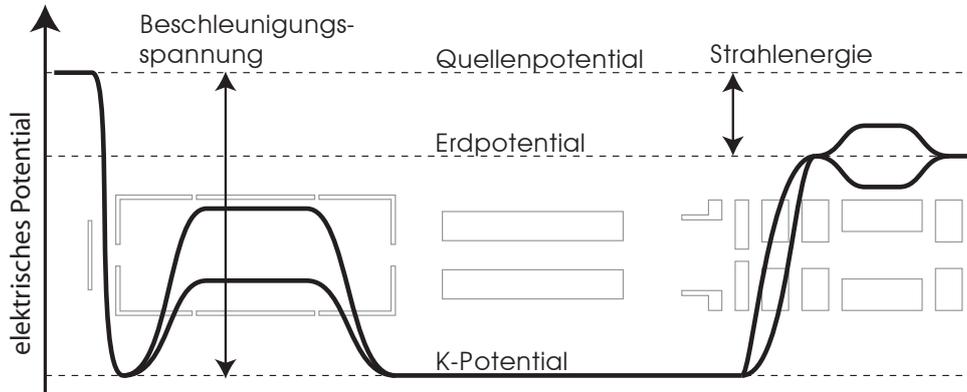


Abbildung 2.8: Darstellung des Potentialverlaufs in der Ionenkanone. Die Einstellbereiche für die Hauptfokussierung, die Abbremsung und die Nachfokussierung sind jeweils durch doppelte Linien markiert.

**Ionenquelle** Eine Zeichnung der Ionenquelle ist in Abb. 2.9 dargestellt. Die Quelle besteht aus einem Quarzglasrohr, auf das zwei keramische Endkappen aufgesetzt sind. Die hintere Kappe trägt die elektrischen Verbindungen und die Durchführung für die Gasversorgung. Der dem Quellenplasma ausgesetzte Teil der Rückwand ist aus Quarzglas gefertigt und fest mit dem Gaszuführungsrohr verbunden. In die vordere Kappe ist eine Metallplatte eingesetzt, die als Elektrode dient. Durch ein kleines Loch in dieser Platte werden die Ionen aus der Quelle extrahiert. Die gesamte Quelle wird durch Federkraft zusammengehalten.

Ein resistiv geheiztes Filament emittiert freie Elektronen, die in Strahlrichtung auf eine Anode beschleunigt werden. Das Arbeitsgas wird von hinten in die Ionenquelle eingelassen und strömt durch das heiße Filament hindurch in den Raum zwischen Filament und Anode und kann von den schnellen Elektronen durch Stöße ionisiert werden. Dadurch entsteht ein dichtes Plasma zwischen dem Filament und der Anode, aus dem Ionen extrahiert werden können. Das Plasma kann sich allerdings nicht selbst unterhalten sondern braucht das Filament für die Versorgung mit Elektronen. Dies ist die einfachste Bauform einer filamentgestützten Ionenquelle [85]. Das Filament wird mit einem Strom von etwa 15 A bei einer Spannung von etwa 15 V geheizt.

**Massenfilter** Ein Wiensches Geschwindigkeitsfilter wählt Teilchen mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus, nicht solche mit einer bestimmten Masse. Damit es zur Massenfilterung benutzt werden kann, müssen verschieden schwere Teilchen verschiedene Geschwindigkeiten haben. Hier werden alle Io-

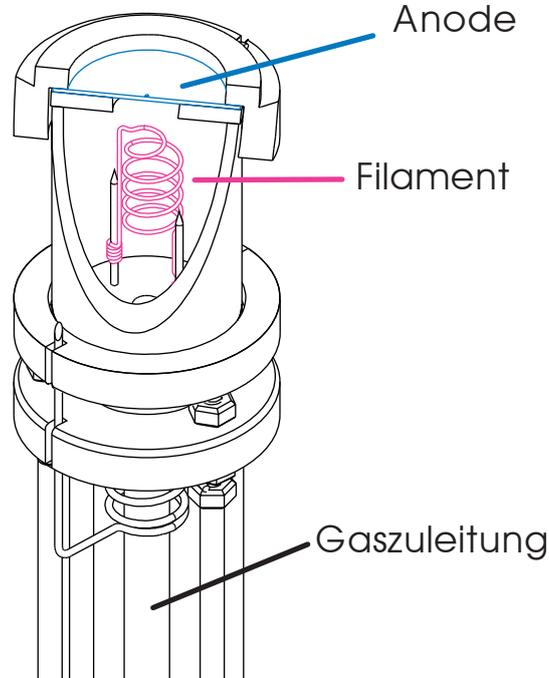


Abbildung 2.9: Zeichnung der Colutron Model 100-Q Ionenquelle. Die Quelle wurde angeschnitten, um den Blick auf die Einbauten zu ermöglichen

nen im Strahl durch ein konstantes elektrisches Feld beschleunigt, so dass Teilchen gleicher Ladung im Wienfilter mit der gleichen kinetischen Energie ankommen. Die Geschwindigkeit  $v$  dieser Teilchen beträgt

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

mit der Beschleunigungsspannung  $U$ , der Ladung  $q$  und der Masse  $m$ . Es ist nicht möglich, Teilchen mit dem gleichen Ladungs- zu Massenverhältnis voneinander zu trennen. Da die Ionenquelle fast ausschließlich einfach geladene Ionen produziert, ist dies in der Praxis auch nicht notwendig.

Der schematische Aufbau des Wienfilters ist in Abb. 2.10 dargestellt. Ein Elektromagnet erzeugt ein senkrechtes Magnetfeld  $\vec{B}$ , ein Plattenkondensator ein horizontal ausgerichtetes elektrisches Feld  $\vec{E}$  senkrecht zur Strahlrichtung [77]. Für Teilchen mit der Geschwindigkeit  $v_0 = E/B$  heben sich die Kräfte durch elektrisches und magnetisches Feld genau auf, schnellere oder langsamere Teilchen werden horizontal abgelenkt. In der Vertikalen erfolgt

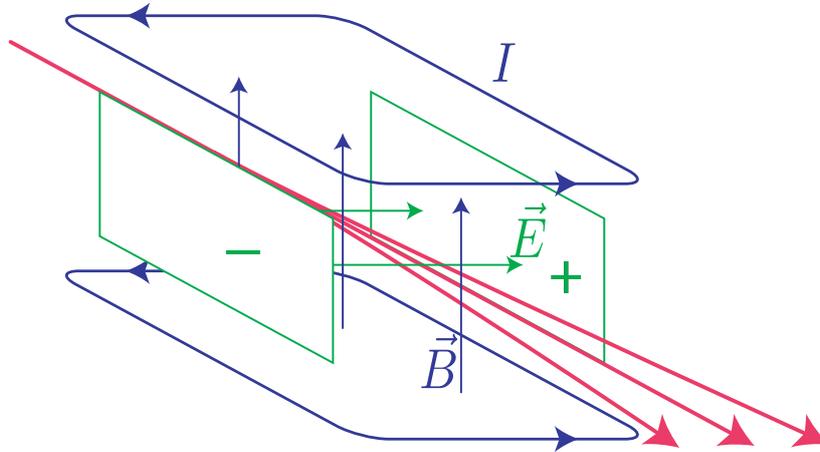


Abbildung 2.10: Prinzipskizze des Geschwindigkeitsfilters. Ein Elektromagnet (Strom und Feld in blau) erzeugt ein vertikales Magnetfeld. Ein Plattenkondensator (grün) erzeugt senkrecht dazu ein elektrisches Feld. Die Ionen im Strahl (rot) werden entsprechend ihrer Geschwindigkeit in der Horizontalen abgelenkt.

keine Ablenkung. Teilchen, die nicht genau auf die Achse des Filters ausgerichtet sind, beschreiben eine Zykloide in der horizontalen Ebene (siehe Abb. 2.11). Dadurch wirkt ein Wienfilter fokussierend in der Horizontalen, beeinflusst aber die vertikale Bewegung der Teilchen nicht [86]. Dieser Astigmatismus des Wienfilters verformt den Ionenstrahl auf der Probe zu einem Strich, was meistens nicht gewünscht ist. Dieser Effekt kann durch abgechrägte Polschuhe am Magneten, zusätzliche Spulen oder wie bei dem hier vorliegenden Wienfilter durch zusätzliche Elektroden im Inneren beseitigt werden [83, 87, 88]. Das Wienfilter besitzt 7 Paare solcher Korrektorelektroden, ihre genaue Anordnung ist in Abb. 2.12 dargestellt. Die Spannung an jedem Paar kann separat eingestellt werden. Die einzelnen Elektroden sind dabei durch Kunststofffolien voneinander getrennt.

Die Originalisolatoren wurden nahe an der Grenze ihrer Durchschlagfestigkeit betrieben. Durchschläge erzeugen leitfähige Kanäle im Isolationsmaterial, so dass Kurzschlüsse zwischen den Korrektorelektroden auftreten. Daher wurden die Isolatoren durch Folie aus Polyetheretherketon (PEEK) ersetzt.

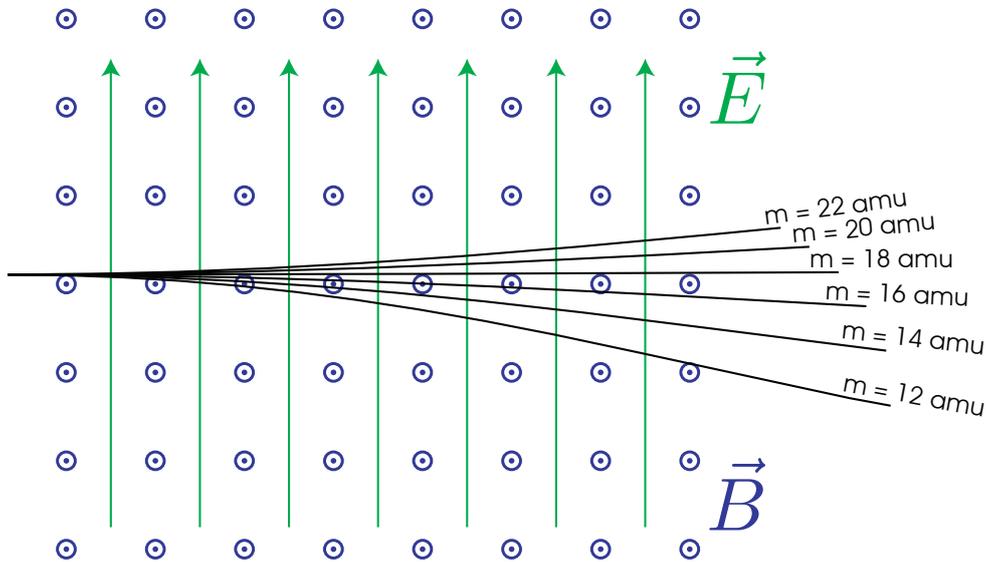


Abbildung 2.11: Trajektorien einiger Ionen im Feld eines Wienfilters ( $B = 0,1 \text{ T}$ ,  $E = 10400 \text{ Vm}^{-1}$ ). Alle Ionen haben eine Energie von  $1 \text{ keV}$  und eine Ladung von  $+1 e$ . Das Magnetfeld steht senkrecht auf der Zeichnungsebene

**Kühlsystem** Das Filament der Ionenkanone wird normalerweise mit etwa  $15 \text{ V}$  und  $15 \text{ A}$  betrieben. Damit ergibt sich eine thermische Leistung von über  $200 \text{ W}$ , die aus der Ionenquelle abgeführt werden muss. Die Magnetspule des Wien-Filters gibt etwa  $30 \text{ W}$  thermische Leistung ab und ist durch das umgebende Vakuum sehr gut isoliert. Eine Flüssigkeitskühlung führt die Wärme dieser beiden Systeme ab, so dass die Kanone im Dauerbetrieb genutzt werden kann. Bei der Wahl des Kühlmittels ist zu beachten, dass das Kühlmittel hohe Spannungen isolieren muss. Die Ionenquelle liegt auf Strahlpotential (bis zu  $1000 \text{ V}$ ), die Spule des Wien-Filters liegt auf Erddpotential und der Kühler sollte aus Sicherheitsgründen auch auf Erddpotential liegen. Um das Netzteil nicht übermäßig zu beanspruchen, darf das Kühlmittel nicht leitfähig sein. Ursprünglich wurde das System mit destilliertem Wasser gekühlt, dieses hat allerdings den Nachteil, dass die Leitfähigkeit durch Verunreinigungen langsam ansteigt und die Magnetspule elektrochemisch zersetzt wird. Als Kühlmittel wurde ein Mineralöl (UCOTHERM FG-8) mit sehr hohem elektrischem Widerstand verwendet, das für Temperaturen zwischen  $225 \text{ K}$  und  $540 \text{ K}$  geeignet ist. Allerdings sind der Wärmetransport und der Wärmeübergang im Umlaufkühler weniger effizient als beim Einsatz von

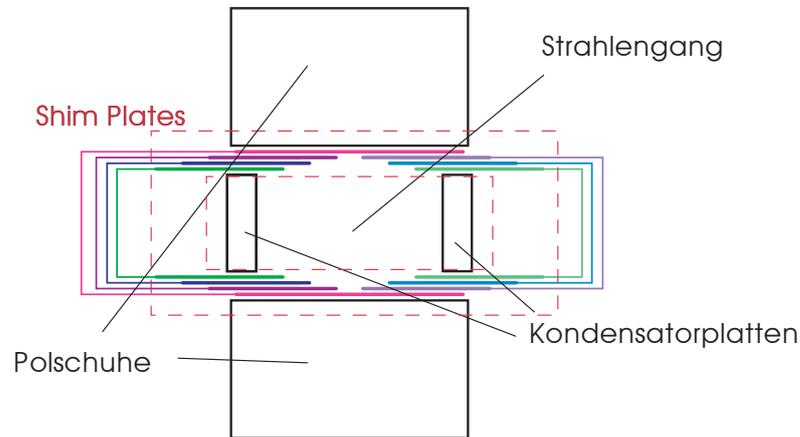


Abbildung 2.12: Anordnung der Korrektorelektroden um den Strahlengang im Geschwindigkeitsfilter. Jedes Paar von Elektroden kann unabhängig gesteuert werden.

Wasser. Die Magnetspule ist das empfindlichste zu kühlende Teil, deshalb fließt das Kühlmittel zuerst durch die Spule und dann durch die Ionenquelle. Beim Betrieb mit Wasser als Kühlmittel kann der Umlaufkühler bis zu 500 W thermische Leistung abführen. Beim Betrieb mit Öl steigt jedoch die Kühlmitteltemperatur am Vorlauf des Kühlers deutlich über Raumtemperatur an. Am Abfluss der Magnetspule wurde ein Thermoelement eingebaut, so dass die Temperatur dauerhaft überwacht werden kann. Im Betrieb steigt die Kühlmitteltemperatur dort auf etwa 40° C.

### 2.2.3 Schleusenkammer

Wenn für jeden Probenwechsel die Hauptkammer belüftet werden müsste, würde ein Probenwechsel mit Abpumpen der Hauptkammer ein bis zwei Tage dauern. Deshalb ist eine kleine Schleusenkammer angebaut. Über eine magnetisch gekoppelte Transferstange lässt sich der Probenrahmen von der Schleusenkammer in den Probenmanipulator der Hauptkammer und zurück verschieben. Der Probenrahmen hat zu diesem Zweck ein Gewinde, mit dem er an der Transferstange befestigt wird. Die Schleusenkammer lässt sich in-

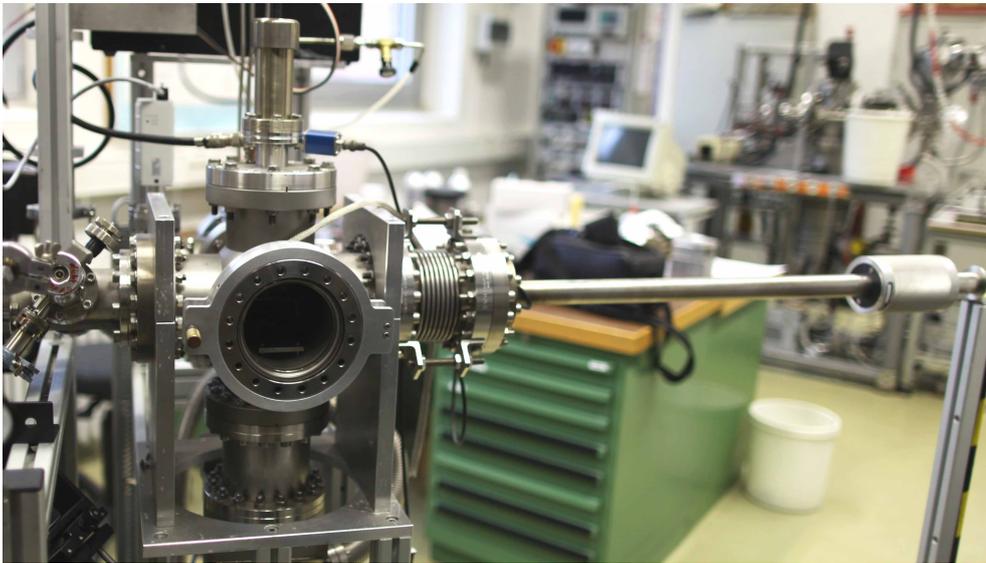


Abbildung 2.13: Blick auf die Schleusenkammer, rechts der Handgriff der Transferstange, links ist die Hauptkammer angeflanscht.

nerhalb von einer Stunde auf einen Druck von  $10^{-3}$  Pa abpumpen, bei dem der Transfer der Probe durchgeführt werden kann. Der Druck in der Hauptkammer fällt nach dem Transfer innerhalb von wenigen Minuten wieder unter  $10^{-5}$  Pa.

#### 2.2.4 Leistungsdaten der Ionenkanone

Die beschriebene Ionenkanone wurde bereits verwendet, um Edelgas- und Stickstoffionen zu erzeugen [89,90]. Für diese Ionensorten ist die Ionenkanone ausgelegt.

Der Betrieb der Ionenkanone mit Methan als Arbeitsgas ist vom Hersteller nicht vorgesehen. Erste Testexperimente haben gezeigt, dass es möglich ist, einen  $\text{CH}_x$  Ionenstrahl mit der Kanone zu produzieren, allerdings blieb die Ausbeute mit etwa 4 nA Strahlstrom bei 150 eV deutlich hinter den Leistungen bei anderen Ionen zurück. Bei niedrigerer Strahlenergie sind die erreichbaren Ströme noch geringer. Die benötigten 5 nA sind ohne Optimierungen an der Ionenkanone nicht zu erreichen.

Um bei einem derart niedrigen Strom eine messbare Schichtdicke zu erreichen, muss die Exposition über mehrere Tage laufen. Allerdings wird die Ionenoptik durch das in der Quelle brennende Methanplasma isolierend beschichtet, so dass sich die Eigenschaften der Optik im Betrieb ändern. Die

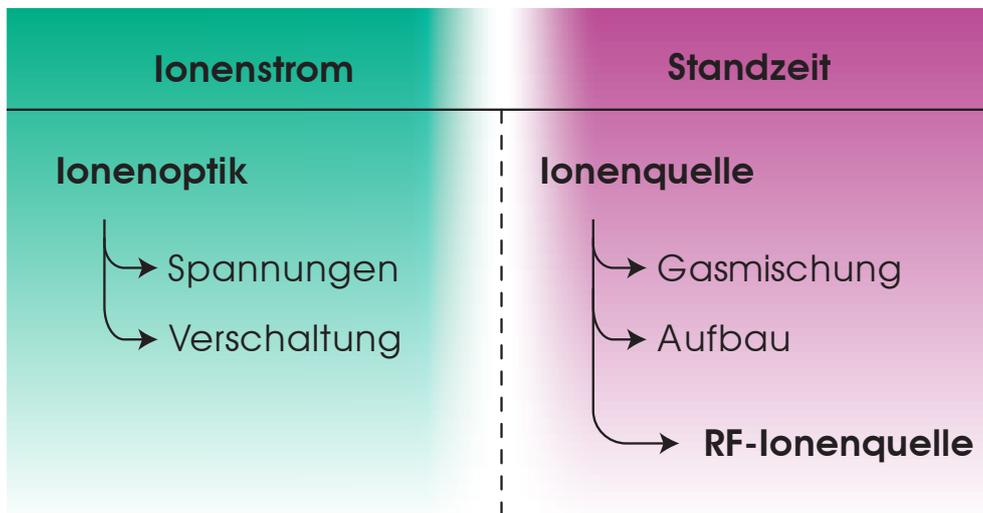


Abbildung 2.14: Strategie für die Optimierung der Ionenkanone

stärksten Depositionen finden sich in der Ionenquelle selbst, wo die bis zu  $500 \mu\text{m}$  dicken Schichten die Extraktionsöffnung bereits nach ein bis zwei Tagen verstopfen.

Zum Erreichen der geforderten Leistungen müssen also der erreichbare Ionenstrom erhöht und die Langzeitstabilität des Ionenstrahls verbessert werden. Eine Übersicht über die Strategie zur Optimierung der Ionenkanone ist in Abb. 2.14 dargestellt. Dabei sind zwei Ziele wichtig: Einerseits mehr Ionenstrom auf der Probe zu erreichen und andererseits die Standzeit der Ionenkanone zu verlängern. Die Optimierung der Ionenoptik ist wichtig, um die Verluste in der Optik zu reduzieren, so dass ein größerer Teil des Stromes die Probe erreicht. Hier werden optimale Werte für die Potentiale an allen Elektroden bestimmt.

Die Optimierung der Ionenquelle dient nur sekundär dem Ziel, einen höheren Strahlstrom zu erzeugen. Wichtiger ist hier, die Standzeit der Ionenkanone zu verbessern, so dass ein längerer, ununterbrochener Betrieb möglich ist, und höhere Gesamtfluenzen auf der Probe erreicht werden können. Dabei werden parallel zwei unterschiedliche Wege beschritten:

- Die filamentgestützte Ionenquelle von Colutron wird in allen Parametern optimiert.
- Als Alternative wird eine neue Ionenquelle auf Basis einer elektrodenlosen, induktiv gekoppelten Radiofrequenzentladung entwickelt.

## 2.3 RF-Quelle

Die filamentgestützte Ionenquelle hat ein prinzipielles Problem: Ihre Funktion basiert wesentlich auf einem heißen Filament in einer aggressiven Umgebung. Damit ist eine regelmäßige Wartung der Ionenquelle unvermeidbar. Um diesem Problem zu begegnen, wurde parallel zu den Expositionen mit der filamentgestützten Ionenquelle eine neue Hochfrequenzquelle entwickelt. Im Gegensatz zu dem DC-Plasma der Filamentquelle kommen induktiv gekoppelte Radiofrequenzplasmen völlig ohne Elektroden aus [60,91]. Daher ist ein derartiges Plasma die natürliche Wahl für eine Ionenquelle, insbesondere in aggressiven Medien. Isolierende Beschichtungen aus dem Quellenplasma stören hier nicht den Plasmabetrieb.

Als Ionenquelle benötigt auch ein induktiv gekoppeltes Plasma eine Elektrode, durch die der Extraktionsstrom fließen kann. Diese wird allerdings wesentlich weniger heiß als die Elektroden der Filamentquelle und ist damit nicht so anfällig wie die Elektroden in der Filamentquelle.

Da in dieser Quelle kein heißes Filament benötigt wird, kann sie auch mit Sauerstoff und anderen aggressiven Gasen betrieben werden, in denen das Filament sehr schnell zerstört würde. Zusätzlich ist es möglich, die Oberflächenaktivität des Quellenplasmas gezielt zu nutzen und beispielsweise die Quelle durch eine Sauerstoffentladung von innen zu reinigen, ohne die Quelle zu öffnen.

### 2.3.1 Prinzip

Um die Plasmakammer wird eine Spule gelegt, die von hochfrequentem Wechselstrom durchflossen wird (Abb. 2.15). Es entsteht ein magnetisches Wechselfeld, das freie Ladungsträger im Inneren der Spule beschleunigt. Diese können durch Stöße mit neutralen Gasatomen weitere freie Ladungsträger erzeugen, so dass ein Plasma entsteht. Durch die vom magnetischen Wechselfeld induzierten Wirbelströme wird das Plasma weiter geheizt. Aus diesem Plasma sollen nun Ionen extrahiert werden, um den Ionenstrahl zu erzeugen. Der extrahierte Ionenstrom ist dabei sowohl durch das Quellenplasma wie auch durch die Geometrie der Extraktionsoptik begrenzt.

### 2.3.2 Konstruktion

Die Konstruktion der Plasmakammer ist in Abb. 2.16 dargestellt. Die Plasmakammer besteht aus einem Quarzglasrohr mit 40 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke. Die Enden sind mit Edelstahlkappen verschlossen und mit O-Ringen abgedichtet. Um dieses Glasrohr ist die Erregerspule gelegt. Da diese

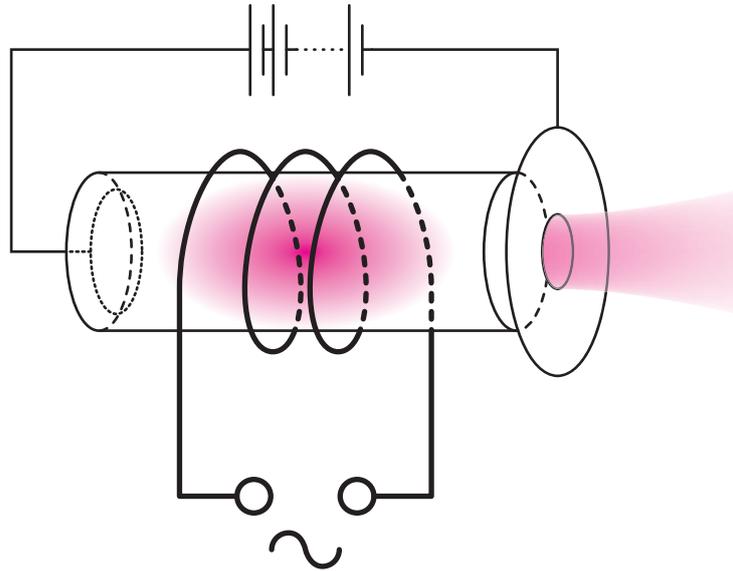


Abbildung 2.15: Prinzipieller Aufbau einer induktiv gekoppelten Plasmaionenquelle

nur zwischen drei und fünf Windungen hat, müssen sehr hohe Ströme fließen, so dass die ohmschen Verluste in der Spule eine aktive Kühlung erfordern. Zu diesem Zweck ist die Spule aus Kupferrohr gefertigt und wird vom Kühlmittel durchströmt. Das Magnetfeld der Erregerspule durchsetzt nicht nur das Plasma sondern auch die Endkappen der Plasmakammer, so dass auch diese durch Wirbelströme aufgeheizt werden. Daher ist auch hier eine aktive Kühlung erforderlich. Das Kühlmittel durchströmt zuerst die Magnetspule des Wienfilters und fließt nacheinander durch die beiden Endkappen und die Erregerspule. So ist sichergestellt, dass die Magnetspule immer hinreichend gekühlt wird.

Damit die Probe auf Erdpotential liegen kann, muss das Plasma der Ionenkanone auf hohem Potential liegen. Da die Endkappen der Plasmakammer elektrisch mit dem Plasma verbunden sind, müssen sie ebenfalls auf hohem Potential liegen. Damit die Strecke zwischen der Ionenquelle und der Optik möglichst kurz ist, wurde auf den von Colutron verwendeten Isolierflansch verzichtet und stattdessen ein Kunststoffflansch angefertigt, an dem Standard-CF-Dichtschneiden angebracht wurden. Das Material ist zu weich, um normale Kupferdichtungen zu verwenden, daher kommen Elastomerdichtungen zum Einsatz. Da die Ionenkanone wegen der Kunststoffteile ohnehin nicht ausheizbar ist und der erreichbare Enddruck  $10^{-6}$  Pa nicht unterschrei-

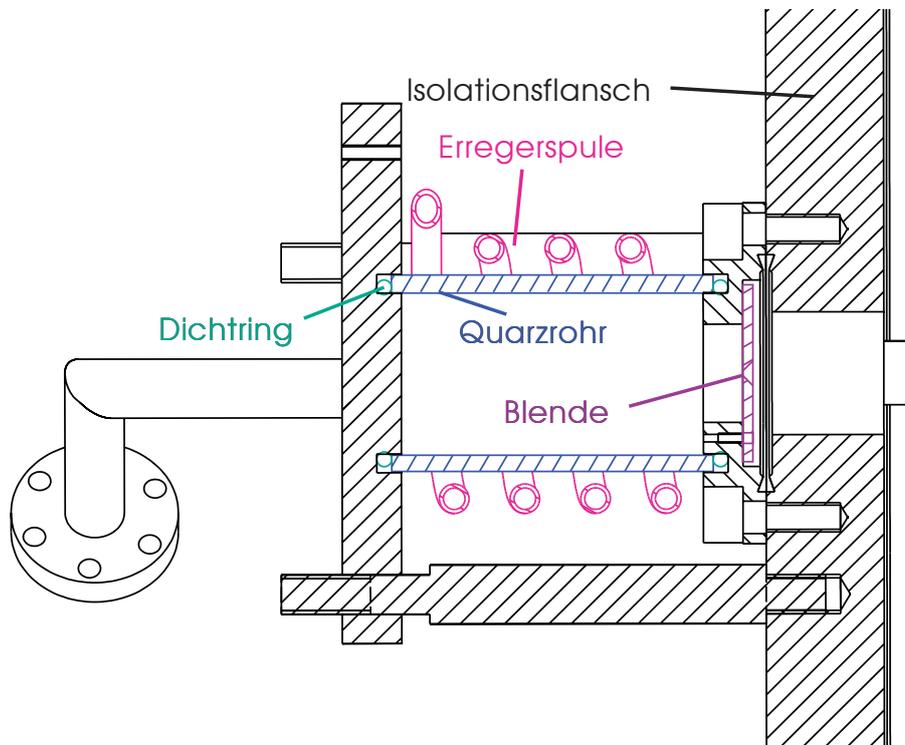


Abbildung 2.16: Schnittzeichnung der Brennkammer für die RF-Ionenquelle

tet, beeinflussen die Kunststoffdichtungen das Vakuum nicht negativ. Der schmale Isolator hat den Vorteil, dass die Ionenquelle sehr nahe an der Optik montiert werden kann, ohne dass sich die Erregerspule im Vakuum befinden muss, was einen erhöhten Aufwand bei der Kühlung nach sich ziehen würde. Die Gaszuleitung wurde so konstruiert, dass die vorhandenen Gasleitungen unverändert genutzt werden können. Da die Gasleitungen auf Erdpotential liegen, ist ein Isolator zwischen der Ionenquelle und der Gasleitung erforderlich. Daher wurde ein Stück Glasrohr direkt vor der Ionenquelle in die Gasleitung eingebaut. Die Länge dieses Rohres begrenzt die Strahlenergie, da ein Plasma in der Gasleitung zünden kann, sobald der Spannungsabfall über dem Isolator zu hoch wird. Für den Betrieb stellt dies keine Begrenzung dar, da bis 1000 V kein Durchschlag beobachtet wurde und das Netzteil für die Strahlenergie maximal 250 V liefert.

**HF Schaltung** Die Erregerspule wird mit 13.56 MHz im ISM Band betrieben, so dass keine Genehmigung für den Betrieb benötigt wird [92]. Die Stromversorgung erfolgt über einen HF-Sender mit maximal 600 W Aus-

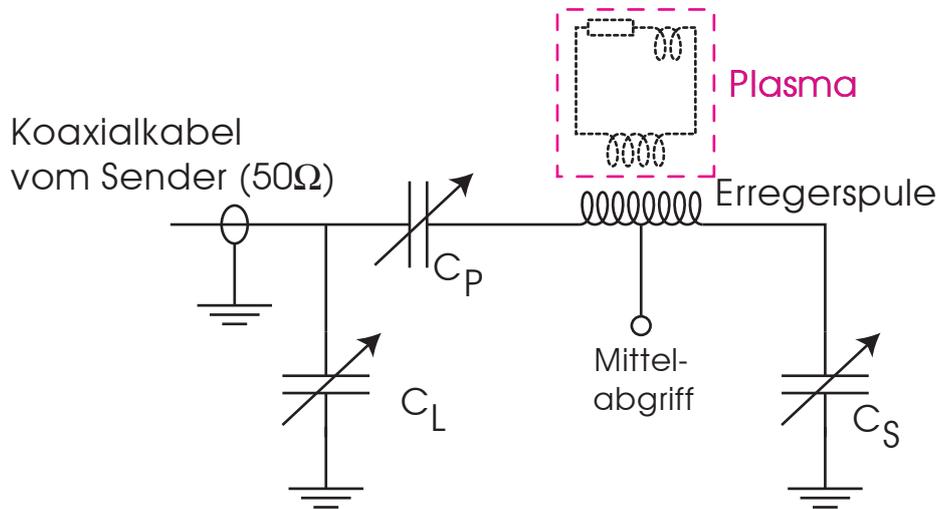


Abbildung 2.17: Schema der Hochfrequenzschaltung.  $C_L$  und  $C_P$  dienen der Anpassung an den Wellenwiderstand der Zuleitung und sind elektrisch verstellbar.  $C_S$  sorgt für eine symmetrische Ansteuerung der Erregerspule. Der Mittelabgriff legt das Gleichspannungspotential der Spule fest.

gangsleistung. Der Ausgang des HF-Senders ist auf eine ohmsche Last mit einer Impedanz von  $50 \Omega$  ausgelegt. Die Erregerspule hat einen im Allgemeinen nicht ohmschen Wellenwiderstand, der von den Plasmabedingungen abhängt [60]. Daher ist die Spule über ein kapazitives Anpassnetzwerk an den Sender angeschlossen. Zusätzlich dazu wird ein weiterer Kondensator in Serie mit der Spule geschaltet, damit die Einkopplung symmetrisch um die Mitte der Spule erfolgen kann.

Die Schaltung des Anpassnetzwerkes ist in Abb. 2.17 dargestellt. Die Erregerspule hat keinen galvanischen Kontakt zum Rest der Schaltung und damit im Betrieb ein undefiniertes Gleichspannungspotential. Wenn das Gleichspannungspotential der Spule stark von dem des Plasmas abweicht, können die resultierenden elektrischen Felder das Plasma verformen, was die Leistung der Ionenquelle verschlechtert. Insbesondere kann sich das Potential während des Betriebes verändern, so dass das Verhalten der Ionenquelle nicht mehr reproduzierbar ist. Daher wurde ein Mittelabgriff an der Spule angebracht und mit den Endkappen der Plasmakammer verbunden, so dass die Spule sich immer auf dem gleichen Potential wie das Plasma befindet.

Die Anschlüsse der Erregerspule sind mit Kupferblechstreifen kontaktiert, um die Verluste in den Zuleitungen zu minimieren.

### 2.3.3 Extraktionsoptik

Die filamentgestützte Ionenquelle hatte keine eingebaute Extraktionsoptik, die Strahlenergie in der Ionenoptik legt damit die Extraktionsspannung fest. Der Spalt zwischen der Anode der Ionenquelle und der ersten Elektrode der Einzellinse, in dem die Extraktion und Beschleunigung der Ionen stattfinden, ist mit etwa 2 cm relativ groß, hängt vom genauen Einbau der Ionenquelle ab und kann nur schlecht gemessen werden.

Für die RF-Ionenquelle soll der Extraktionsspalt genau definiert sein und der Ionenstrahl soll schon vor dem Eintritt in die Einzellinse gut kollimiert sein, so dass möglichst wenig Ionen in der Optik verloren gehen.

**Theorie der Strahlformung** Die Ionen im Quellenplasma verlassen dieses mit der Bohm-Geschwindigkeit  $u_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{M}}$  wobei angenommen wird, dass alle Ionen die Ladung  $q = +1e$  tragen. Daher lässt sich aus einem Plasma mit der Ionendichte  $n_i$  und der Elektronentemperatur  $T_e$  höchstens eine Stromdichte

$$j_{\max, \text{Plasma}} = n_i q u_B = n_i q \sqrt{\frac{k_B T_e}{M}}$$

extrahieren [93]. Bei typischen Parametern für induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasmen von  $T_e = 1 \text{ eV}$  und  $n_i = 10^{11} \text{ cm}^{-3} = 10^{17} \text{ m}^{-3}$  ergibt sich hieraus eine maximale Stromdichte von  $39 \text{ A/m}^2$ . Diese Stromdichte hängt auch von der Masse  $M$  der extrahierten Ionenspezies ab, die genannte Zahl gilt für Masse 16. Für Argon (Masse 40) liegt die Grenze mit  $25 \text{ A/m}^2$  deutlich darunter.

Weiterhin ist der Strom durch die Extraktionsoptik raumladungsbegrenzt. Child und Langmuir haben für den Grenzfall von zwei unendlich ausgedehnten planparallelen Platten mit dem Abstand  $d$ , zwischen denen eine Spannung  $U$  anliegt gezeigt, dass maximal eine Stromdichte

$$j_{\max, \text{Raumladung}} = 4\pi\epsilon_0 \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{q}{M}} \frac{U^{3/2}}{d^2}$$

fließen kann, wobei  $q$  und  $M$  die Ladung und die Masse der Ladungsträger sind [94, 95].

Sowohl der Ionenstrom aus dem Plasma wie die Raumladung liefern Obergrenzen für die maximal erreichbare Stromdichte der Ionenquelle. Zusätzlich will man aber einen möglichst parallelen Strahl aus der Quelle extrahieren. Hierfür muss beachtet werden, dass das Plasma an der Extraktionsblende nicht plan abschließt, sondern eine gekrümmte Oberfläche ausbildet. Bei sehr schwachem Extraktionsfeld ist die Plasmaoberfläche nach außen gekrümmt,

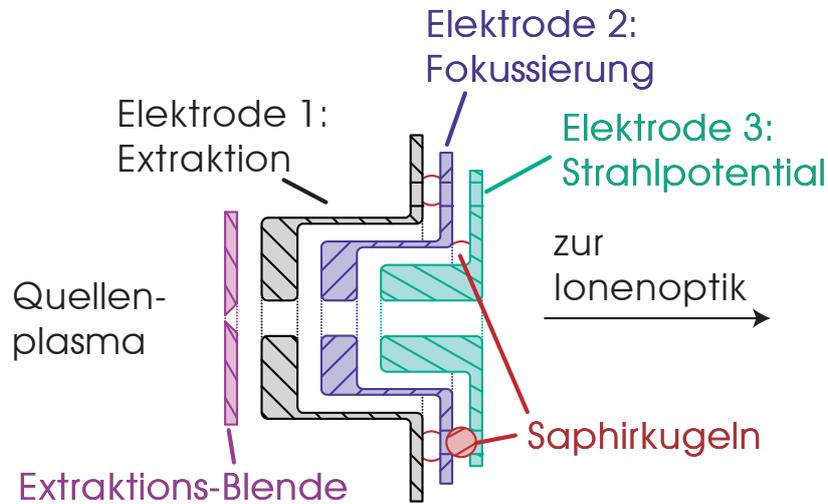


Abbildung 2.18: Schnittzeichnung der Extraktionsoptik

so dass der Ionenstrahl stark divergent ist. Bei stärkerem Extraktionsfeld krümmt sich das Plasma nach innen, so dass der Strahl fokussiert wird.

### Anforderungen

Die Extraktionsoptik soll einen möglichst hohen Ionenstrom aus dem Plasma extrahieren und zu einem möglichst gut kollimierten Strahl formen, der in die bestehende Ionenoptik geleitet wird. Daraus ergeben sich folgende Anforderungen:

**Schmaler Extraktionsspalt** Je kleiner der Extraktionsspalt ist, um so höher ist die durch Raumladung maximal mögliche Stromdichte

**Extraktionsspannung unabhängig von der Strahlenergie** Für einen optimal kollimierten Ionenstrahl muss die Extraktionsspannung unabhängig von der endgültigen Strahlenergie einstellbar sein

**Aufbau** Der Aufbau der Extraktionsoptik ist in Abb. 2.18 dargestellt. Die Extraktion erfolgt über vier unabhängig voneinander ansteuerbare Elektroden. Die Extraktionsblende ist austauschbar, so dass sich verschiedene Bauformen realisieren lassen. Die verwendete Extraktionsblende hat ein Loch mit einem Durchmesser von 1 mm und ist mit  $45^\circ$  angesenkt.

Da die Elektroden nicht heiß werden, werden keine speziellen Materialien benötigt, sie wurden aus Edelstahl gefertigt. Die Elektroden halten ihren

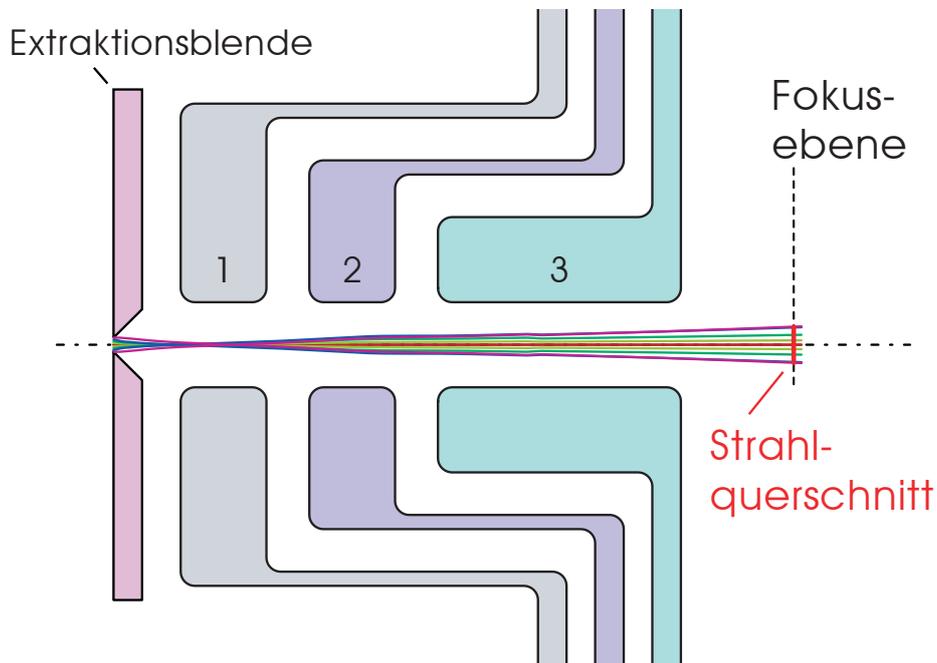


Abbildung 2.19: Darstellung der simulierten Strahlengänge in der Extraktionsoptik. Es wurde ein  $\text{CD}_4^+$  Ionenstrahl mit einem Strom von  $10 \mu\text{A}$  simuliert. Zur Optimierung wurden die Spannungen an den Elektroden 1 und 2 variiert, um den Strahlquerschnitt in der Fokusebene zu minimieren

Abstand durch Saphirkugeln, die in Löcher in den Elektroden einrasten. Damit müssen die Elektroden nur noch zusammengehalten werden, eine Justage erübrigt sich, weil die Kugeln beim Zusammendrücken die korrekte Position forcieren.

Die Extraktionsblende hat direkten Kontakt mit dem Quellplasma und legt dessen Potential fest. Die erste Elektrode nach der Extraktionsöffnung ist 3 mm von dieser entfernt, so dass ein starkes Extraktionsfeld erzeugt werden kann. Durch die verwendeten Netzteile ist die maximale Spannung im Normalbetrieb auf  $-2 \text{ kV}$  begrenzt, im Testbetrieb wurden aber auch höhere Spannungen bis zu  $-6 \text{ kV}$  benutzt, ohne dass Überschläge zwischen den Elektroden auftraten. Die zweite Elektrode ist auf positivem Potential und fokussiert den Strahl. Die dritte Elektrode liegt auf dem Potential der originalen Ionenoptik. Dadurch liegt zwischen der Austrittselektrode der Extraktionsoptik und der Einzellinse der Ionenoptik nur noch eine fast feldfreie Driftstecke, deren Geometrie den Strahl nur unwesentlich beeinflusst.

**Simulation** Die Extraktionsoptik wurde in CPO [96] simuliert, um zu prüfen ob das Design einen gut kollimierten Ionenstrahl produziert. Damit konnte ein Satz Parameter berechnet werden, für den der Ionenstrahl gut kollimiert sein sollte.

Da dieser Teil des Strahlengangs radialsymmetrisch ist, konnte auf eine dreidimensionale Simulation verzichtet werden. Nur die radiale Geometrie der Elektroden wurde in CPO modelliert. Die simulierten Strahlengänge für einen  $\text{CD}_4^+$  Strahl mit einem Ionenstrom von  $10 \mu\text{A}$  sind in Abb. 2.19 dargestellt. In der Simulation wurden die Spannungen an den Elektroden der Extraktionsoptik daraufhin optimiert, dass der simulierte Strahl in der Fokusebene, d.h. dort wo bei der realen Ionenkanone die Einzellinse beginnt, einen möglichst geringen Querschnitt hatte. Die Optimierung wurde mit dem Downhill Simplex Algorithmus [97] durchgeführt. Die Extraktionsblende muss auf dem Plasmapotential liegen und die dritte Elektrode muss auf Strahlpotential, also 1000 V unter dem Plasmapotential liegen, damit die Driftstrecke zwischen der Extraktionsoptik und der bestehenden Ionenquelle die Strahlformung möglichst wenig beeinflusst. Für die Optimierung stehen nur die Spannungen an der ersten und zweiten Elektrode zur Verfügung.

### 2.3.4 Betriebsparameter

Um das Plasma zu zünden, muss viel Leistung eingekoppelt werden, bei 10 Pa Argon etwa 300 W. Sobald das Plasma induktiv brennt (am hellen Leuchten zu erkennen), kann man die Leistung reduzieren.

Die Quelle lässt sich unter anderem mit Methan betreiben, um Kohlenwasserstoffionen zu erzeugen. Im Testbetrieb lief die Quelle mehrere Tage durchgehend mit reinem Methan, ohne dass die Leistung abnahm. Auch hier scheiden sich beim Betrieb mit Methan Schichten auf den Gefäßwänden ab. Die RF-Quelle arbeitet bei wesentlich niedrigerer Temperatur als die Filamentquelle, daher entstehen isolierende, weiche a-C:H Schichten, die die Plasmaheizung nicht stören. Im praktischen Einsatz ist es günstig dem Methan einige Prozent Argon zuzumischen, da dadurch ein niedrigerer Gasdruck ausreicht, um das Plasma am Brennen zu halten. Dadurch kann der Neutralgashintergrunddruck in der Ionenkanone niedriger gehalten werden, so dass sich weniger schnelle Umladungsneutrale bilden.

Anders als bei der filamentgestützten Ionenquelle ist es möglich, die Ionenquelle mit Sauerstoff zu betreiben, was die Produktion von Sauerstoffionen ermöglicht. Insbesondere kann man die beim Betrieb mit Kohlenwasserstoffen entstehenden Schichten durch ein Sauerstoffplasma entfernen, das hierfür wesentlich effizienter ist als der bei der Filamentquelle benutzte Wasserstoff [98]. Es ist auch denkbar, dem Arbeitsgas zur Unterdrückung der Schichtbildung

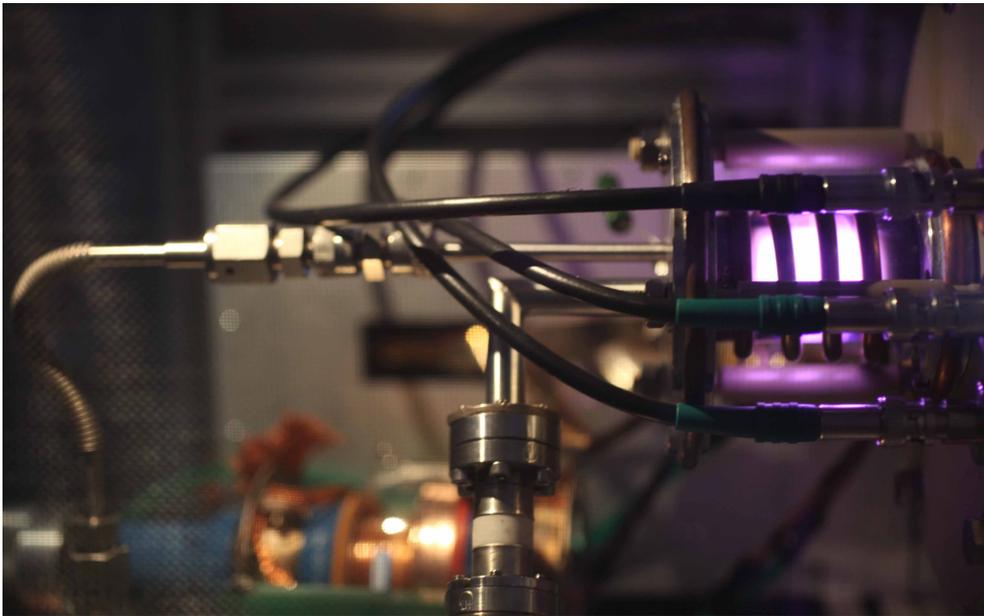


Abbildung 2.20: Bild der Hochfrequenzionenquelle im Betrieb, eingebaut am Versuchsaufbau MAJESTIX

Sauerstoff beizumischen.

Die Reinigung in einem reinen Sauerstoffplasma dauert etwa ebenso lang wie die Deposition der Schichten. Dies kann man dadurch erklären, dass die bei der Erosion gebildeten Produkte nur sehr langsam abgepumpt werden. Zunächst wird der Wasserstoff aus den  $\alpha$ -C:H Schichten gelöst, so dass dort, wo die Schichten besonders dick sind, zwischenzeitlich eine schwarze Schicht aus amorphem Kohlenstoff zu sehen ist. Solange noch Kohlenstoff von den Wänden oxidiert wird, bildet sich Kohlenmonoxid, das im Plasma weiß leuchtet. Sobald kein Kohlenstoff mehr vorhanden ist, leuchtet das Plasma durch die Emission des Sauerstoffmoleküls gelb [99]. In diesem Zustand kann davon ausgegangen werden, dass die Kammer wieder sauber ist.

Mit Methan und Sauerstoff in der Ionenquelle konnten Ionenströme bis zu einem Mikroampere auf den Leuchtschirm direkt hinter der Extraktionsoptik gemessen werden. Der erreichbare Gesamtstrom ist damit ähnlich wie bei der Filamentquelle. Durch die eingebaute Extraktionsoptik kann man den Strahl auf einen Fleck von einigen Millimetern Durchmesser am Leuchtschirm fokussieren.

### 2.3.5 Einbau an MAJESTIX

Die RF-Ionenquelle ist so aufgebaut, dass der komplette CF-150 Flansch auf dem die Original-Ionenquelle mitsamt Isolator und Kühlung aufgebaut ist, durch den Kunststoffflansch mit der RF-Ionenquelle ersetzt werden kann. Anders als die filamentgestützte Quelle, bei der die Energieversorgung über ein langes Kabel erfolgt, wird zusätzlicher Raum in der Nähe der Quelle benötigt, da die HF-Anpassschaltung möglichst nahe an der Plasmakammer stehen muss. Daher wurde ein neuer Hochspannungskäfig aufgebaut, der gleichzeitig als HF-dichte Abschirmung für die Ionenquelle dient.

## 2.4 Verbesserungen an der Ionenoptik

Der aus der Quelle extrahierte Ionenstrom beträgt einige Mikroampere. An der Probe kommen allerdings nur einige Nanoampere Ionenstrom an. Das bedeutet, dass nur etwa ein Promille der Ionen, die aus der Quelle extrahiert werden, die Probe erreichen. Der direkt aus der Quelle extrahierte Strom ist die Summe aller extrahierten Ionensorten, so dass sich die Zahlen nicht direkt vergleichen lassen. Wenn man annimmt, dass nur ein Zehntel der extrahierten Ionen von der gewünschten Sorte sind, erreichen nur ein Prozent der extrahierten Teilchen die Probe. Die Ionenoptik ist also ein guter Ansatzpunkt, um den Ionenstrom zu erhöhen.

Weiterhin zeigen sich beim Ionenstrom bereits kurz nach der Inbetriebnahme starke Schwankungen, obwohl sich weder die Parameter der Ionenquelle noch der Extraktionsstrom signifikant ändern. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Potentiale der einzelnen Elektroden in der Optik verändern. Auch im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Ionenkanone muss also die Ionenoptik verbessert werden.

### 2.4.1 Elektrik

In der Originalkonstruktion sind die einzelnen Elektroden der Ionenoptik mit keramikisolierten Drähten kontaktiert. Alle Elektroden, die sich auf dem gleichen Potential befinden sind dabei innerhalb der Vakuumkammer verbunden und gesammelt herausgeführt. Dadurch ist es nicht möglich, die Ströme auf jede einzelne Elektrode zu bestimmen. Weiterhin ist wegen der beengten Platzverhältnisse innerhalb der Vakuumkammer das Risiko von Kurzschlüssen hoch, die sich ohne einzeln herausgeführte Elektrodenanschlüsse nur schwer diagnostizieren lassen. Auch unkontaktierte Elektroden sind möglich, was dazu führt, dass sich die Elektrode langsam auflädt und der Ionenstrahl stark driftet. Diese Drift kann im Verlauf von Stunden erfolgen, so dass

eine korrekte Einstellung der Spannungen nicht mehr möglich ist. Von außen lässt sich dieser Zustand nicht diagnostizieren, der Fehler fällt erst auf, wenn die Ionenquelle wieder in Betrieb genommen wird.

Um diesen Problemen zu begegnen wurden sämtliche Leitungen im Vakuumgefäß durch PTFE<sup>†</sup>-isolierte Einzeladern ersetzt. Jede Elektrode wurde einzeln nach außen geführt, so dass die Ströme auf jede Elektrode gemessen werden können. Das Vakuum wurde durch diese Änderung nicht verschlechtert, da das PTFE bei den gegebenen Temperaturen nicht merklich ausgast [100]. Ein Ausheizen der Kammer ist wegen der Kunststoffisolatoren im Wienfilter ohnehin nicht möglich.

## 2.4.2 Simulation

Die Ionenkanone bietet keine Möglichkeit, die Bahnen der Ionen direkt zu beobachten. Daher ist eine Simulation der einzige Weg, Informationen über die Bewegungen der Ionen in der Kanone zu gewinnen.

Für die Simulation der Ionentrajektorien wurde die Software CPO verwendet. Diese kann anders als das weiter verbreitete SIMION auch die vom Ionenstrahl selbst verursachte Raumladung simulieren [96, 101].

**Simulationsprinzip** Dem Simulationsprogramm werden zunächst die Geometrie der Elektroden und die an den Elektroden anliegenden Spannungen vorgegeben. Aus diesen Informationen bestimmt das Programm zunächst die elektrischen Felder im Simulationsvolumen. Durch die Nutzung der Oberflächenladungsmethode vermeidet CPO dabei die explizite Lösung der Poissongleichung durch finite Differenzen oder finite Elemente [102–108]. Diese Methode diskretisiert nicht den Raum, in dem die Teilchen fliegen, sondern die Oberflächen der Elektroden. Auf jedem Elektrodenoberflächenelement wird die Oberflächenladung bestimmt. Alle Oberflächenladungen zusammen erzeugen das elektrische Feld, in dem sich die Teilchen bewegen. Damit sind alle Kräfte auf die simulierten Teilchen bekannt, so dass die Trajektorien der Teilchen berechnet werden können. Dies geschieht in CPO nach dem Bulirsch-Stoer Verfahren [109].

**Modellierung der Ionenkanone** In CPO ist die Anzahl der Oberflächenladungselemente auf 6000 beschränkt. Für eine volle dreidimensionale Beschreibung der Ionenkanone reichen die 6000 Elemente nicht aus. Bei zweidimensionaler Betrachtung des Systems werden wesentlich weniger Elemente benötigt. Als Annäherung an die reale Geometrie wurde Zylindersymmetrie

---

<sup>†</sup>Polytetrafluorethylen, auch unter dem Handelsnamen Teflon bekannt

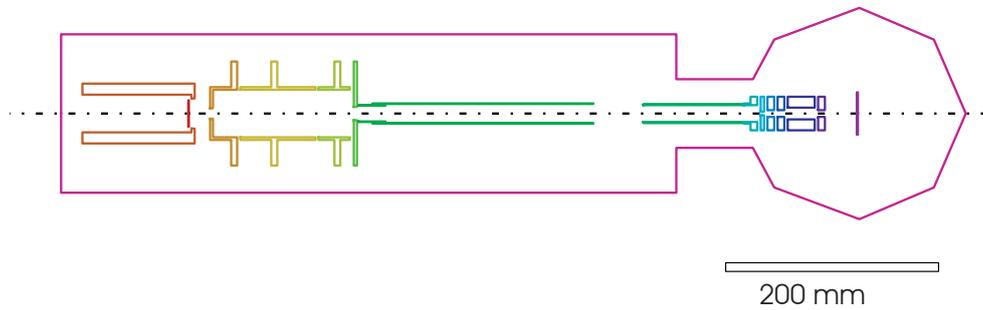


Abbildung 2.21: Die für die Simulation der Teilchenstrahlen in der Ionenkanone benutzte Elektrodenanordnung

angenommen. Für diese Vereinfachung muss auf die Modellierung des Wienfilters und der Ablenkung vor der Abbremsoptik verzichtet werden.

Abb. 2.21 zeigt die Elektrodenanordnung, wie sie in CPO benutzt wurde. Anders als bei Systemen, die den Raum zwischen den Elektroden diskretisieren, erfordert das Simulationsverfahren nicht, dass der Simulationsbereich in ein Gehäuse eingefasst wird. Tatsächlich beeinflusst das Gehäuse aber deutlich das Verhalten der Teilchen im System, daher wurde das Gehäuse als zusätzliche Elektrode in die Simulation aufgenommen.

Die Schirmelektroden des Wienfilters sind hier einfach als Rohr modelliert, die Ablenkelektroden wurden ganz weggelassen. Für eine feste Strahlenergie sind in diesem Modell noch drei Spannungen variabel: die Hauptfokussspannung an der Einzellinse, die erste Abbremsspannung und die Spannung an der Einzellinse der Abbremsoptik (siehe Abb. 2.8). Diese drei Spannungen wurden mit Hilfe des Downhill-Simplex-Algorithmus [97] für minimalen Strahlfleck auf der Probe hin optimiert. Der Strahl lässt sich in der Simulation fein fokussieren, allerdings treffen große Teile des Strahls auf Elektrodenoberflächen, so dass der Gesamtstrom auf der Probe reduziert wird. Beispielhaft sind in Abb. 2.22 Teilcentrajektorien in der Abbremsoptik für einen  $\text{CH}_4^+$  Strahl mit einer Anfangsdivergenz von  $45^\circ$  und einer Energie von 200 eV an der Probe dargestellt. Der Strahlfleck auf der Probe ist klein, aber einige Teilstrahlen treffen auf Elektroden in der Abbremsoptik und erreichen nicht die Probe.

**Vergleich mit der realen Ionenkanone** Durch die Simulation lassen sich Werte bestimmen, bei denen der Ionenstrahl die Ionenoptik gut passieren kann. Um die in der Simulation bestimmten Werte direkt im Experiment

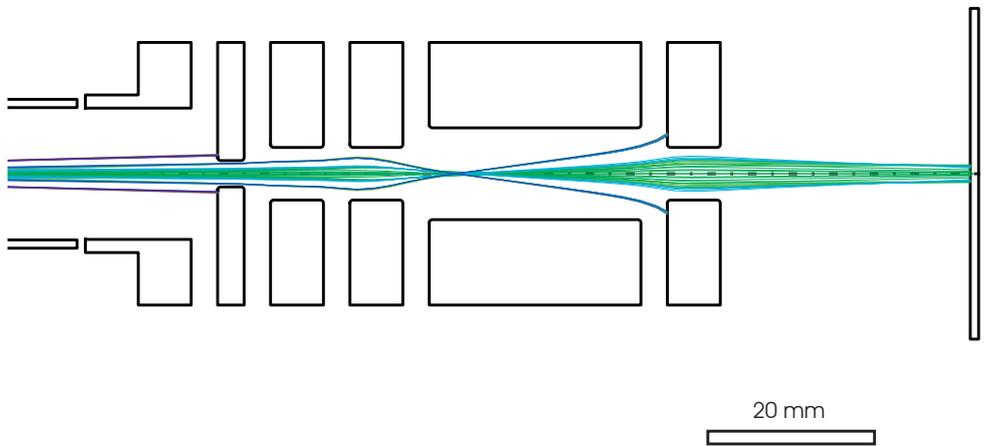


Abbildung 2.22: Simulierte Teilchenstrahlen in der Abbremsoptik für einen  $\text{CH}_4^+$  Ionenstrahl der an der Ionenquelle mit einer Divergenz von  $45^\circ$  startet.

anzuwenden, enthält die Simulation zu viele Vereinfachungen, insbesondere bei der Simulation des Geschwindigkeitsfilters.

Die Simulation nimmt eine perfekte Radialsymmetrie an, die im Experiment nicht gegeben ist. Einige geometrische Größen sind nur ungenau bekannt, so dass die simulierte Geometrie nicht überall exakt den experimentellen Gegebenheiten entspricht. Die Ablenkung der verschiedenen Ionen im Wienfilter lässt sich in der Simulation wegen der Annahme der Radialsymmetrie nicht behandeln. Das bedeutet, dass einige freie Parameter der Ionenoptik nicht durch die Simulation bestimmt werden können. Durch Variieren dieser Parameter an der realen Apparatur kann der Ionenstrom auf die Probe wesentlich erhöht werden. Die Korrektorelektroden im Wienfilter dämpfen die anisotrope Wirkung des Wienfilters. Genau wie das Wienfilter selbst sind sie nicht radialsymmetrisch und lassen sich dadurch nicht modellieren, so dass die optimalen Einstellungen an der realen Apparatur gefunden werden müssen. Die Ablenk Kondensatoren vor und nach dem Geschwindigkeitsfilter dienen dazu, Winkelfehler in der Optik zu korrigieren und den Ionenstrahl zentral durch die Abbremsoptik zu leiten. Auch diese Ablenkungen sind nicht radialsymmetrisch. Die realen Positionsungenauigkeiten in der Ionenoptik sind überdies nicht bekannt, so dass sie nicht in die Simulation eingehen können.

**Praktische Anwendung** Auf Basis der durch die Simulation gefundenen Elektroden Spannungen ergibt sich in der Realität auf der Probe ein schlecht fokussierter Strahlfleck und ein niedriger Ionenstrom. Dieser dient als Ausgangspunkt für eine manuelle Optimierung der durch die Simulation nicht

bestimmbaren Parameter. Die wichtigsten sind dabei die Spannungen an den Korrektorelektroden im Wienfilter, Änderungen können hier den Strahlstrom um bis zu einem Faktor zehn erhöhen.

Die aus der Simulation gewonnenen Werte stellen eine wertvolle Hilfe dar, wenn ein neuer Strahl eingestellt wird. Solange kein Ionenstrahl an der Probe ankommt, ist die Optimierung des Stromes schwierig. Wenn man die aus der Simulation bekannten Werte einstellt, erhält man einen messbaren Strom auf die Probe, so dass man von hier aus die einzelnen Parameter der Optik weiter optimieren kann. Diese Methode ist wesentlich schneller als von zufälligen Anfangsbedingungen zu starten.

## 2.5 Optimierung der Filamentquelle

Die Ionenquelle muss den gesamten Ionenstrom liefern und liefert damit einen weiteren Ansatzpunkt für einen größeren Ionenstrom. Gleichzeitig ist sie das kurzlebigste Teil in der Ionenkanone und begrenzt damit die maximal erreichbare Expositionszeit. Während mit Edelgasen wochenlangem ununterbrochenem Betrieb der Ionenquelle möglich ist, hält die Quelle beim Betrieb mit Kohlenwasserstoffen nicht länger als eine Woche, in der Regel ist nach zwei bis drei Tagen eine Wartung erforderlich. Zunächst ist also eine längere Betriebsdauer der Ionenquelle wichtig.

Der erste Schritt auf dem Weg zu einer zuverlässigeren Ionenquelle ist, die Ursachen für die Ausfälle zu finden. Danach müssen die zur Verfügung stehenden Parameter evaluiert werden, um für jeden Parameter die optimale Einstellung zu finden.

### 2.5.1 Ausfallbilder

Bei der Benutzung der Ionenquelle traten drei verschiedene Ausfallbilder auf. Vor weiteren Optimierungen beim Betrieb mit Methan waren Filamentschäden die häufigste Ausfallursache. Dabei gab es zwei Ausprägungen. Einerseits kann das Filament reißen bzw. schmelzen, wenn es an einer Stelle zu heiß wird. Andererseits kann sich das Filament verbiegen, so dass sich die Windungen berühren. Durch den entstehenden Kurzschluss zwischen den Windungen wird die aktive Oberfläche des Filaments reduziert und dem Quellenplasma stehen weniger Elektronen zur Verfügung.

Die Anode wird durch das Filament und durch den durch sie gehenden Plasmastrom geheizt, ist aber schlecht gekühlt, so dass sie sehr heiß wird. Speziell wenn das Filament sehr weit vorne, d.h. nahe an der Anode sitzt, kann sich

die Anode verbiegen. Dadurch ändert sich die Potentialverteilung in der Extraktionszone, so dass der Ionenstrahl nicht mehr fokussiert werden kann. Beim Betrieb der Ionenquelle mit Methan als Quellgas scheiden sich aus dem Quellenplasma amorphe Kohlenwasserstoffschichten ab. Durch die hohe Temperatur in der Ionenquelle sind diese Schichten graphitartig und leitfähig. Nach einigen Betriebsstunden bedecken die Schichten die gesamte Innenseite der Ionenquelle und können die Anode mit dem Filament kurzschließen, so dass das Quellplasma erlischt.

### 2.5.2 Filamentstrom und Anodenspannung

Die Parameter Filamentstrom und Anodenspannung müssen nach jedem Herunterfahren der Ionenquelle neu eingestellt und bei jedem Einschalten wieder für maximalen Ionenstrom optimiert werden. Die optimalen Parameter driften mit der Zeit durch Veränderungen in der Quelle, so dass nach einigen Betriebsstunden die Quelle wieder neu optimiert werden muss.

Den Angaben der Bedienungsanleitung ist zu entnehmen, dass die Filamente bei Strömen bis 20 A betrieben werden können. Allerdings ist die Lebensdauer des Filaments bei hohen Strömen stark reduziert, bei 20 A Filamentstrom hält das Filament nur einige Stunden.

Die Anodenspannung sollte nach Erfahrungen beim Betrieb der Ionenquelle mit Edelgasen und Wasserstoff möglichst unter 50 V betragen [110].

Bei höherer Spannung lässt sich weniger Strom aus der Ionenquelle extrahieren. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Ionen durch die angelegte Spannung vor der Anode gebremst werden, so dass weniger Ionen durch das Loch in der Anode fliegen.

Folglich versucht man immer, die Anodenspannung so klein wie möglich zu halten, so dass das Quellenplasma gerade noch aufrecht erhalten werden kann. Die nötige Spannung hängt von Gaszusammensetzung und Druck sowie von der Betriebszeit seit dem Einbau ab. Bei Verwendung von Methan als Arbeitsgas kann man bei 50 V Anodenspannung in der Regel noch kein Quellenplasma zünden. Sobald man aber das Plasma bei höheren Spannungen (bis zu 200 V) gezündet hat, reichen auch geringere Spannungen, um es am Brennen zu halten. Wenn allerdings das Plasma bei niedriger Spannung erlischt, zündet es auch nicht mehr selbstständig. Das Plasma kann erlöschen, wenn die Betriebsparameter (Filamentstrom, Anodenspannung, Gasdruck) schwanken oder sich in der Quelle Veränderungen (Beschichtung der Plasmakammer, Erosion des Filaments) ergeben. Je höher die Brennspannung ist, um so resistenter ist das Plasma gegen derartige Störungen. Daher sollte die Brennspannung etwas höher als minimal nötig eingestellt werden, damit das Plasma bei kleinen Störungen nicht erlischt.

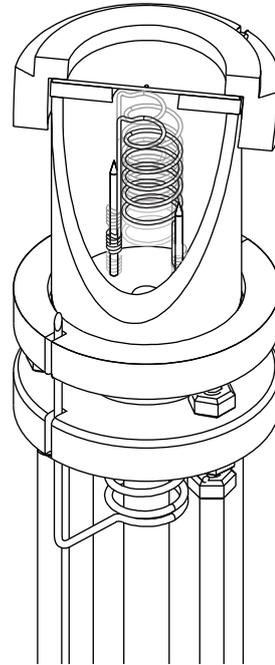


Abbildung 2.23: Illustration verschiedener Einbaupositionen für das Filament

Als Ausgangspunkt für eine Optimierung dieser Werte wird das Filament mit etwa 15 A betrieben und die Anodenspannung so weit erhöht, dass das Plasma zündet. Nach dem Zünden des Plasmas wird die Anodenspannung auf etwa 70 V reduziert. Anschließend wird die gesamte Ionenkanone auf maximalen Probenstrom optimiert, dabei werden auch Filamentstrom und Anodenspannung geringfügig verändert.

### 2.5.3 Filamentposition

Das Filament wird beim Einbau auf zwei 1 mm starke Wolframdrähte gesteckt. Da sich das Filament im heißen Zustand unter dem eigenen Gewicht verformt ist auch die Einbaurotation um die Strahlachse relevant. Die Ionenquelle ist auf einem CF-40 Flansch aufgebaut und kann in 6 verschiedenen Ausrichtungen eingebaut werden. Es konnte kein Einfluss der Rotation auf die nutzbare Betriebsdauer oder den erreichbaren Ionenstrom festgestellt werden.

Wie in Abb. 2.23 dargestellt, kann das Filament dabei in der Ionenquelle um

etwa 8 mm verschoben werden. Die Filamentposition entlang der Strahlachse hat einen wesentlichen Einfluss sowohl auf den Ionenstrom wie auf die maximale Betriebsdauer der Ionenquelle. Beide Extrempositionen des Filaments (dicht vor der Anode oder ganz hinten) wurden geprüft. In der hintersten Position, wenn die Kontakte des Filaments am Glas anliegen, wird das Glas sehr heiß und springt in der Nähe der Nahtstelle. Die Ionenquelle bleibt in diesem Fall zwar funktionsfähig, aber die Glasteile können nicht wiederverwendet werden.

Wenn die Spitze des Filaments sehr nah (2 mm) vor der Anode sitzt, lassen sich sehr hohe Ionenströme erreichen, allerdings erhitzt das Filament die Anode so stark, dass diese sich sehr stark verbiegt, so dass bereits nach einem Tag Betriebszeit kein fokussierter Strahl mehr extrahiert werden kann.

Da beide Extrempositionen für Dauerbetrieb nicht geeignet sind, muss eine Position dazwischen gefunden werden. Solange das Filament weit genug von den Extrempositionen entfernt ist, reagieren weder der erreichbare Ionenstrom noch die Lebensdauer der Ionenquelle auf kleine Veränderungen der Filamentposition. Daher wurde eine feste Position, 4 mm vor der hintersten Position, festgelegt.

#### 2.5.4 Gasmischung

Die ersten Versuche zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffionen wurden mit reinem Methan als Quellgas durchgeführt. Allerdings werden hier sehr schnell Schichten abgeschieden, die zum Ausfall der Quelle führen. Durch geschickte Auswahl des Quellgases muss nun der Schichtaufbau vermieden oder zumindest signifikant verlangsamt werden. Dies kann praktisch entweder dadurch geschehen, dass wirklich keine Schicht aufwächst oder dadurch, dass eine aufgewachsene Schicht möglichst sofort wieder entfernt wird. Da die aus dem Quellenplasma extrahierten Spezies ja nicht nur durch die Extraktionsblende kommen, sondern sämtliche Wände der Ionenquelle treffen, können sie dort genau wie auf der Probe Schichten bilden, so dass sich der Schichtaufbau nicht völlig vermeiden lässt. Folglich muss man versuchen, die gewachsenen Schichten direkt wieder zu entfernen. Der effizienteste Weg, Kohlenstoffschichten zu entfernen wäre es, ein Sauerstoffplasma in der Ionenquelle bei möglichst hoher Temperatur zu zünden [98, 111]. In einer Sauerstoffatmosphäre würden jedoch nicht nur die Kohlenstoffschichten entfernt sondern auch das Wolframfilament zu Wolfram(VI)-oxid oxidiert, das bei den Temperaturen in der Quelle flüchtig ist. Daher kommt diese Methode für die Reinigung nicht in Frage. Atomarer Wasserstoff, wie er an heißen Wolframfilamenten entsteht, kann Kohlenstoff ebenfalls effizient erodieren [28, 112]. Der Prozess wird durch gleichzeitigen Beschuss mit energetischen Teilchen wesentlich verstärkt [113].

Diesen Effekt kann man sich zu nutze machen, indem man dem Methan Wasserstoff zusetzt und so versucht, die abgeschiedenen Schichten direkt wieder zu entfernen. Die Menge an erodiertem Material ist allerdings relativ gering, nur mit einer Wahrscheinlichkeit etwa 1 % wird durch ein Wasserstoffatom ein Kohlenstoffatom entfernt [114–116]. Daher muss der Anteil an Wasserstoff an der verwendeten Gasmischung relativ hoch sein, damit der Schichtaufbau ausreichend gebremst wird.

**Vorversuche** Zunächst wurde untersucht, welcher Anteil des in die Quelle eingelassenen Methans sich an der Wand niederschlägt. Mit dem Massenspektrometer in der Hauptkammer wird dazu die Zusammensetzung des Hintergrundgases untersucht. Da Methanmoleküle, die sich in der Ionenquelle an der Wand niederschlagen, nicht im Restgas enthalten sind, lässt sich der Methanumsatz in der Quelle bei verschiedenen Quellenparametern bestimmen. Das Massenspektrometer registriert nur ionisierte Teilchen, die durch Elektronenstoßionisation beim Eintritt in das Massenspektrometer erzeugt werden. Dabei können Moleküle zerbrechen, so dass sie zu mehreren Massen beitragen. Die Ionisationswahrscheinlichkeit und die Empfindlichkeit des Massenspektrometers hängen dabei von den gemessenen Spezies ab. Um die absolute Zusammensetzung eines Gases zu bestimmen ist daher eine Absolutkalibrierung erforderlich, die mit großem Aufwand verbunden ist [117]. Da hier nur die Änderung von Signalen bei gleicher Masse verglichen wird, ist eine Absolutkalibrierung nicht notwendig. Dadurch kann man aber nur die Änderung der Konzentration einer gewissen Ionenspezies betrachten, nicht aber die Zusammensetzung des Restgases quantifizieren.

Zunächst wird das Massenspektrum einer Gasmischung bei ausgeschalteter Ionenquelle<sup>‡</sup> bestimmt. Hier ist davon auszugehen, dass kein Methan an der Wand deponiert wird, der Methanumsatz also 0 ist. Alle anderen Messungen müssen zur Bestimmung des Umsatzes auf die Messung bei ausgeschalteter Ionenquelle bezogen werden. Dazu wurden zunächst bei ausgeschalteter Ionenquelle und kaltem Filament definierte Flüsse verschiedener Gasmischungen durch die Ionenkanone in die Hauptkammer geleitet. Ein solches Spektrum ist in Abb. 2.24 als blaue Linie dargestellt. Einige der Maxima lassen sich eindeutig einem bestimmten Gas zuordnen, diese sind im Spektrum mit eingetragen. Bei der Aufnahme dieses Spektrums wurde die Ionenquelle mit einem Gemisch aus Wasserstoff, Argon und Methan betrieben. Vom Wasserstoff sind in diesem Spektrum zwei Ionensorten zu erkennen,  $H^+$  und  $H_2^+$  bei den Massen 1 und 2. Argon kommt in Form der Ionen  $Ar^+$  und  $Ar^{2+}$

---

<sup>‡</sup>Die Ionenquelle der Ionenkanone ist ausgeschaltet, der Ionisator des Massenspektrometers ist bei allen Messungen in Betrieb.

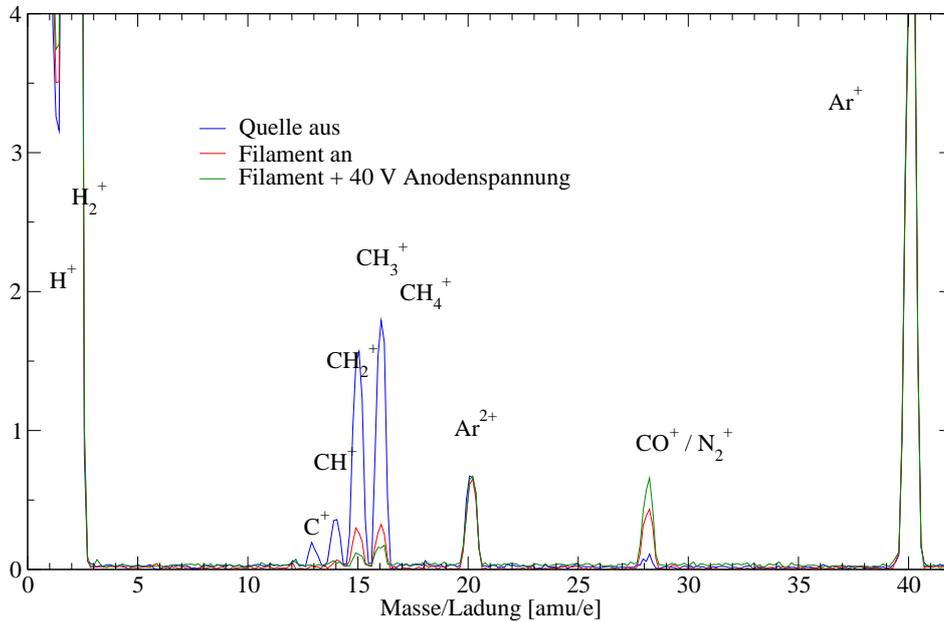


Abbildung 2.24: Massenspektren einer Gas Mischung von 0,4 sccm  $\text{H}_2$ , 0,2 sccm Ar und 0,05 sccm  $\text{CH}_4$  mit ausgeschalteter Quelle, heißem Filament und brennendem Quellenplasma. Die Signale für  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  und  $\text{Ar}^+$  gehen über den Messbereich des Massenspektrometers hinaus.

im Spektrum vor. Da das Massenspektrometer nur das Verhältnis von Masse und Ladung eines Teilchens unterscheiden kann, erscheint das  $\text{Ar}^{2+}$ -Ion bei Masse 20, während das einfach geladene  $\text{Ar}^+$ -Ion bei seiner wahren Masse 40 auftaucht. Durch den großen Anteil an Wasserstoff und Argon im Gasgemisch gehen die Signale bei den Massen 1, 2 und 40 über den Messbereich des Massenspektrometers hinaus. Die fünf Maxima bei den Massen 12 bis 16 sind dabei charakteristisch für das Massenspektrum von Methan. Die entsprechenden Ionen sind  $\text{C}^+$  bis  $\text{CH}_4^+$ . Ein weiteres Maximum zeigt sich bei Masse 28, dieses lässt sich jedoch nicht eindeutig zuordnen. Mögliche Kandidaten sind Stickstoff ( $\text{N}_2^+$ ) und Kohlenmonoxid ( $\text{CO}^+$ ). Dass das Signal  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  zuzuordnen ist, ist unwahrscheinlich, denn sonst müssten Bruchstückionen mit den Massen 24 bis 27 ebenfalls im Spektrum zu sehen sein. Stickstoff würde auf ein Leck hindeuten, dann wäre allerdings auch Sauerstoff (Masse 32) im Spektrum vorhanden. Daher ist Kohlenmonoxid, das im Filament des Massenspektrometers entsteht, am wahrscheinlichsten dem Maximum bei 28 amu/e zuzuordnen.

Das gemessene Massenspektrum ändert sich deutlich, wenn das Filament in der Ionenquelle aufgeheizt wird. In Abb. 2.24 ist das veränderte Spektrum in rot dargestellt. Die dem Methan zugeordneten Maxima reduzieren sich hierbei auf etwa 20 % ihres ursprünglichen Wertes, das bedeutet, dass 80 % des Methans umgesetzt wurden. Da keine weiteren Kohlenwasserstoffspezies im Spektrum zu erkennen sind, muss angenommen werden, dass das umgesetzte Methan an den Wänden der Anlage abgeschieden wird. Das Signal bei Masse 28 steigt an, was auf das Ausgasen von Kohlenmonoxid aus dem Filament zurückzuführen ist.

Wenn zusätzlich das Quellenplasma gezündet wird, reduziert sich der Anteil des Methans im Restgas weiter, in Abb. 2.24 in grün dargestellt. Etwa 90 % des eingeleiteten Methans werden umgesetzt. Dieser Anteil hängt nur geringfügig vom Methananteil im Gasgemisch ab. Ein großer Teil des Methans wird also bereits durch das Aufheizen des Filaments umgesetzt, das Zünden des Quellplasmas reduziert den Methananteil im Restgas nochmal um die Hälfte. Der gewünschte Erosionseffekt ist also nur sehr schwach ausgeprägt und die geringere Schichtbildung wird in erster Linie durch die starke Verdünnung des Methans verursacht.

**Bestimmung des optimalen Gasgemisches** Bei der Bestimmung des optimalen Gasgemisches wurde von reinem Wasserstoff ausgegangen und diesem eine sehr geringe Menge Methan beigemischt. Ein geringfügiger Zusatz an Argon erleichtert das Zünden des Quellenplasmas, da der Wirkungsquerschnitt für die Elektronenstoßionisation wesentlich größer ist als bei Wasserstoff, so dass dem Plasma mehr Elektronen zur Verfügung stehen [118, 119]. Da ein großer Teil des Kohlenstoffs als Schicht abgelagert wird, muss der Methananteil so klein wie möglich gehalten werden. Gleichzeitig muss der Methanfluss aber so groß sein, dass er vom Flussregler stabil gehalten werden kann, d.h. 2 % vom Maximalwert des Flussreglers, in diesem Fall 0,01 sccm, können nicht unterschritten werden. Praktisch regelt der Flussregler Flüsse unter 0,02 sccm nicht mehr zuverlässig. Außerdem muss natürlich der Ionenstrom von 5 nA für die gewünschten Ionensorten erreicht werden. Gleichzeitig muss der Gasdruck so hoch sein, dass das Plasma stabil brennen kann.

Die empirisch bestimmte, optimale Gasmischung besteht zu 85% aus Wasserstoff, 4% Argon und 11% Methan. Mit dieser Gasmischung ist etwa eine Woche ununterbrochener Ionenquellenbetrieb möglich.

Der gesamte Gasfluss liegt bei 0,47 sccm, aufgeteilt in 0,4 sccm Wasserstoff, 0,02 sccm Argon und 0,05 sccm Methan. Das entspricht  $2,2 \cdot 10^{16}$  Methanmolekülen pro Sekunde, die in die Quelle fließen.

Obwohl nur noch sehr wenig Kohlenstoff in die Ionenquelle eingebracht wird,

bilden sich nach hinreichend langer Betriebsdauer dicke Schichten auf den Wänden der Quelle. Bei noch geringerem Methanfluss lässt sich jedoch der erforderliche Ionenstrom auf der Probe nicht mehr aufrechterhalten.

Diese Gasmischung ist dennoch gut geeignet, um einen Ionenstrahl mit ausreichendem Strom über mehrere Tage aufrecht zu erhalten. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Massenauflösung des Wienfilters nicht ausreicht, um die verschiedenen Kohlenwasserstoffionenspezies sauber zu trennen. Die drei Wasserstoffionen  $H^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  lassen sich problemlos trennen, da die relativen Abstände der drei Ionen sehr groß sind. Bei den  $CH_x^+$  Kohlenwasserstoffionen sind die relativen Unterschiede wesentlich kleiner, so dass sich  $CH_3^+$ ,  $CH_4^+$  und  $CH_5^+$  nicht mehr sauber trennen lassen. Um dieses Problem zu umgehen, verwendet man das Wasserstoffisotop Deuterium ( $^2H$  bzw. D) statt des üblichen Protiums ( $^1H$ ). Der Massenunterschied zwischen zwei deuterierten Kohlenwasserstoffionen ist damit nicht mehr 1 amu sondern 2 amu, so dass die Massenauflösung des Wienfilters ausreicht, um die verschiedenen Ionen zu trennen. Um diese deuterierten Kohlenwasserstoffionen zu erzeugen, werden die Arbeitsgase gegen die entsprechenden deuterierten Varianten ausgetauscht.

Der Wasserstoff kann nicht, wie ursprünglich bezweckt, die Schichtbildung in der Ionenquelle verhindern, dennoch kann die Ionenquelle mit dem beschriebenen Gasgemisch deutlich länger betrieben werden als mit reinem Methan. Durch die starke Verdünnung wird weniger Kohlenstoff in die Quelle eingebracht, so dass weniger für die Schichtbildung zur Verfügung steht. Der Gasdruck reicht durch den hohen Anteil an Wasserstoff dennoch aus, um ein stabil brennendes Plasma zu zünden, das eine akzeptable Menge an Kohlenwasserstoffionen liefern kann.

### 2.5.5 Optimierung der Wartungsvorgänge

Nach spätestens einer Woche ununterbrochenen Betriebes, was etwa der Exposition von drei Proben entspricht, ist eine Wartung der Ionenquelle erforderlich. Dabei muss das Filament ausgetauscht und der Innenraum der Quelle von Kohlenstoffschichten befreit werden. Meistens muss auch die Anode ausgewechselt werden. Die Zerlegung und Reinigung der Quelle dauert je nach Dicke der Schichten zwischen zwei und vier Stunden. Während dieser Zeit ist die Ionenkanone belüftet. Anschließend wird die Ionenquelle wieder eingebaut und die Ionenkanone abgepumpt. Bis der erforderliche Basisdruck von  $< 10^{-5}$  Pa erreicht ist, muss etwa zwölf Stunden gepumpt werden.

Um den Prozess zu verkürzen, wurde eine zweite Ionenquelle gefertigt, so dass die beiden Quellen im Wechsel betrieben werden konnten. Das Auswechseln der Quelle dauert nur etwa 10 Minuten, so dass sehr schnell mit dem Ab-

pumpen der Ionenkanone begonnen werden kann. Dadurch ist die Kanone weniger lang belüftet und die Pumpzeit wird kürzer.

Zusätzlich wurde eine Steckverbindung in die Zuleitungen der Ionenquellen eingebaut, so dass man nicht mehr bei jedem Wechseln die Schraubverbindungen direkt an den Durchführungen lösen muss. Auf diese Weise kann das Risiko, beim Wechsel eine der Keramikdurchführungen zu beschädigen, minimiert werden. Beide Ionenquellen sind identisch aufgebaut, auch im Betrieb konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Restsauerstoff in der Kammer greift das heiße Filament an, deshalb ist es wichtig, dass möglichst wenig Sauerstoff und Wasser in der Ionenquelle sind, wenn das Filament aufgeheizt wird. Die Ionenquelle selbst kann aber nur durch die Gasleitung und das Extraktionsloch gepumpt werden. Dadurch ist der Leitwert zur Ionenquelle sehr schlecht und das Abpumpen dauert entsprechend lange [120]. Selbst bei sehr langem Pumpen lässt sich das adsorbierte Wasser aus der Quelle nicht entfernen. Um den Pumpvorgang zu beschleunigen und gleichzeitig das Filament vor aggressiven Adsorbaten zu schützen, wurde der folgende Pumpprozess benutzt: Zunächst wird die Ionenkanone bis auf einen Druck von etwa  $10^{-3}$  Pa abgepumpt. Dann wird ein Wasserstofffluss von 0,1 sccm durch die Quelle geleitet. Langsames Aufheizen des Filaments mit einem Strom von bis zu 2 A für einige Stunden lässt einen großen Teil der Adsorbate desorbieren. Bei diesem Strom ist das Filament noch nicht rotglühend. Danach wird das Filament langsam bis zu einem Strom von etwa 10 A aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Anschließend wird das Filament auf Betriebstemperatur gebracht, der Wasserstofffluss auf 0,4 sccm erhöht und 0,05 sccm Argon zusätzlich eingelassen. Durch Erhöhen der Anodenspannung auf etwa 100 V kann ein Plasma in der Quelle gezündet werden, das die Oberfläche des Filaments reinigt, so dass später im Betrieb mit Kohlenwasserstoffen eine niedrigere Anodenspannung ausreicht. Nach etwa einer halben Stunde Reinigungsplasma ist die Ionenquelle wieder einsatzbereit. Auf diese Weise kann der gesamte Wartungszyklus an einem Tag durchgeführt werden.

### 2.5.6 Zusätzliche Maßnahmen

Jedes Aufheizen und Abkühlen belastet das Filament. Daher wurde das Filament nur einmal aufgeheizt und dann auch bei Probenwechseln auf hoher Temperatur gehalten.

Während jedem Probenwechsel wurde das Arbeitsgas durch eine Mischung aus 0,4 sccm Wasserstoff und 0,05 sccm Argon ersetzt und die Quelle ohne angelegte Extraktionsspannung weiterbetrieben. Auf diese Weise kann ein Teil der Schichten, die sich während dem Methanbetrieb in der Quelle ablagern,

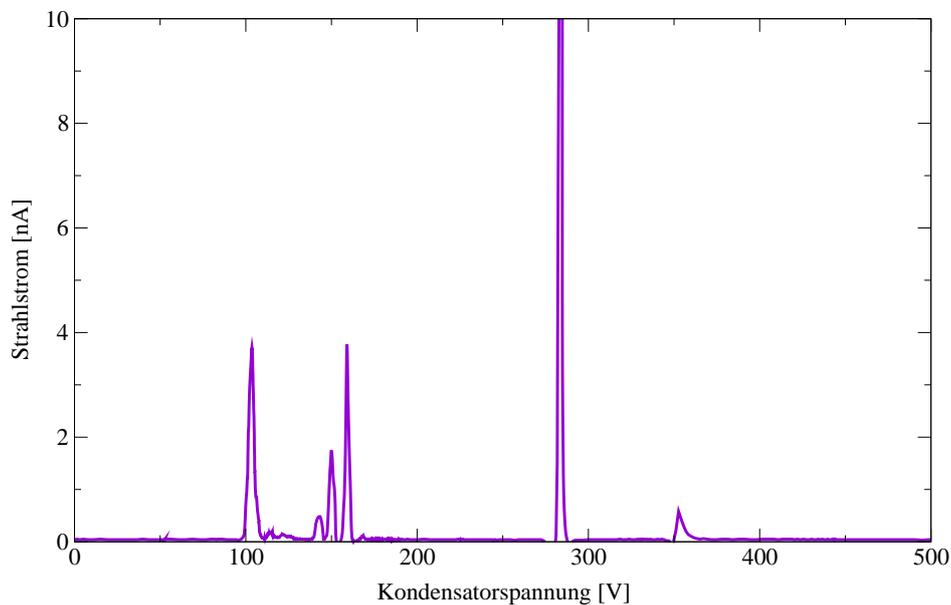


Abbildung 2.25: Strahlstrom bei Variation der Kondensatorspannung im Wienfilter, die Quelle wurde mit 0,4 sccm Deuterium, 0,05 sccm  $\text{CD}_4$  und 0,02 sccm Argon mit 15,5 A Filamentstrom und 50 V Anodenspannung betrieben

wieder erodiert werden.

## 2.6 Optimierungen während des Betriebes

Im Interesse der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird während des Versuches nichts an der Ionenkanone verändert, sobald der Ionenstrom zu gering wird, muss das Experiment abgebrochen werden. Vor dem Experiment muss jedoch der Ionenstrahl so eingestellt werden, dass eine möglichst hohe Stromdichte erreicht wird.

### 2.6.1 Massenkalisierung des Geschwindigkeitsfilters

Das Geschwindigkeitsfilter wird in der hier verwendeten Anordnung als Massenfilter benutzt. Solange nur Wasserstoff und Argon als Ionen verwendet werden, ist eine genaue Kalibrierung des Filters nicht erforderlich. Die Einstellungen des Filters, bei denen eines der drei Wasserstoffionen oder Argon

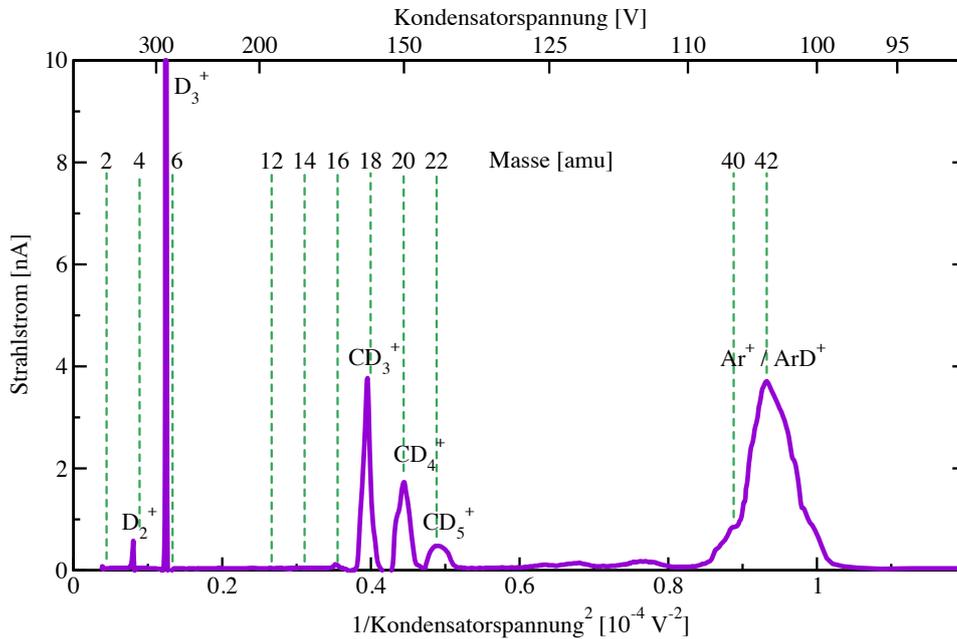


Abbildung 2.26: Strahlstrom, dargestellt als Funktion der inversen Kondensatorspannung zum Quadrat im Wienfilter. Einige Ionensorten sind im Spektrum markiert. Parameter wie in Abb. 2.25

ausgewählt werden, liegen sehr weit voneinander entfernt. Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffionen kommen viele verschiedene Ionenspezies im Strahl vor, deren Massen sich nur geringfügig unterscheiden. Es gibt also viele „falsche“ Einstellungen, die nahe bei der „richtigen“ Einstellung liegen und dennoch einen relativ hohen Ionenstrom liefern.

**Theorie** Die im Geschwindigkeitsfilter ausgewählte Masse berechnet sich als

$$M = \frac{2TB^2}{E^2} \quad (2.1)$$

mit der kinetischen Teilchenenergie  $T$ , der magnetischen Flussdichte  $B$  und der elektrischen Feldstärke  $E$ . Die elektrische Feldstärke ist proportional zur angelegten Spannung  $U$  mit der Proportionalitätskonstante  $\alpha$ . Damit reduziert sich die Massenkalibrierung (2.1) bei konstantem Spulenstrom und konstanter Teilchenenergie auf die Bestimmung einer einzigen Konstanten  $C$ :

$$M = \frac{2TB^2}{\alpha^2} \frac{1}{U^2} = C \frac{1}{U^2} \quad (2.2)$$

**Kalibrierung** Wenn man die Kondensatorspannung variiert, ergibt sich ein Bild wie in Abb. 2.25 dargestellt. Der Strom auf den Gegenfeldanalysator ist hier gegen die Kondensatorspannung im Geschwindigkeitsfilter aufgetragen. Die Maxima dieser Kurve gehören jeweils zu einer Spezies im Ionenstrahl. Man kann nun (2.2) nutzen und den Strahlstrom über  $1/U^2$  auftragen (Abb. 2.26). Auf diese Weise ist die  $x$ -Achse proportional zur Ionenmasse und es wird leichter, einzelne Spezies zu identifizieren. Anhand dieser Daten kann nun der Kalibrierfaktor  $C$  bestimmt werden. Der Wert wird so gewählt, dass möglichst viele der gemessenen Maxima mit den berechneten Positionen von Ionen zusammenfallen, die im Strahl erwartet werden. Die in Abb. 2.26 eingezeichneten senkrechten Linien zeigen die Positionen von verschiedenen Ionenmassen für  $C = 45 \cdot 10^4 \text{ amuV}^{-2}$ . Die berechneten Positionen stimmen für drei Kohlenwasserstoffionen sowie für Argon und Argonwasserstoff gut mit den Positionen von Strommaxima überein, für die drei Wasserstoffionen ist die Übereinstimmung weniger gut. Da die Wasserstoffionen hier nicht benötigt werden, sind diese Abweichungen für die Massenkalisierung nicht relevant.

Andere Einstellungen der Ionenquelle wie zum Beispiel die Strahlenergie im Filter oder die Ablenkung nach dem Filter können die Kalibrierung des Wienfilters beeinflussen. Um zu vermeiden, dass durch eine schlechte Kalibrierung eine andere Ionensorte als vorgesehen verwendet wird, wurde die Kalibrierung vor jeder Probenexposition neu durchgeführt. Dabei ergaben sich Kalibrierfaktoren zwischen  $4 \times 10^5 \text{ amuV}^{-2}$  und  $5 \times 10^5 \text{ amuV}^{-2}$ .

## 2.6.2 Strahloptimierung

Mit den Standardeinstellungen aus der Optiksimulation (siehe 2.4.2) ergibt sich normalerweise ein schlecht fokussierter Ionenstrahl mit niedrigem Gesamtstrom. Von hier aus werden die Parameter der Ionenkanone optimiert, um einen möglichst hohen Ionenstrom und eine möglichst hohe Stromdichte zu erreichen. Diese Parameter sind im Einzelnen:

- Fokussierung an der Einzellinse
- Vertikale Ablenkung vor dem Wienfilter
- Sieben Korrektorelektroden im Wienfilter und das mittlere Potential dieser Elektroden
- Ablenkung horizontal und vertikal vor der Abbremsoptik
- Verhältnis von erstem und zweitem Abbremschritt

- Fokuslinse in der Abbremsoptik

Für die Optimierung wird der Gegenfeldanalysator auf dem Probenhalter in den Strahlengang gebracht und der Gesamtstrom durch das Eintrittsloch des Gegenfeldanalysators gemessen. Die genaue Position des Gegenfeldanalysators muss dabei mit optimiert werden, da die Ablenkplatten vor der Abbremsoptik nicht geeignet sind, um die Richtung des abgebremsten Strahls zu korrigieren.

Die Optimierung muss von Hand durchgeführt werden, daher wird für die Strommessung ein Messgerät mit analoger Anzeige (Keithley 602 Digital Electrometer) benutzt, auf dem sich Änderungen des Ionenstromes leichter erkennen lassen. Nacheinander werden alle Parameter der Ionenkanone einzeln optimiert, bis durch Verändern eines einzelnen Parameters keine Erhöhung des Ionenstromes mehr möglich ist. Manche Parameter sind dabei stark korreliert, d.h. das Ändern eines Parameters ermöglicht weitere Verbesserungen durch Ändern eines anderen Parameters. Dieses Verhalten war bei den Korrekturoelektroden im Wienfilter besonders stark ausgeprägt.

## 2.7 Versuchsdurchführung

Die Experimente zur Bestimmung des Haftkoeffizienten laufen in 4 Schritten ab.

1. Ein Siliziumwafer wird mit einer harten a-C:H Schicht vorbeschichtet und in  $28 \times 28 \text{ mm}^2$  Proben geschnitten.
2. Die genaue Schichtdicke auf diesen Proben wird mittels Ellipsometrie bestimmt. Dabei wird die lokale Schichtdicke zweidimensional auf der ganzen Probe bestimmt.
3. Die vermessenen Proben werden in MAJESTIX eingeschleust und dem Ionenstrahl exponiert.
4. Die exponierten Proben werden ausgeschleust und die geänderte Schichtdicke wird mittels Ellipsometrie vermessen.

### 2.7.1 Vorbeschichtung der Proben

Als Substrat für die Proben wird ein handelsüblicher Siliziumwafer mit einer Dicke von  $400 \mu\text{m}$  verwendet. Diese Proben wurden verwendet, weil sie günstig in sehr gut polierter Form zu bekommen sind. Weiterhin kann die Dicke

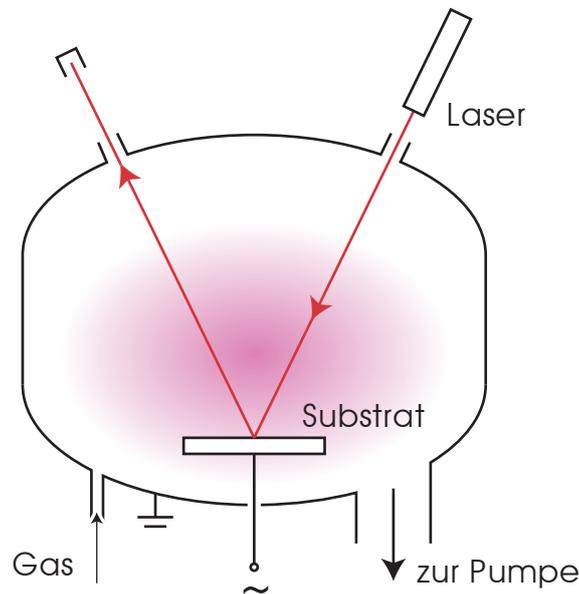


Abbildung 2.27: Aufbau der Beschichtungsanlage, in der die Proben vorbe-schichtet wurden

von Schichten durch Ellipsometrie gut bestimmt werden, da die optischen Eigenschaften des Materials gut bekannt sind. Es wurde bordotiertes Silizium mit einem Oberflächenwiderstand zwischen  $1 \Omega\text{cm}$  und  $30 \Omega\text{cm}$  verwendet, dies entspricht einer Dotierkonzentration von etwa  $10^{14} \text{ cm}^{-3} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Für die Ellipsometrie ist eine Dotierung in dieser Größenordnung vernachlässigbar [121].

Auf dem Substrat soll eine 70 nm dicke, harte a-C:H Schicht abgeschieden werden. Bei dieser Schichtdicke reagiert die Ellipsometrie, die zur Charakterisierung verwendet wird, besonders empfindlich auf Schichtdickenänderungen. Der Aufbau der Beschichtungsanlage ist in Abb. 2.27 dargestellt. Dort kann ein kapazitives Hochfrequenzplasma über dem Substrat gezündet werden, mit dem Schichten abgeschieden und die Oberfläche gereinigt werden kann. Die Hochfrequenz wird an den Probenteller angelegt, die Kammerwand dient als geerdete Gegenelektrode. Durch die unterschiedlichen Oberflächen der beiden Elektroden, bildet sich eine als Probenvorspannung bezeichnete Gleichspannung zwischen dem Plasma und der kleineren Elektrode (dem Probenteller), die die Plasmaionen auf die Probe beschleunigt [122, 123]. Diese Spannung wird durch die Plasmaparameter bestimmt.

Zunächst wird die natürliche Oxidschicht durch Zerstäubung in einer kapazitiven Argonladung (2 Pa bei 10 W Hochfrequenzleistung, 100 V Vor-

spannung) entfernt, damit die Kohlenwasserstoffschicht gut auf dem Silizium haftet. Anschließend wird die gewünschte a-C:H Schicht aus einem kapazitiven Methanplasma bei einem Druck von 2 Pa und einer Leistung von 30 W abgeschieden. Die Eigenschaften der wachsenden Schicht werden wesentlich durch die Probenvorspannung bestimmt. Bei der Beschichtung wurde mit einer Vorspannung von 300 V gearbeitet, so dass harte a-C:H Schichten mit einem Wasserstoffanteil von etwa einem Drittel abgeschieden werden. Durch in-situ Interferometrie wird die Schichtdicke während der Schichtabscheidung überwacht. Die gewünschte Schichtdicke von 70 nm ist bei diesen Depositionsbedingungen nach etwa 10 Minuten erreicht. Die gewachsenen Schichten sind sehr homogen, die Schichtdicke variiert über den gesamten Wafer nur um etwa 3 nm, über die Größe einer Probe ändert sich die Schichtdicke um weniger als 1 nm.

### 2.7.2 Schichtvermessung

Die Schichtdicke wird an einigen hundert Punkten auf der Probe bestimmt. Damit die Positionen dieser Punkte auf der Probe eindeutig definiert sind, werden an den Ecken der Proben mit einer Hartmetallreißnadel Markierungen eingeritzt.

**Ex-Situ Ellipsometer** Die Messungen werden an einem kommerziellen Ellipsometer (Horiba Jobin-Yvon PZ2000) durchgeführt. Das Ellipsometer leuchtet mit einem Helium-Neon Laser mit 632,8 nm Wellenlänge und bekannter Polarisierung (abwechselnd linear polarisiert und zirkular polarisiert) unter einem Winkel von  $70^\circ$  auf die Probenoberfläche. Der reflektierte Strahl wird mit einem rotierenden Polarisationsfilter analysiert. Die Probe wird auf einen beweglichen Tisch unter dem Messkopf gelegt. Im Tisch sind Löcher, durch die die Luft abgesaugt wird, so dass unter der Probe ein Unterdruck entsteht, der die Probe auf dem Tisch fixiert. Dafür muss die Probe über einem der Sauglöcher abgelegt werden. Durch die Fixierung kann sich die Probe zum Einen bei schnellen Bewegungen des Probentisches nicht verschieben. Zum Anderen ist die Probe durch innere Spannungen in der Schicht ohne die Fixierung merklich durchgebogen.

Ein im Ellipsometer eingebautes Mikroskop ermöglicht es, die exakte Position der Markierungen auf der Probe zu bestimmen. Vor der Messung werden die genauen Positionen aller Markierungen auf der Probe notiert, so dass spätere Messungen auf der Probe lokalisiert werden können.

Der Messfleck der Ellipsometrie hat eine Ausdehnung von  $10 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ , die Schichtdicke schwankt jedoch nur über Abstände von mehreren Zentimetern, daher spielen Variationen der Schichtdicke innerhalb des Messflecks

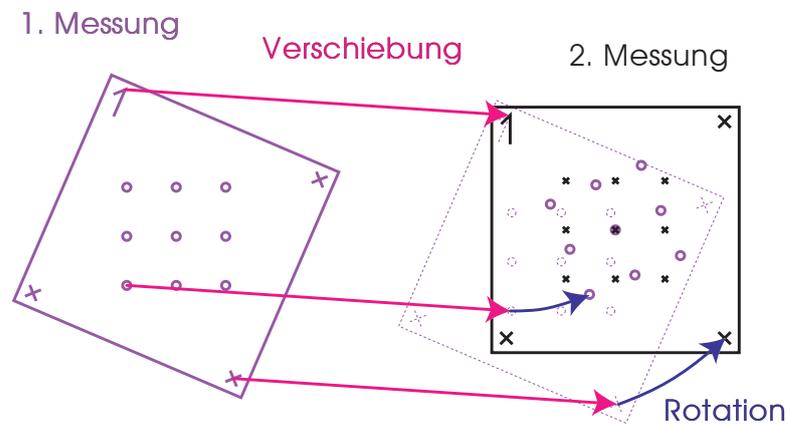


Abbildung 2.28: Ablauf der Positions-korrektur für die gemessenen Daten. Verschiebung und Verdrehung sind zur Illustration vergrößert dargestellt.

keine Rolle. Die Messpunkte sind in einem quadratischen Raster mit 0,5 mm Punktabstand angeordnet.

### 2.7.3 Exposition in MAJESTIX

Für die Exposition der Probe wird zunächst der Ionenstrahl eingestellt (siehe Kapitel 2.6.2) und das Wienfilter kalibriert (Kapitel 2.6.1). Die Probe wird dann in den optimierten Strahl gefahren. Die Exposition der Probe läuft in der Regel 2-3 Tage, in Einzelfällen bis zu sechs Tagen, wenn ein niedriger Haftkoeffizient erwartet wurde. Direkt vor und direkt nach jeder Exposition wird das Strommessgerät für die Probenstrommessung auf Nullpunktmessung gestellt, so dass der Nullpunkt inklusive einer eventuellen Drift hinterher abgezogen werden kann.

### 2.7.4 Zweite Vermessung

Nach der Exposition wird die Probe ausgeschleust und erneut im ex-situ Ellipsometer vermessen. Die zweite Messung wird zweimal mit verschiedenen Auflösungen durchgeführt:

- Mit dem gleichen Raster (0,5 mm) wie es bei der ersten Messung verwendet wurde, um die Position der bestrahlten Zone auf der Probe zu finden. Gleichzeitig ermöglicht es die niedrig aufgelöste Messung, nachträglich zu überprüfen, ob sich die Schicht auch in den vom Probenrahmen (siehe Abbildung 2.5) abgedeckten Bereichen verändert hat.
- Auf dem Teil der Probe, auf dem durch den Ionenstrahl eine Veränderung der Schichtdicke stattgefunden hat, wird mit einem feineren Raster (0,1 mm Punktabstand) noch einmal gemessen, um die Struktur der aufgewachsenen Schicht besser aufzulösen.

Die Position der Probe auf dem Proben­tisch lässt sich von Messung zu Messung nicht exakt gleich realisieren. Das bedeutet, dass Messpunkte, die bei den gleichen Koordinaten gemessen wurden, nicht notwendigerweise die identische Position auf der Probe beschreiben. Durch die auf der Probe angebrachten Marken lässt sich bestimmen, wie weit die Position der Probe bei der ersten Messung gegenüber der Position bei der zweiten Messung verschoben und verdreht ist. Die Positionen der gemessenen Punkte müssen wie in Abb. 2.28 um diesen Unterschied verschoben werden, damit die Positionen vergleichbar sind. Die Verschiebung der Probe wird so auf etwa  $\pm 20 \mu\text{m}$  und die Verdrehung auf  $\pm 0,02^\circ$  genau bestimmt.

Im Allgemeinen stimmen nach der Korrektur die Positionen der Messpunkte bei beiden Messungen nicht überein, daher müssen die resultierenden Schichtdicken an den Positionen der zweiten Vermessung interpoliert werden.

## 2.8 Auswertung

Für die Auswertung der Messungen und die Bestimmung des Haftkoeffizienten müssen zwei Größen bestimmt werden:

- Anzahl der deponierten Kohlenstoffatome
- Anzahl der eingeschossenen Kohlenstoffatome

Die Anzahl der eingeschossenen Kohlenstoffatome ergibt sich aus der Strommessung während der Exposition.

Für die Anzahl der aufgewachsenen Kohlenstoffatome werden zunächst aus den ellipsometrischen Messungen vor und nach der Exposition das Volumen und die optischen Eigenschaften der aufgewachsenen Schichten bestimmt. Aus den so bestimmten optischen Eigenschaften kann man auf die Kohlenstoffdichte in der Schicht schließen [24,124], die zusammen mit dem Volumen der Schicht die Anzahl der Kohlenstoffatome liefert.

Der gesuchte Haftkoeffizient ergibt sich dann nach

$$S = \frac{\text{aufgewachsen}}{\text{eingeschossen}}$$

als Quotient der beiden Größen.

### 2.8.1 Strommessung

Beim Einschlag geben die Strahlteilchen ihre Ladung an die Probe ab. Daher lässt sich die Anzahl der eingeschossenen Teilchen aus dem Strom errechnen, der durch die Probe abfließt. Alle verwendeten Ionen sind einfach geladen, so dass pro Elementarladung, die als Probenstrom gemessen wird, ein Ion die Probe erreicht hat.

Der Probenstrom wird mit einem Keithley 616 digital electrometer 5 Mal in der Sekunde gemessen und direkt zum Computer übertragen. Vor und nach der Gesamtmessung wird der Nullpunkt ( $I_0$ ) des Messgerätes gemessen und bei der Auswertung dazwischen linear interpoliert. Die gesamte übertragene Ladung wird anschließend nach

$$\begin{aligned} Q &= \int_{t_{\text{Anfang}}}^{t_{\text{Ende}}} I_{\text{Probe}}(t) - I_0(t) dt \doteq \\ &\doteq \sum_j I_j(t_{j+1} - t_j) - \frac{1}{2}(I_{0,\text{vorher}} + I_{0,\text{nachher}}) \cdot (t_{\text{Ende}} - t_{\text{Anfang}}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

bestimmt, wobei  $t_j$  der Zeitpunkt und  $I_j$  der Messwert der  $j$ -ten Messung ist. Die Anzahl angekommener Ionen ergibt sich als

$$N_{\text{eingeschossen}} = Q/e \quad (2.4)$$

mit der Elementarladung  $e$ .

**Fehlerbetrachtung** Für die Messungen ist der Messbereich auf  $10^{-6}$  A eingestellt. Für diesen Messbereich gibt Keithley eine Abweichung von  $\pm 0,5\%$  vom Messwert und  $\pm 0,1\%$  vom vollen Messbereich an. Die Driftgeschwindigkeit des Nullpunkts ist nur für Spannungsmessungen angegeben, umgerechnet auf die Strommessung ergibt sich eine Drift von 0,1 nA pro Tag. Durch die Messung des Nullpunkts vor und nach der Messung trägt die Nullpunktsdrift noch maximal mit  $0,25 \cdot 10^{-10} \frac{\text{A}}{24 \text{ h}} \cdot t_{\text{Messung}}^2$  zum Gesamtfehler bei, wobei  $t_{\text{Messung}}$  die Gesamtdauer der Messung ist. Damit ergibt sich für den Gesamtfehler des Messwertes

$$\Delta Q = \underbrace{Q \cdot 5 \cdot 10^{-3}}_{0,5\% \text{ vom Messwert}} + \underbrace{10^{-9} \text{ A} \cdot t_{\text{Messung}}}_{0,1\% \text{ Messbereich}} + \underbrace{0,25 \cdot 10^{-10} \frac{\text{A}}{24 \text{ h}} \cdot t_{\text{Messung}}^2}_{\text{Nullpunktsdrift}} \quad (2.5)$$

Bei den meisten Messungen ist dabei der Beitrag des Messbereichs dominant, weil die Messung relativ lange läuft aber nur geringer Strom gemessen wird. Zusätzlich ergeben sich bei der Bestimmung der Anzahl eingeschossener Kohlenstoffatome die folgenden systematische Abweichungen

**Emission von Sekundärelektronen** Wenn beim Einschlag eines Ions ein Sekundärelektron aus der Probe herausgeschlagen wird, das die Probe dauerhaft verlässt, wird ein höherer als der ankommenden Teilchenzahl entsprechender Strom gemessen.

**Emission von Sekundärionen** Ebenso wie Sekundärelektronen können aus der Probe herausgeschlagene Sekundärionen die Strommessung beeinflussen. Negativ geladene Sekundärionen wirken auf die Strommessung wie emittierte Sekundärelektronen und erhöhen den gemessenen Strom, positiv geladene Sekundärionen reduzieren den Probenstrom. Da die Sekundärionen sowohl positive wie negative Ladung haben können, kann dieser Effekt den gemessenen Strom erhöhen oder reduzieren.

**Reflexion von Projektilen** Es wird angenommen, dass die eingeschossenen Ionen durch verschiedene Prozesse [125–128] bereits vor der Oberfläche ihre Ladung an die Probe abgeben. Das bedeutet, dass auch Teilchen, die nicht an der Probe haften normalerweise ihre Ladung abgeben und dadurch mitgezählt werden. Teilchen die geladen von der Oberfläche reflektiert werden, werden bei der Strommessung nicht berücksichtigt.

**Neutralisation von Projektilen** Projektilen, die bereits in der Abbremsoptik durch Gasphasenstöße neutralisiert werden, können genauso mit der Oberfläche reagieren wie Ionen, tragen aber nicht zum Probenstrom bei. Hier sind nur diejenigen Neutralteilchen relevant, die erst in der Abbremsoptik neutralisiert werden, denn durch den Knick im Strahlengang (siehe 2.2.2) erreichen Neutralteilchen, die früher entstehen, nicht die Probe.

Der gemessene Haftkoeffizient ergibt sich damit als

$$S_{\text{gemessen}} = \frac{(n + n_{\text{neutral}}) \overbrace{(S_{\text{brutto}} - Y_{\text{SI}^-} - Y_{\text{SI}^+} - Y_{\text{N}})}^{S_{\text{netto}}}}{n + (n + n_{\text{neutral}})(Y_{\text{SI}^-} - Y_{\text{SI}^+} + Y_{\text{SE}}) - nY_{\text{R}}}$$

mit der Anzahl an geladenen ( $n$ ) und ungeladenen ( $n_{\text{neutral}}$ ) Teilchen, die die Probe erreichen, dem Bruttohaftkoeffizienten  $S_{\text{brutto}}$  und den Ausbeuten  $Y$

für die diversen zusätzlichen Prozesse Sekundärelektronen- (SE) und Ionenemission ( $SI^+$  bzw.  $SI^-$ ), Zerstäubung von Neutralteilchen (N) und Reflexion von Projektilen (R). Die gesuchte Größe ist der Nettohaftkoeffizient ( $S_{\text{netto}}$ ), der das Schichtwachstum beschreibt.

Der Messfehler durch die Emission oder Reflexion von geladenen Teilchen kann erheblich reduziert werden, wenn der Strom nicht auf der Probenoberfläche sondern im Inneren des Gegenfeldanalysators gemessen wird. Durch die geschlossene Bauweise des Gegenfeldanalysators können geladene Teilchen den Gegenfeldanalysator nicht verlassen, so dass sie in die Strommessung mit eingehen. Bei entsprechenden Versuchen, bei denen der Ionenstrom im Gegenfeldanalysator und auf der Probenoberfläche gemessen wurde, ergab sich keine signifikante Veränderung, es kann also angenommen werden, dass diese Fehlerbeiträge vernachlässigbar klein sind.

Der Einfluss von schnellen Neutralteilchen wird folgendermaßen abgeschätzt: Für Ionenenergien unter 1 keV liegt der Wirkungsquerschnitt für Ladungsaustauschstöße in der Größenordnung  $10^{-19} \text{ m}^2$  [129]. Nur Ladungsaustauschstöße in der Abbremsoptik können zu schnellen Neutralteilchen auf der Probe führen. Die Abbremsoptik liegt innerhalb der Hauptkammer, wo während des Ionenstrahlbetriebs ein Druck von  $10^{-5} \text{ Pa}$  herrscht. Es ergibt sich eine freie Weglänge für Ladungsaustauschstöße von etwa 100 m, so dass innerhalb der etwa 10 cm langen Abbremsoptik etwa ein Tausendstel der Ionen durch Umladung ein schnelles Neutralteilchen erzeugen. Daher verursachen die Neutralteilchen Änderungen am gemessenen Haftkoeffizient von etwa 0,1 %. Gegen die Unsicherheiten in der Strommessung fällt dieser Effekt nicht ins Gewicht. Insgesamt sind die Abweichungen durch zusätzliche Oberflächeneffekte vernachlässigbar gegenüber den Unsicherheiten, die sich aus der Strommessung ergeben. Daher werden sie in der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

### 2.8.2 Auswertung der Ellipsometriemessungen

Ellipsometrie bestimmt die Änderung des Polarisationszustandes von Licht, das von einer Oberfläche reflektiert wird. Dafür wird ein Lichtstrahl mit bekanntem Polarisationszustand auf die Probe gerichtet und der Polarisationszustand des reflektierten Strahls gemessen [46, 130]. Aus der Änderung der Polarisation lässt sich auf den Aufbau der reflektierenden Oberfläche schließen.

**Theorie** Man kann den Polarisationszustand eines Lichtstrahls durch eine einzige komplexe Zahl  $\chi$  darstellen, die dann sowohl die Elliptizität wie die Phase angibt [46]. Die Gesamthelligkeit des Strahls ist in dieser Darstellung nicht enthalten, nur die Polarisation ist entscheidend. In dieser Darstellung

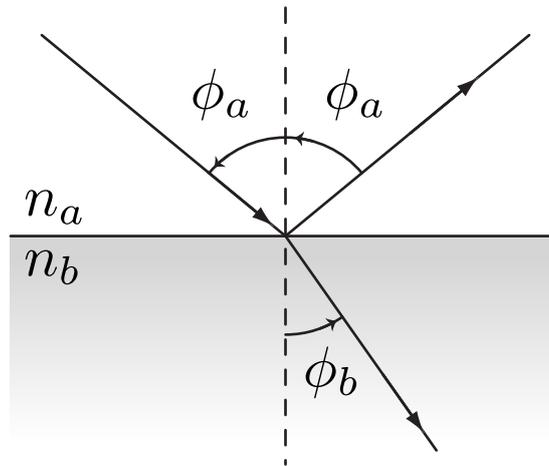


Abbildung 2.29: Illustration der Geometrie für die Fresnelschen Formeln (2.7) und (2.12).

reduzieren sich die Polarisations-eigenschaften eines optischen Systems auf eine komplexe Zahl  $\rho = \chi_o/\chi_i$ , wobei  $\chi_i$  den Polarisationszustand des einfallenden Strahls und  $\chi_o$  den Polarisationszustand des ausfallenden Strahls darstellen. Wenn das gemessene System die Reflexion des Strahls an einer Probe darstellt, lässt sich  $\rho$  auch als  $\rho = r_p/r_s$  darstellen.

Üblicherweise wird  $\rho$  als

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (2.6)$$

mit den *ellipsometrischen Winkeln*  $\Psi$  und  $\Delta$  dargestellt. Diese ellipsometrischen Winkel werden von Ellipsometern als Rohdaten ausgegeben. Weiterhin lässt sich  $\rho$  als  $\rho = r_p/r_s$  aus den Reflexionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  der Probe für parallele und senkrechte Polarisation berechnen.

Um aus den ellipsometrischen Winkeln auf den Aufbau der untersuchten Probe zu schließen, wird ein Modell der optischen Eigenschaften der Probe benötigt.

Bei der Konstruktion des Modells werden jeweils die Reflexionskoeffizienten  $r_s$  und  $r_p$  für beide Polarisationsrichtungen unabhängig voneinander betrachtet und anschließend aus diesen die Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  berechnet.

Auf einem reinen Substrat ohne Beschichtungen (Abb. 2.29) lassen sich  $r_s$ ,

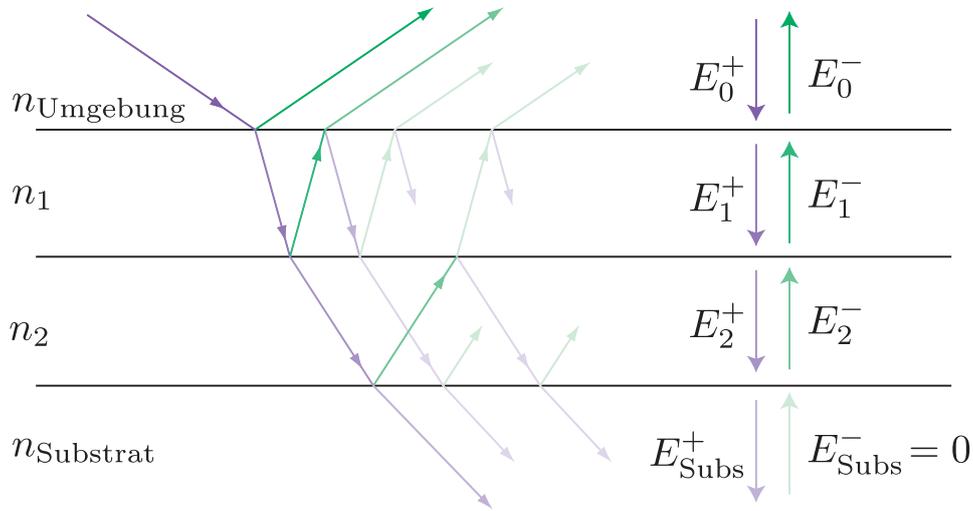


Abbildung 2.30: Illustration der Strahlengänge an einem System mit zwei dünnen Schichten. Bei phasenrichtiger Addition ergeben alle Strahlen in einer Richtung ein Gesamtfeld, dass mit  $E_i^\pm$  bezeichnet wird.

$r_p$  und damit auch  $\rho$  mit den Fresnelschen Formeln berechnen:

$$r_s = \frac{n_a \cos \phi_a - n_b \cos \phi_b}{n_a \cos \phi_a + n_b \cos \phi_b} \quad (2.7)$$

$$r_p = \frac{n_b \cos \phi_a - n_a \cos \phi_b}{n_b \cos \phi_a + n_a \cos \phi_b}$$

Hierbei gehen der Einfallswinkel des Lichts  $\phi_0$  sowie die komplexen Brechungsindizes von Umgebung  $n_a$  und Substrat  $n_b$  als Parameter ins Modell ein. Wenn der Einfallswinkel und der Brechungsindex der Umgebung bekannt sind, kann man aus der Messung den komplexen Brechungsindex des Substrats berechnen.

Für Schichtsysteme (Abbildung 2.30) kann man keine einfache Formel mehr angeben, um die Reflexionskoeffizienten zu bestimmen. Um die Reflexionskoeffizienten zu bestimmen, betrachtet man das Wellenfeld in jeder Schicht. Die Lösung der Wellengleichung in jeder Schicht lässt sich als Superposition einer ein- und einer auslaufenden Welle darstellen:

$$E(z) = E_-(z) + E_+(z) \quad (2.8)$$

Die Tiefe unter der Oberfläche wird dabei mit  $z$  bezeichnet. Solange die Intensität des Lichts klein genug ist, dass keine nichtlinearen Effekte auftreten

besteht zwischen den Amplituden  $E_{\pm}(z')$  und  $E_{\pm}(z'')$  in verschiedenen Tiefen  $z'$  und  $z''$  ein linearer Zusammenhang:

$$\vec{E}(z'') = \begin{pmatrix} E_+(z'') \\ E_-(z'') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{++} & S_{+-} \\ S_{-+} & S_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_+(z') \\ E_-(z') \end{pmatrix} = \mathfrak{S}(z'', z') \begin{pmatrix} E_+(z') \\ E_-(z') \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Die Streumatrix  $\mathfrak{S}$  eines Systems lässt sich dabei als Produkt von aneinander anschließenden Teilsystemstreumatrizen darstellen:

$$\mathfrak{S}(z'', z') = \mathfrak{S}(z'', w) \cdot \mathfrak{S}(w, z') \quad (2.10)$$

Für einfache Teilsysteme lassen sich die Streumatrizen berechnen. Die Matrix  $\mathfrak{J}$ , die die Vorder- und Rückseite einer Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit verschiedenem Brechungsindex ( $a$  und  $b$ ) verbindet, kann aus den Fresnel-Koeffizienten (2.7), (2.12) berechnet werden:

$$\mathfrak{J}_{ab} = \frac{1}{t_{ab}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ab} \\ r_{ab} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

wobei  $t_{ab}$  aus den Fresnelschen Formeln für die Transmission berechnet wird:

$$t_p = \frac{2n_a \cos \phi_a}{n_b \cos \phi_a + n_a \cos \phi_b} \quad (2.12)$$

$$t_s = \frac{2n_a \cos \phi_a}{n_a \cos \phi_a + n_b \cos \phi_b}$$

Eine Schicht mit dem komplexen Brechungsindex  $n$  und der Dicke  $d$ , die mit dem Winkel  $\phi$  durchstrahlt wird, lässt sich durch die Matrix

$$\mathfrak{L} = \begin{pmatrix} e^{i\beta} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

mit  $\beta = \frac{2\pi dn}{\lambda} \cos \phi$  beschreiben, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Lichts beschreibt.

Die Streumatrix für das Gesamtsystem aus Umgebung, Schichtsystem und Substrat lässt sich dann als

$$\mathfrak{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} = \mathfrak{J}_{01} \cdot \mathfrak{L}_1 \cdot \mathfrak{J}_{12} \cdots \mathfrak{J}_{n,n+1} \quad (2.14)$$

darstellen.

Es wird angenommen, dass aus dem Substrat kein Licht zurückgeworfen wird, also  $E_{\text{Substrat}}^- = 0$ . Mit dieser Information ergibt sich der Reflexionskoeffizient des Gesamtsystems aus dieser Matrix als

$$R = \frac{S_{21}}{S_{11}}. \quad (2.15)$$

Die ellipsometrischen Winkel berechnet man, indem man die gesamte Rechnung einmal für parallele und einmal für senkrechte Polarisierung durchführt und die Reflexionskoeffizienten für die beiden Polarisationsrichtungen durcheinander dividiert:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \frac{S_{21p}S_{11s}}{S_{11p}S_{21s}} \quad (2.16)$$

Dieses Modell hat, wenn man die komplexen Brechungsindizes von Umgebung und Substrat als bekannt annimmt, für  $n$  Schichten  $n + 1$  reelle (die Schichtdicken und den Einfallswinkel) und  $n$  komplexe (die Brechungsindizes der Schichten) Freiheitsgrade, die insgesamt  $3n + 1$  reellen Freiheitsgraden entsprechen.

**Praktische Anwendung** Das hier zu untersuchende System besteht aus zwei Schichten, der direkt auf dem Substrat abgeschiedenen, harten a-C:H-Schicht und der darauf durch den Ionenstrahl erzeugten Schicht. Bereits ein System mit nur einer Schicht lässt sich aus einer einzelnen Messung nicht mehr vollständig bestimmen. Daher verwendet man mehrere Messungen an ähnlichen Systemen, d.h. Systemen, bei denen sich nur wenige der Parameter verändern, um das System vollständig zu bestimmen. Hier wird angenommen, dass die optischen Eigenschaften der beiden Schichten über die ganze Probe konstant sind und sich nur die Dicken der Schichten verändern. Bei einer unbekannt Schicht ergeben sich so bei  $m$  Messpunkten  $2m$  Messwerte und  $m + 3$  Unbekannte ( $m$  Schichtdicken, einen komplexen Brechungsindex und den Einfallswinkel). Ein Optimierungsprogramm liefert dafür die Werte, die die Messdaten am besten reproduzieren. Da die Anzahl der Messpunkte  $m$  in der Regel etwa 1000 beträgt (Raster mit 30 Zeilen und 30 Spalten), ist die gemeinsame Optimierung aller Parameter sehr aufwendig. Daher werden die Parameter für die Optimierung in zwei Gruppen eingeteilt:

1. Schichtdicken, die für jeden Messpunkt einzeln bestimmt werden
2. Optische Konstanten und der Einfallswinkel, die nur einmal auf der ganzen Probe bestimmt werden.

Die erste Gruppe umfasst bei einer typischen Messung einige hundert Parameter, während in der zweiten Gruppe nur wenige ( $< 10$ ) Parameter sind.

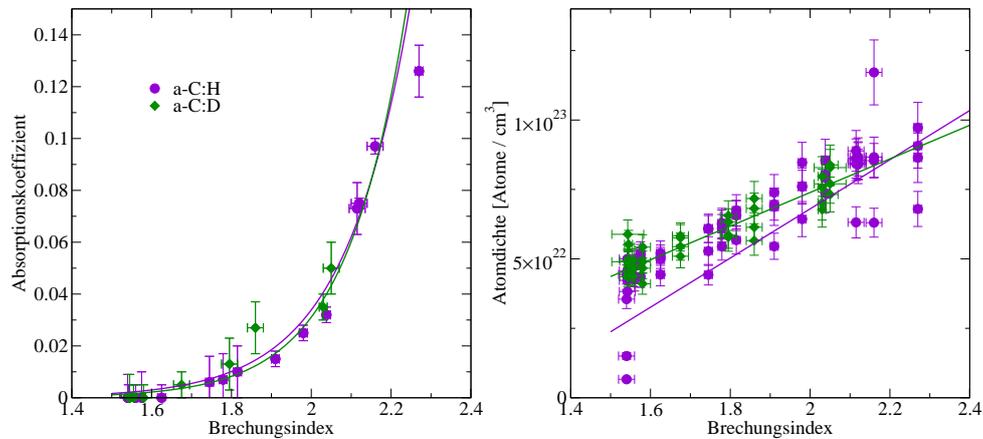


Abbildung 2.31: Optische Absorption und Kohlenstoffatomdichte aufgetragen gegen den Brechungsindex verschiedener a-C:H und a-C:D Schichten [124]. Die durchgezogenen Linien sind die Graphen der hier verwendeten analytischen Näherungsformeln (2.17) und (2.18)

Alle Parameter der ersten Gruppe können unabhängig voneinander optimiert werden, so dass die Optimierung dieser Parameter schnell geht. In der zweiten Gruppe sind nur wenige Parameter, die aber korreliert sind, so dass sie gemeinsam optimiert werden müssen. In jedem Optimierungsschritt für die Parameter der zweiten Gruppe werden alle Schichtdicken aus der ersten Gruppe optimiert. Die Optimierung selbst übernimmt `nag_nlp_sol` aus der NAG Bibliothek [131]

### 2.8.3 Bestimmung der Kohlenstoffdichte

Durch Vergleich des Modells mit den Messdaten lassen sich Schichtdicken und optische Eigenschaften von Schichten bestimmen. Allerdings lassen diese Daten allein noch keinen Rückschluss auf die Kohlenstoffdichte zu.

Die Wachstumsbedingungen im Ionenstrahl sind vergleichbar mit denen bei der Plasmadeposition von amorphen Kohlenwasserstoffschichten [25]. Die optischen Eigenschaften dieser a-C:H-Schichten sind gut bekannt [24, 124] und die Kohlenstoffdichte der Schichten ist stark mit ihrem Brechungsindex korreliert, so dass sich aus dem Brechungsindex die Kohlenstoffdichte der Schicht bestimmen lässt.

Hier wurden die Messdaten von Hartwich [124] benutzt, um die Absorption  $k$  und die Kohlenstoffdichte  $\rho_C$  als Funktion des Brechungsindex  $n$  zu berechnen. Die Daten für Absorptionskoeffizient und Kohlenstoffdichte sind in

	$a_0 [10^{-8}]$	$a_1$	$b_0 [10^{28} \text{m}^{-3}]$	$b_1 [10^{28} \text{m}^{-3}]$
a-C:H	-19,1	6,043	10,9	8,85
a-C:D	-5,66	6,608	4,71	6,05

Tabelle 2.1: Parameter für die Bestimmung von Absorptionskonstante und Kohlenstoffdichte amorpher Kohlenwasserstoffschichten aus dem Brechungsindex nach (2.17) und (2.18)

Abb. 2.31 dargestellt.

An diese Daten lässt sich ein einfacher funktionaler Zusammenhang des Brechungsindex  $n$  anpassen. Die optische Absorption wurde als

$$k = a_0 \cdot \exp(a_1 \cdot n) \quad (2.17)$$

approximiert, die Kohlenstoffdichte als

$$\rho_C = b_0 + b_1 \cdot n. \quad (2.18)$$

Die angepassten Parameter für a-C:H und a-C:D Schichten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst, die Ergebnisse in Abb. 2.31 eingetragen.

### 2.8.4 Bestimmung der Schichtdicke

Aus den beiden Messungen vor und nach der Exposition soll das Volumen der deponierten Schicht bestimmt werden. Bevor sie exponiert wird, wird die gesamte Probe vermessen. Dafür wird ein Raster mit 0,5 mm Punktabstand verwendet. Nach der Exposition wird die ganze Probe ein zweites Mal mit dem gleichen Raster vermessen. Eine dritte Messung mit 0,1 mm Punktabstand erhöht die Genauigkeit in dem Bereich, wo eine Veränderung durch die Exposition festgestellt wurde. Die Berechnung des aufgewachsenen Volumens geschieht auf Basis der hoch aufgelösten Daten.

Bei der ersten Analyse werden zunächst die Daten der Hintergrundmessung (also der Messung vor der Exposition) modelliert. Das ellipsometrische Modell besteht dabei nur aus dem Substrat (reines Silizium) und einer a-C:H Schicht. Die freien Parameter dieses Modells sind nur die Schichtdicken an den einzelnen Messpunkten und der Brechungsindex der a-C:H Schicht, der für die ganze Schicht als konstant angenommen wird. Die Absorption der Schicht wird dabei nach (2.17) aus dem Brechungsindex bestimmt, so dass nur ein freier Parameter zusätzlich zu den Schichtdicken bestimmt werden muss. Ein Optimierungsprogramm bestimmt den Parametersatz, der mit den

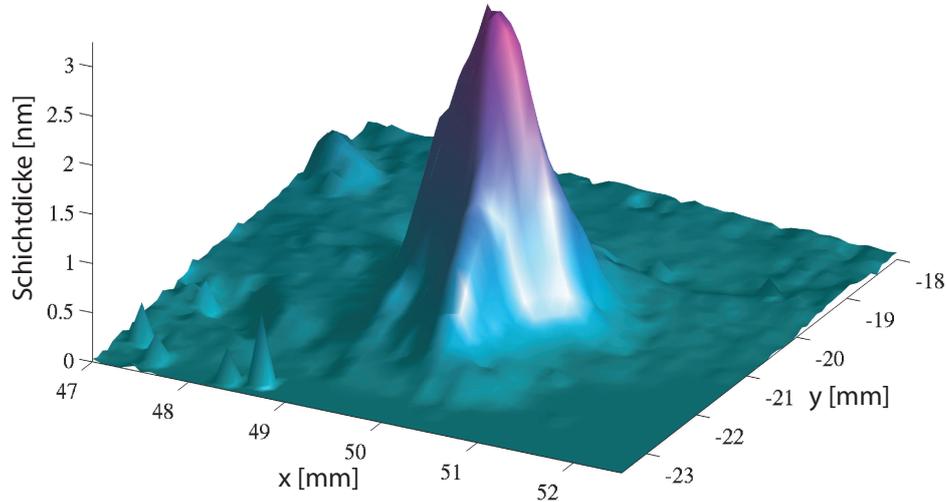


Abbildung 2.32: Aufgewachsene Schichtdicke nach 24 Stunden Exposition in einem 20 eV  $\text{CD}_3^+$ -Strahl

Messungen am besten übereinstimmt. Die Schicht wird sehr homogen abgeschieden, die Schichtdicke variiert über die Probe um weniger als 1 nm. Diese geringen Variationen sind bereits groß genug, um das Ergebnis signifikant zu beeinflussen, daher kann die Schichtdicke nicht als konstant angenommen werden.

Bei der Modellierung der zweiten Messung (nach der Exposition) wird eine zweite a-C:H Schicht dem Modell hinzugefügt. Der Brechungsindex der unteren Schicht ist aus der Analyse der ersten Schicht bekannt. Die Messpunkte der ersten und der zweiten Messung liegen im Allgemeinen nicht an den gleichen Positionen auf der Probe (siehe Kapitel 2.7.4). Daher müssen die in der ersten Analyse bestimmten Schichtdicken an den Positionen der zweiten Messung interpoliert werden. Bei der Analyse der zweiten Messung gehen die optischen Eigenschaften und die interpolierten Schichtdicken als Konstanten in die Rechnung ein, nur die optischen Konstanten und Schichtdicken der aufgewachsenen Schicht werden variiert. Aus den optischen Konstanten wird nach (2.18) die Kohlenstoffdichte bestimmt. Das aufgewachsene Volumen wird nach

$$V = \sum_i d_i A \quad (2.19)$$

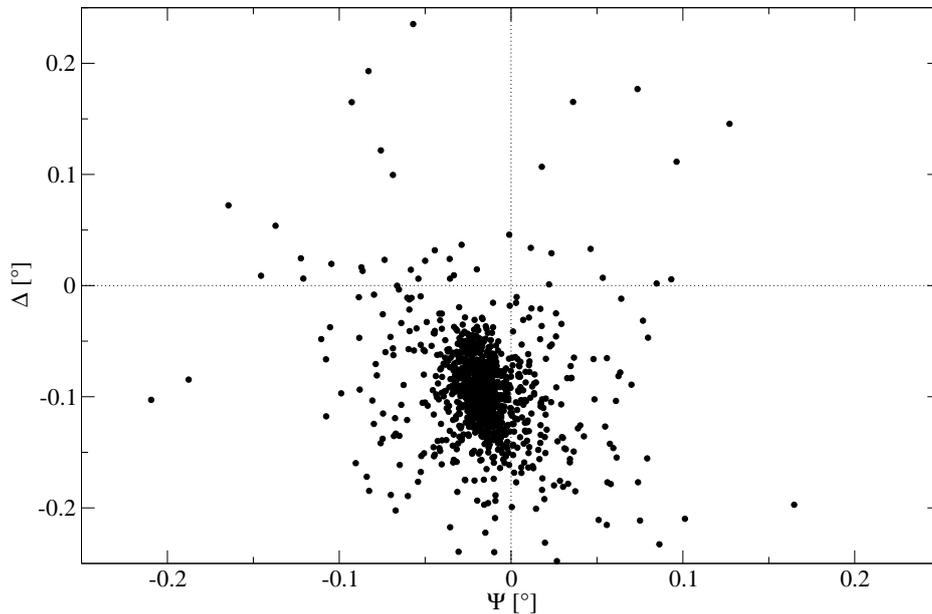


Abbildung 2.33: Differenz der Messergebnisse von Ellipsometriemessungen an derselben Probe im zeitlichen Abstand von sechs Tagen

mit der Schichtdicke  $d_i$  am  $i$ -ten Messpunkt der Fläche einer Einheitszelle des Rasters ( $0,1 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm}$ ) berechnet.

**Fehlerbetrachtung** Die Dicke der aufgewachsenen Schicht beträgt nur wenige Nanometer. Die Ellipsometrie bietet als Diagnostik die erforderliche Genauigkeit, um diese Schichtdickenänderungen zu messen. Allerdings sind die Messergebnisse nicht frei von statistischen Schwankungen.

Um ein Maß für diese Schwankungen zu erhalten, wurde ein und dieselbe Probe mehrfach vermessen und die Rohdaten des Ellipsometers, d.h. die Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  analysiert. Die Differenz zweier identischer Messungen, die mit zwei Tagen Abstand durchgeführt wurden, ist in Abb. 2.33 dargestellt. Eine detaillierte Analyse der Daten ergibt folgendes:

- Die statistischen Abweichungen gehorchen näherungsweise einer Lorentzverteilung [132]. Der Großteil der Messwerte schwankt um weniger als  $0,1^\circ$ , allerdings gibt es mehrere Ausreißer mit Abweichungen von einigen Grad.
- Zusätzlich zu den statistischen Schwankungen existiert eine systemati-

sche Verschiebung der Messergebnisse zwischen den beiden Messungen.

Die systematische Verschiebung der Daten kann dazu führen, dass die Analyse eine Verdickung oder Verdünnung der Schicht auf der gesamten Probenoberfläche ergibt. Bei der in Abb. 2.33 dargestellten Messung ergibt sich eine mittlere Schichtdickenänderung von 0,04 nm. Obwohl diese Änderung sehr gering ist, beeinflusst sie signifikant die Bestimmung des aufgewachsenen Volumens, weil sie auf der gesamten Probe gemessen wird.

Dies lässt sich reduzieren, wenn man vor der Bestimmung der Schichtdicken die Verschiebung zwischen den Messungen vor und nach der Exposition bestimmt und korrigiert. Am Rand der Probe liegen Bereiche, die während der Exposition vom Probenrahmen abgedeckt sind und die daher nicht vom Ionenstrahl beeinflusst werden können. Die durch das Messgerät verursachte Verschiebung wird bestimmt, indem die mittlere Veränderung der Messwerte in diesen Randbereichen berechnet wird.

Aus der Genauigkeit der Einzelmessungen lässt sich nun eine Abschätzung für die Genauigkeit der Ergebnisse der Analyse errechnen. Dafür wird die Reaktion der Auswertung auf verrauschte Daten untersucht. Auf die gemessenen Daten werden zufällige Schwankungen addiert, deren Verteilung der der Messwerte entspricht. Durch wiederholtes Analysieren solcher verrauschter Daten kann man die Schwankungsbreite der Analyseergebnisse, also sowohl des aufgewachsenen Volumens als auch der optischen Konstanten der Schichten bestimmen [133]. Dadurch ergeben sich die Unsicherheiten für die Volumenbestimmung und die Kohlenstoffdichte, die in die Berechnung des Haftkoeffizienten einfließen.

### 2.8.5 Haftkoeffizient

Der Haftkoeffizient für die Kohlenwasserstoffionen wird hier definiert als

$$S = \frac{N_{\text{haftend}}}{N_{\text{eingeschossen}}}$$

Hierbei ist  $N_{\text{eingeschossen}}$  die Anzahl der eingeschossenen Moleküle, wie sie aus der Strommessung berechnet wird (2.4),  $N_{\text{haftend}}$  wird als Anzahl der haftenden Kohlenstoffatome aus dem gemessenen Volumen der Schicht nach

$$N_{\text{haftend}} = V \cdot \rho_C \quad (2.20)$$

berechnet, wobei  $\rho_C$  die in Kapitel 2.8.3 beschriebene Kohlenstoffdichte ist. Die Ungenauigkeit der Schichtdickenvermessung konnte durch die Korrektur der Instrumentendrift wesentlich reduziert werden. Der dominante Fehlerbeitrag entsteht durch die Messung des Ionenstroms. Die Unsicherheit des

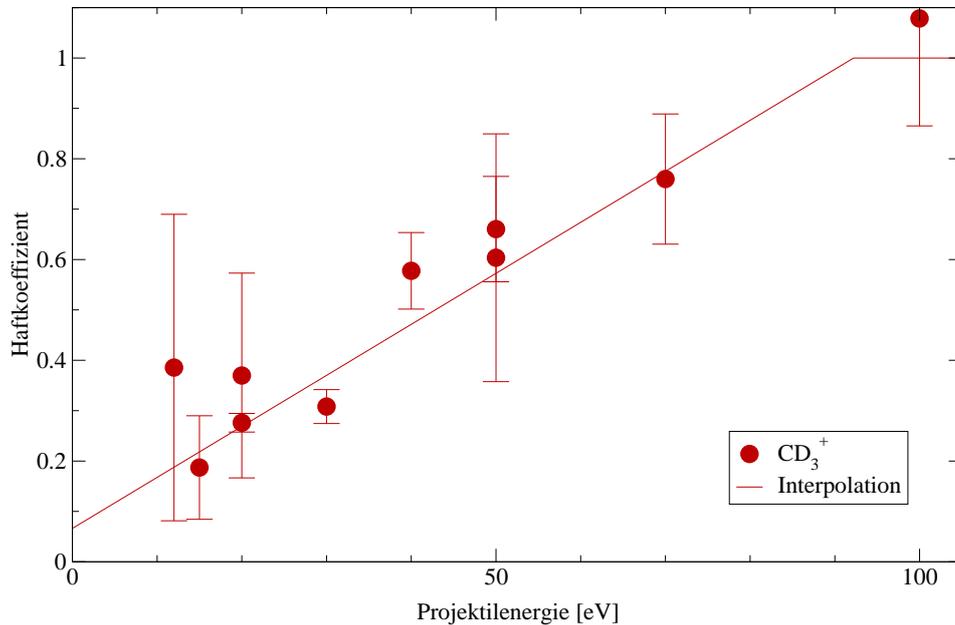


Abbildung 2.34: Darstellung der Haftkoeffizienten von  $\text{CD}_3^+$  gegen die Energie der einfallenden Teilchen

Haftkoeffizienten wird hier durch einfache Fehlerfortpflanzung aus den Unsicherheiten der Eingangsgrößen berechnet.

## 2.9 Ergebnisse

Abbildung 2.34 zeigt die gemessenen Haftkoeffizienten von  $\text{CD}_3^+$ , aufgetragen gegen die Energie der Ionen. Für  $\text{CD}_3^+$  wurden bei allen untersuchten Energien die höchsten Haftkoeffizienten von allen verwendeten Projektilen gemessen. Zwischen 10 eV und 100 eV steigt der Haftkoeffizient von etwa 20 % auf 100 % an. Die Teilchenzahlerhaltung verbietet Haftkoeffizienten über eins, dennoch liegt der gemessene Haftkoeffizient von  $\text{CD}_3^+$  bei 100 eV mit 1,08 durch die oben genannten Messungenauigkeiten etwas darüber. Der maximal mögliche Wert 1,0 liegt aber noch deutlich innerhalb der Messunsicherheiten. Zusätzlich ist der Graph der Interpolationsfunktion (2.9) für  $\text{CD}_3^+$  eingezeichnet. Sie erreicht den Grenzwert bereits bei knapp über 90 eV. Die Extrapolation gegen  $E_{\text{Ion}} = 0$  eV ergibt einen Haftkoeffizienten von etwa 8 %, also deutlich höher als der Literaturwert von  $10^{-4}$  [40]. Es ist nicht bekannt, wie hoch die Konzentration an atomarem Wasserstoff an der Probe ist, so dass

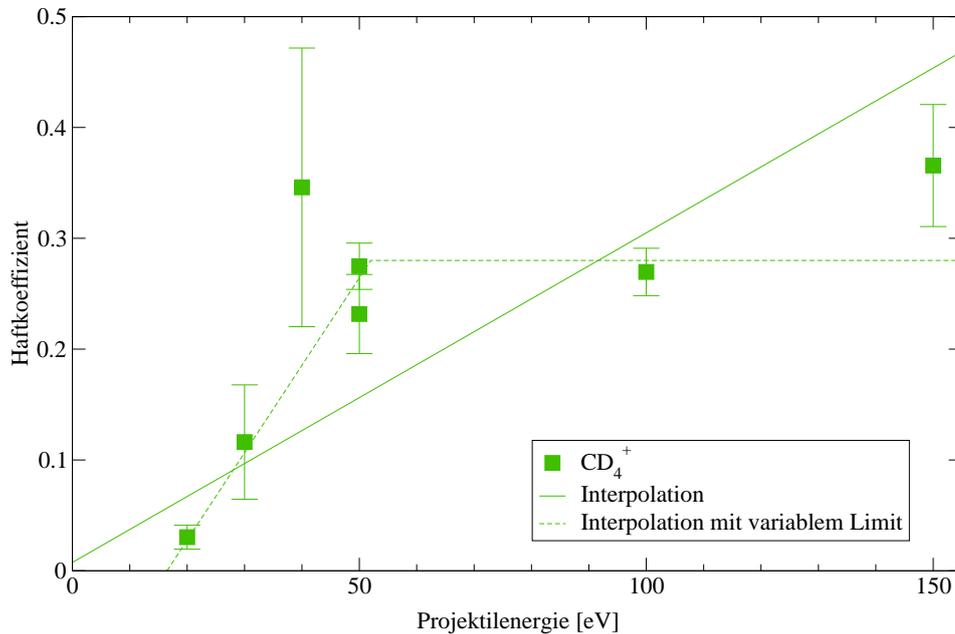


Abbildung 2.35: Messergebnisse für die Haftkoeffizienten von  $\text{CD}_4^+$  als Funktion der Einfallenergie. Zusätzlich sind die Graphen der Interpolationsfunktion (2.9) für Grenzwert 1 und für variablen Grenzwert eingezeichnet

der Literaturwert von  $10^{-2}$  möglicherweise angemessener wäre [40]. Hier wird allerdings über mehr als eine Größenordnung in der Teilchenenergie *extrapoliert*, so dass die so gewonnenen Daten nur als grobe Abschätzung betrachtet werden dürfen.

Die gemessenen Werte für  $\text{CD}_4^+$  sind in Abbildung 2.35 gegen die Einfallenergie aufgetragen. Die Haftkoeffizienten von  $\text{CD}_4^+$  sind, wie erwartet, verglichen mit denen von  $\text{CD}_3^+$  wesentlich geringer. Der größte Haftkoeffizient für  $\text{CD}_4^+$  wurde bei 150 eV zu knapp unter 0,4 gemessen. Zwischen 20 eV und 50 eV steigt der Haftkoeffizient von fast Null auf etwa 0,3 an. Zu höheren Energien ändert sich der Haftkoeffizient nur noch geringfügig. Die Interpolationsfunktion (2.9) zeigt in ihrer ursprünglichen Form keine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (durchgezogene Linie in Abb. 2.35). Wenn man zusätzlich den Grenzwert als Parameter freigibt, ergibt sich ein besseres Ergebnis, in Abb. 2.35 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Der Haftkoeffizient steigt bis 50 eV an, das Limit liegt bei 0,28. Diese Funktion reproduziert die Messdaten wesentlich besser.

Zusätzlich zu den Experimenten mit  $\text{CD}_3^+$  und  $\text{CD}_4^+$  wurden zwei Messungen

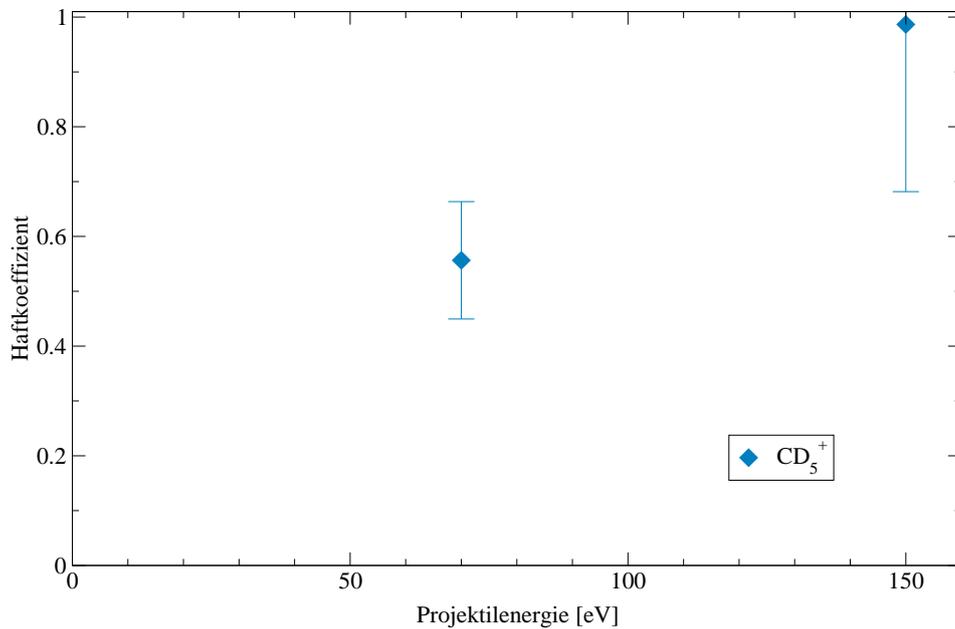


Abbildung 2.36: Messergebnisse für die Haftkoeffizienten von  $\text{CD}_5^+$  als Funktion der Einfallenergie

mit  $\text{CD}_5^+$  bei 70 eV und 150 eV durchgeführt (siehe Abbildung 2.36). Dieses in manchen Plasmen sehr häufige Ion ist als neutrales Molekül nicht stabil und das Ion zerfällt, sobald es neutralisiert wird [134, 135]. Die Haftkoeffizienten liegen mit 0,5 bei 70 eV und 1 bei 150 eV wesentlich höher als die von  $\text{CD}_4^+$ , allerdings noch unter denen von  $\text{CD}_3^+$ . Mit nur zwei gemessenen Werten ist die Anwendung einer Interpolationsfunktion nicht gerechtfertigt.

**Schichteigenschaften** Bei der Bestimmung der Anzahl an deponierten Kohlenstoffatomen wird auch der Brechungsindex der deponierten Schicht bestimmt. In Abb. 2.37 ist dieser gegen die Projektilenergie für die verschiedenen Projektile aufgetragen. Die Bestimmung der Kohlenstoffdichte dieser Schicht basiert auf der Annahme, dass es sich um eine a-C:D Schicht mit den bekannten Eigenschaften handelt. Um zu zeigen, dass diese Annahme gerechtfertigt ist, ist die Abhängigkeit des Brechungsindex einer a-C:D Schicht von der Ionenenergie mit eingezeichnet, die sich bei der Plasmaabscheidung der Schicht aus der Substratvorspannung ergibt [24, 124]. Große Abweichungen des bestimmten Brechungsindex müssen nicht notwendig auf große Unsicherheiten bei der Teilchenzahlbestimmung hindeuten, da Brechungsindex und

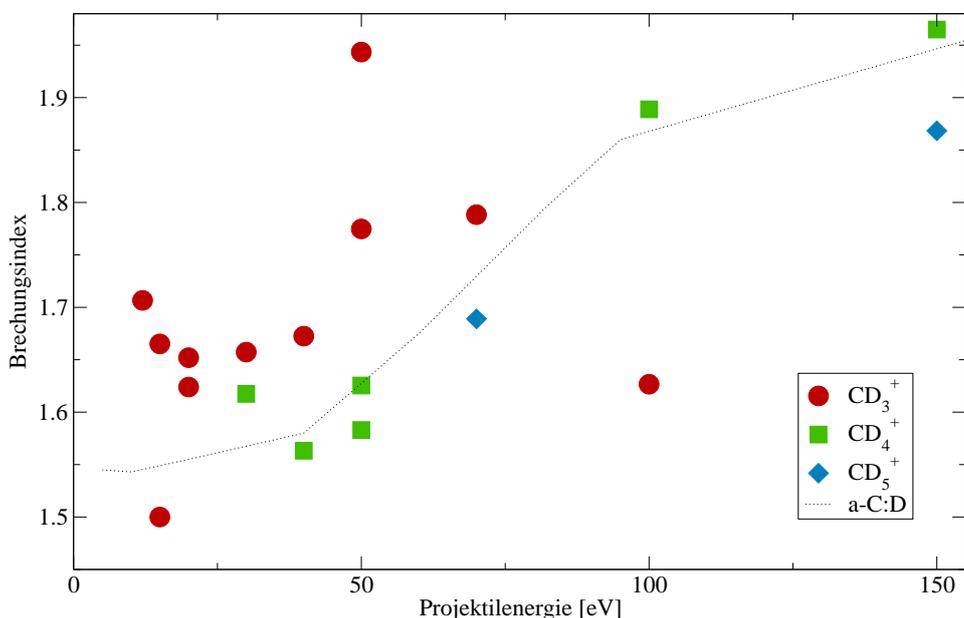


Abbildung 2.37: Brechungsindex der aufgewachsenen Schicht, aufgetragen gegen die Projektilenergie. Als gepunktete Linie sind die Brechungsindices verschiedener a-C:D-Schichten (aus Hartwich [124]) eingetragen

Schichtdicke stark korreliert sind.

Bei den meisten Messpunkten ergibt sich für CD<sub>3</sub><sup>+</sup> ein höherer Brechungsindex, also eine höhere Kohlenstoffdichte als bei CD<sub>4</sub><sup>+</sup> oder CD<sub>5</sub><sup>+</sup>, was angesichts der Tatsache, diese Projektile einen höheren Wasserstoffanteil als CD<sub>3</sub><sup>+</sup> besitzen im Bereich der Erwartung liegt.

**Interpolation** Für die praktische Nutzung der Ergebnisse ist es sinnvoll, eine handhabbare analytische Formel zu entwickeln, die die gemessenen Daten möglichst gut wiedergibt, so dass die Daten für Abschätzungen und den Einsatz in Computersimulationen verwendet werden können. Für Zerstäubungsausbeuten wurden Formeln entwickelt, die die Energieabhängigkeit über viele Größenordnungen gut beschreiben, wegen der geringen Anzahl an gemessenen Punkten und der Tatsache, dass die Einfallenergie nur um eine Größenordnung variiert wurde, würde ihre Anwendung hier keine nützlichen Informationen liefern.

Eine einfache lineare Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Einfallenergie ergibt gute Ergebnisse, berücksichtigt jedoch nicht, dass der Haftkoeffi-

zient eins nicht überschreiten kann. Für den hier untersuchten Bereich lässt sich die Abhängigkeit gut darstellen, indem man die Werte auf eins limitiert:

$$S(E) = \begin{cases} c_1 E + c_0 & \text{für } E < \frac{1-c_0}{c_1} \\ 1 & \text{für } E \geq \frac{1-c_0}{c_1} \end{cases} \quad (2.21)$$

Die Graphen der Interpolationsfunktionen sind in den Abb. 2.34 bis 2.36 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Für  $\text{CD}_3^+$  reproduziert (2.9) die gemessenen Haftkoeffizienten mit den in Tabelle 2.2 angegebenen Parametern sehr gut, für  $\text{CD}_4^+$  ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung, wenn (2.9) leicht modifiziert wird:

$$S(E) = \begin{cases} 0 & \text{für } E < -\frac{c_0}{c_1} \\ c_0 + c_1 E & \text{für } E < \frac{c_2 - c_0}{c_1} \\ c_2 & \text{für } E \geq \frac{c_2 - c_0}{c_1} \end{cases} \quad (2.22)$$

Hier wird der obere Grenzwert als Parameter freigelassen und zusätzlich eine Nettoerosion bei niedrigen Energien ausgeschlossen. Das Verhalten bei niedriger Einfallenergie ist allerdings willkürlich basierend auf den Erwartungen festgelegt, da hier keine gemessenen Daten verfügbar sind.

In Abb. 2.35 ist der Graph dieser Funktion zusätzlich als gestrichelte Linie eingetragen.

**Diskussion** Die Messungen liefern Daten für Einfallenergien zwischen 10 eV und 150 eV für senkrechten Einfall der Projektile  $\text{CD}_3^+$  und  $\text{CD}_4^+$ . Zu höheren Energien können sie damit an die Literaturergebnisse anschließen (zum Vergleich siehe Kapitel 4.2), zu niedrigeren Energien bleibt eine Lücke bestehen. Die Interpolationsfunktionen für  $\text{CD}_3^+$  und  $\text{CD}_4^+$  liefern ein vereinfachtes Bild über das Verhalten des Haftkoeffizienten mit der Einfallenergie. Extrapolationen zu Energien, bei denen keine Messwerte verfügbar sind, auf Basis der Interpolationsfunktionen sollten jedoch vermieden werden, da weder zu niedrigeren noch zu höheren Energien ein linearer Verlauf zu erwarten ist [40, 41]. Durch die Benutzung einer a-C:H-Schicht als Substratmaterial soll die Nukleationsphase des Wachstums verkürzt werden und soweit möglich nur das Gleichgewichtswachstum beobachtet werden. Die Analyse der Ergebnisse zeigt allerdings, dass die Kohlenstoffdichte der aufgewachsenen Schicht sich zum Teil deutlich von der des Untergrundmaterials unterscheidet. Insbesondere bei niedrigen Teilchenenergien werden Schichten mit deutlich höherem Wasserstoffgehalt abgeschieden. Daher kann die Anlaufphase das Ergebnis beeinflussen, wenn der Haftkoeffizient auf unterschiedlichen Schichten stark unterschiedlich ist.

	$c_0$	$c_1$	$c_2$
$\text{CD}_3^+$	0,066	$0,010 \text{ eV}^{-1}$	1
$\text{CD}_4^+$	0,0075	$0,029 \text{ eV}^{-1}$	1
$\text{CD}_4^+$	-0,13	$0,0078 \text{ eV}^{-1}$	0,28

Tabelle 2.2: Zusammenstellung der Parameter für die Interpolationsfunktionen (2.9) und (2.9).

Alle untersuchten Spezies zeigen einen Abfall des Haftkoeffizienten zu niedrigen Energien. Dies entspricht der Erwartung, dass für die Bildung einer chemischen Bindung an die Oberfläche eine Aktivierungsbarriere überwunden werden muss. Diese fällt bei radikalischen Projektilen entsprechend niedriger aus, so dass bei niedrigen Projektilenergien höhere Haftkoeffizienten gemessen werden.

# Kapitel 3

## Simulationsrechnungen

Die experimentelle Bestimmung von Haftkoeffizienten ist sehr aufwendig, an der hier verwendeten Anlage konnten nicht mehr als drei Messpunkte pro Woche realisiert werden. Zusätzlich sind nicht alle mit dem Haftkoeffizienten verbundenen Größen im Experiment zugänglich, beispielsweise kann im Experiment nicht zwischen reflektierten Projektil- und zerstäubten Probenatomen unterschieden werden. Auch die relativen Häufigkeiten verschiedener Erosionsprodukte können im gegebenen Versuchsaufbau nicht bestimmt werden. Simulationen sind wesentlich schneller durchzuführen und mit geringem Aufwand verbunden als Experimente.

Bei der Simulation von Oberflächenreaktionen sind mehrere Herangehensweisen üblich, die verschiedene Abstraktionsniveaus benutzen.

- Auf der elementarsten Ebene kann man das untersuchte System vollständig quantenmechanisch beschreiben. Dafür muss die Schrödingergleichung für alle Elektronen und Kerne des Systems gelöst werden. Im Allgemeinen ist dieses Problem nicht analytisch lösbar, daher sind hier numerische Verfahren erforderlich. Die vielen Freiheitsgrade die ein derartiges System hat, begrenzen die Größe des Systems auf einzelne Moleküle.
- Die nächste Abstraktionsstufe stellt die Dichtefunktionaltheorie dar [136]. Sie bestimmt die Elektronendichte eines Systems im Grundzustand, nicht jedoch die exakte Wellenfunktion. Aus der Elektronendichte kann man klassisch die Bewegung der Atomkerne berechnen [137]. Diese Rechnungen sind immer noch sehr aufwendig und die begrenzte Verfügbarkeit von Rechenleistung und Speicherplatz limitieren die maximale Größe handhabbarer Systeme momentan auf unter hundert Atome.

- Die klassische Molekulardynamik abstrahiert noch weiter und betrachtet die Elektronen als Teil der Atome und berechnet nur noch die Bewegung der ganzen Atome. Die Kräfte der Atome aufeinander werden dabei aus einem Wechselwirkungspotential berechnet. Dieses Potential wird entweder empirisch an experimentelle Ergebnisse angepasst oder durch Dichtefunktionaltheorie bestimmt.
- Noch stärker vereinfacht die Zweierstoßapproximation das Verhalten der Teilchen des simulierten Systems. Auch hier werden die Atome mit ihrer Elektronenhülle als Einheit betrachtet. Es wird jedoch nicht die gesamte Probe simuliert sondern nur die Atome, die gerade in Bewegung sind. Der Einschlag eines Projektils auf der Probenoberfläche wird durch eine Folge von Zweierstößen approximiert. Chemische Bindungen werden hier nicht berücksichtigt.

Von den vorgestellten Methoden werden im Rahmen dieser Arbeit nur die Zweierstoßnäherung und die Molekulardynamik genutzt, um Haftkoeffizienten zu bestimmen. Simulationen mit der Zweierstoßnäherung sind relativ leicht durchzuführen und stellen nur geringe Ansprüche an die Rechenleistung der verwendeten Rechnersysteme. Die Molekulardynamik benötigt etwa eine Million mal so viel Rechenzeit für eine entsprechende Simulation, was noch realisierbar ist. Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie benötigen noch mehr Rechenzeit. Sie sind in Einzelfällen machbar, in dieser Arbeit wird jedoch wegen des enormen Aufwandes darauf verzichtet.

## 3.1 Molekulardynamik

### 3.1.1 Prinzip

Die klassische Molekulardynamik untersucht Vorgänge auf atomarer Ebene. Das zu untersuchende System ist dabei durch die Positionen, Geschwindigkeiten und Typen aller an der Simulation beteiligten Atome definiert. Durch die numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen für die Atome ergeben sich die Trajektorien der Atome in der Simulation. Die Bewegung der Elektronen wird nicht simuliert, es wird angenommen, dass die Elektronen den Atomkernen folgen (Born-Oppenheimer-Näherung [137]). Die Methode ist sehr rechenintensiv, dynamische Simulationen werden momentan an Systemen mit bis zu einigen Millionen Atomen durchgeführt. Bei statischen Simulationen, bei denen die Kräfte berechnet, aber die Bewegungsgleichungen nicht gelöst werden, lassen sich auch wesentlich größere Systeme behandeln.

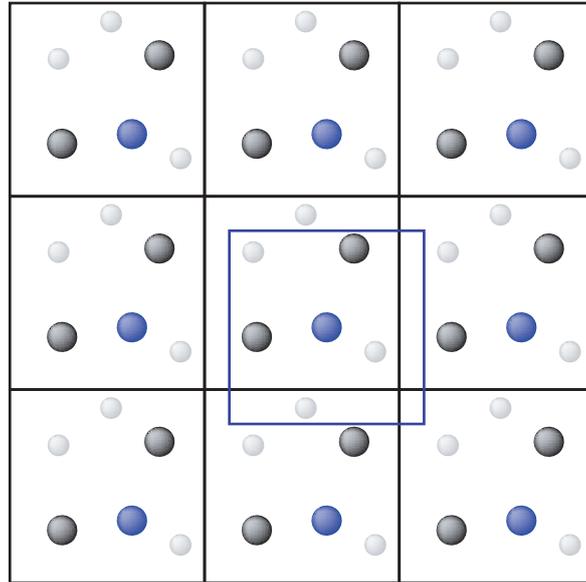


Abbildung 3.1: Prinzip der periodischen Randbedingungen: Das Simulationsvolumen wird in allen Richtungen repliziert, Kräfte wirken über die Grenzen hinweg. Für Berechnungen werden die jeweils nächsten Kopien betrachtet (für das blaue Atom sind das die Atome im umrahmten Bereich)

**Randbedingungen** Aus der Beschränkung auf einige tausend Atome ergibt sich für das simulierte System eine Größe von einigen Nanometern, gemessen an realen Dimensionen also sehr wenig. Es kann nur ein kleiner Teil einer Probe simuliert werden. Um dennoch eine makroskopische Probe zu simulieren, nutzt man periodische Randbedingungen. Das Prinzip ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Simulationsvolumen wird repliziert, so dass eine unendlich ausgedehnte, periodische Struktur entsteht. Die Kopien werden nicht explizit berechnet, nur ihre Wirkung auf das Simulationsvolumen. Um die Wechselwirkungen eines Teilchens mit seiner Umgebung zu berechnen, betrachtet man immer die Kopien, die dem betrachteten Teilchen am nächsten sind. Damit Teilchen nicht über die Grenze der Einheitszelle mit sich selbst wechselwirken, muss das Wechselwirkungspotential innerhalb eines Abstandes der kleiner ist als die Größe der Einheitszelle auf Null abfallen.

Da hier der Beschuss einer Oberfläche simuliert werden soll, können die periodischen Randbedingungen nur parallel zur Oberfläche angewandt werden. Senkrecht zur Oberfläche sind andere Randbedingungen erforderlich. Der Einschlag eines Projektils überträgt Impuls auf die Probe. Wenn man eine frei schwebende Probe simuliert, die in einer gewissen Tiefe endet, wird

der übertragene Impuls dazu führen, dass die Probe sich als Ganzes bewegt. Um dies zu vermeiden, fixiert man in der Simulation die unteren Atome, so dass sie den Impuls aufnehmen und so das Verhalten einer großen, schweren Probe nachbilden.

**Wärmemanagement** Ein ähnliches Problem ergibt sich durch die von den Projektilen eingetragene Energie. In der Realität wird sie durch Wärmeleitung an das Volumen der Probe abgegeben. Hierfür ist die Probe in der Simulation zu klein. Die vom Projektil eingebrachte Energie kann das Simulationsvolumen nicht verlassen, so dass sich die Probe durch den Beschuss aufheizt. Dadurch ist es ohne Zusatzmaßnahmen nicht möglich, eine Simulation bei einer festen Temperatur durchzuführen. Es wird also ein Verfahren benötigt, das die Probe auf konstanter Temperatur hält. Hier wird zu diesem Zweck der Berendsen-Thermostat benutzt [138]. Dieser simuliert die Kopplung des simulierten Systems an ein Reservoir der Temperatur  $T_0$  mit der Kopplungskonstanten  $\tau_T$ . Die Geschwindigkeiten der temperaturgeregelten Teilchen werden dazu in jedem Zeitschritt mit dem Faktor

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)} \quad (3.1)$$

skaliert. Der Thermostat verändert die normalen Teilchenbahnen. Daher wendet man ihn nur auf Atome am Rand der Probe an, wie in Abb. 3.2 gezeigt. Dadurch müssen sich die durch den Einschlag erzeugten Störungen zunächst bis zum Rand der Probe fortpflanzen und können nicht direkt weggedämpft werden.

**Kraftberechnung** Die Grundlage der Newtonschen Bewegungsgleichungen sind die auf die einzelnen Teilchen wirkenden Kräfte. Diese müssen aus der Wechselwirkung mit anderen Teilchen in der Simulation erzeugt werden. Die Kräfte zwischen den Atomen lassen sich im einfachsten Fall (für Edelgase) nur durch den Abstand der Atome beschreiben. Im Allgemeinen hängt die Kraft auf ein Teilchen von der gesamten Umgebung des Teilchens, also von allen seinen Nachbarn ab. Bei klassischer Molekulardynamik berechnet man die Kräfte auf die Teilchen aus dem Gradienten eines Wechselwirkungspotentials, das wiederum von den Nachbarn des Teilchens abhängt. Wenn man alle Atome in diese Berechnung mit einbeziehen würde, stiege der Rechenaufwand quadratisch mit der Anzahl der Teilchen. Dieses Skalierungsverhalten würde die mögliche Größe der Simulation wesentlich beschränken. Tatsächlich haben die Kräfte, die die Atome aufeinander ausüben nur eine begrenzte Reichweite, im Falle einer chemischen Bindung normal unter einem Nanometer. Daher

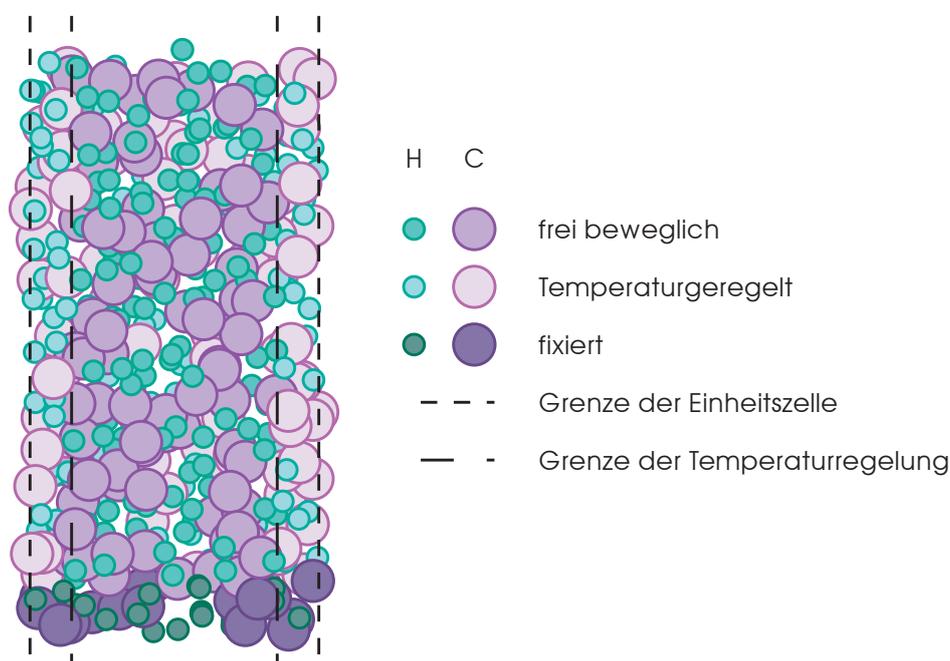


Abbildung 3.2: Schnittdarstellung der Probe. Durch den Thermostat beeinflusste und fixierte Teilchen sind gesondert markiert.

werden bei der Berechnung des Potentials immer nur Teilchen berücksichtigt, deren Abstand unter einem Schwellwert (hier:  $2 \text{ \AA}$ ) liegt. Dadurch müssen bei der Berechnung der Kräfte auf ein Teilchen nicht die Positionen aller anderen Teilchen verarbeitet werden, so dass der Rechenaufwand wesentlich reduziert wird und fast linear mit der Anzahl der Teilchen in der Simulation skaliert. Diese Methode lässt sich jedoch nur anwenden, wenn ein Abstand existiert, ab dem die Wechselwirkung zweier Teilchen vernachlässigbar klein ist. Für elektromagnetische Wechselwirkungen gilt dies nicht, ihre Reichweite ist so groß, dass man alle Teilchen in die Kraftberechnung einbeziehen muss. Daher werden in molekulardynamischen Systemen normalerweise keine elektrischen Ladungen oder Magnetfelder berücksichtigt. Diese Einschränkung sollte die Ergebnisse hier allerdings nicht beeinflussen, da ohnehin davon ausgegangen wird, dass die Projektile auch in der Realität bereits vor der Oberfläche neutralisiert werden, beim Einschlag also neutral sind [125–128].

Tersoff [139] hat ein allgemeines empirisches Potential für Silizium entwickelt, das chemische Bindungen auf Basis der Anzahl der bindungsfähigen Nachbarn berücksichtigt. Durch Anpassung der Parameter dieses Potentials können Potentiale für andere Elemente erzeugt werden [140–143]. Brenner ent-

wickelte daraus ein Potential für Kohlenstoff und Wasserstoff [144, 145]. Das hier verwendete Brenner-Beardmore Potential ist eine Weiterentwicklung dieses Potentials, das speziell für kurze Bindungsabstände modifiziert wurde, um experimentelle Befunde besser wiederzugeben [146, 147].

**Lösung der Bewegungsgleichungen** Sobald die Kräfte auf die Atome berechnet sind, kann man die Newtonschen Bewegungsgleichungen aufstellen. Um die Trajektorien zu erhalten, müssen diese mit einem numerischen Verfahren gelöst werden. Hier kommt dafür der Algorithmus von Gear [70] zum Einsatz. Die Zeitschritte sind variabel, maximal  $0,25 \text{ fs} = 0,25 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ . Bei einer Simulation mit 1000 Teilchen dauert die Berechnung von 40000 Zeitschritten (entsprechend etwa 10 ps) auf einem Rechner mit 3 GHz Intel Xeon Prozessor etwa 15 Minuten. Normalerweise werden Zeiten zwischen 10 ps und 1 ns simuliert.

### 3.1.2 Vorbereitung

Die einfachste Methode, den Haftkoeffizienten zu bestimmen ist es, nacheinander viele Projektile auf die Probe zu schießen und anschließend das Schichtwachstum auf der Probe zu untersuchen. Zwischen zwei Einschlägen simuliert man jeweils eine Wartezeit ohne Einschlag, in der die Oberfläche wieder ins Gleichgewicht kommt. Der Fluss an Teilchen auf die Oberfläche ergibt sich dann als

$$\Phi = \frac{1}{\Delta t A} \quad (3.2)$$

mit der Wartezeit  $\Delta t$  zwischen zwei Einschlägen und der Probenoberfläche  $A$ . Bei einer Probenoberfläche von  $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$  und einer Wartezeit von 1 ns ergibt sich so ein Fluss von  $10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Dieser Fluss ist etwa 6 Größenordnungen höher als der in der Realität erwartete, obwohl eine Wartezeit von einer Nanosekunde bereits um einen Faktor 100 über der durchschnittlichen Dauer einer Simulation liegt. Für diese Wartezeit würde ein Rechner, wie er hier verwendet wurde, einen Tag lang arbeiten.

Um realistische Flüsse zu simulieren, müsste man zwischen den einzelnen Einschlägen einige Millisekunden Wartezeit simulieren, was einer echten Rechenzeit von einigen Jahren entspricht. Praktisch durchführbar sind Simulationen für Flüsse größer als  $10^{28} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , was Wartezeiten von einigen ps oder weniger entspricht. Derartige Simulationen wurden für Beschuss mit Wasserstoff von de Rooij durchgeführt [36, 148].

Alternativ dazu kann man den Grenzfall sehr kleinen Flusses betrachten. Hier liegt zwischen zwei Einschlägen eine unendliche lange Zeit, so dass die Probe

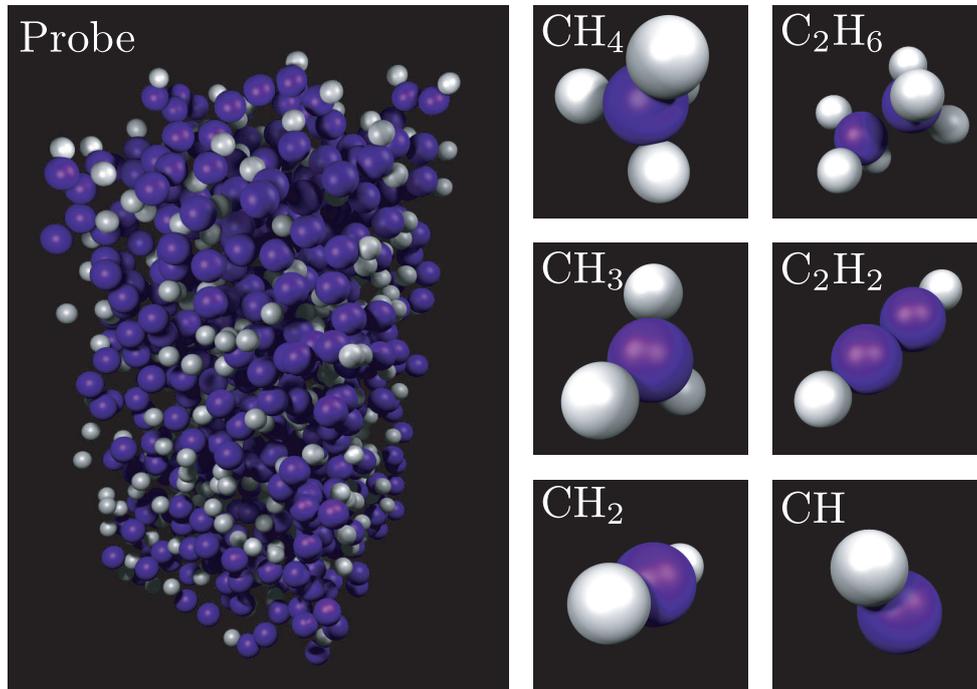


Abbildung 3.3: Dreidimensionale Darstellung der bei den MD-Simulationen benutzten Probe und der verwendeten Projektile

vor dem nächsten Einschlag wieder im thermischen Gleichgewicht ist. In diesem Grenzfall sind die einzelnen Einschläge unabhängig voneinander, so dass man jeden Einschlag getrennt von allen anderen simulieren kann. Für jede Einzelsimulation wird dabei die gleiche, im thermischen Gleichgewicht befindliche Probenoberfläche benutzt, nur die Startbedingungen der Projektile sind von Simulation zu Simulation verschieden. Für diesen Betriebsmodus ist eine Probe erforderlich, die die Eigenschaften einer Schicht während der Deposition hat und deren Oberfläche sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindet. Dementsprechend muss diese Probe amorph sein und den gemessenen Schichteigenschaften entsprechen [149].

**Aufbau der Probe** Zwei verschiedene Methoden sind etabliert für die Erzeugung einer amorphen Probe in molekulardynamischen Simulationen. Einerseits das sukzessive Beschießen einer kristallinen Probe [38, 42]. Dieses Verfahren nimmt sehr viel Zeit in Anspruch und die erzeugte Probe enthält noch deutlich erkennbare Reste der ursprünglichen Kristallstruktur [42]. Beim anderen Verfahren werden die Probenatome zufällig im Simulations-

volumen platziert und die so erzeugte Probe ins thermische Gleichgewicht gebracht [71, 72, 150, 151]. Diese Methode liefert Proben, die den realen Gegebenheiten besser entsprechen, daher kommt hier eine nach diesem Verfahren erzeugte Probe [72] zum Einsatz. Zunächst wurde ein Simulationsvolumen von  $14 \times 14 \times 28 \text{ \AA}^*$  mit 600 Kohlenstoff- und 400 Wasserstoffatomen befüllt. Dabei wurde die Position jedes Atoms durch drei Zufallszahlen bestimmt. In allen drei Raumrichtungen wurden periodische Randbedingungen angenommen. Mittels des Thermostaten wurde die Probe vier mal auf 3000 K aufgeheizt und anschließend wieder auf 200 K abgekühlt. Anschließend wurden die periodischen Randbedingungen in  $z$ -Richtung aufgehoben und die Probe 300 ns ausgeheilt. Dabei verließen einige Atome die Probe, so dass die endgültige Probe nur noch 592 Kohlenstoff- und 394 Wasserstoffatome enthält. Die Probe ins thermische Gleichgewicht zu bringen ist ein zeitintensiver Schritt, hier wurden einige Wochen Rechenzeit benötigt. Im Bezug auf die Paarkorrelation, Dichte und Kohlenstoff zu Wasserstoff Verhältnis stimmt die Probe gut mit Messungen an realen a-C:H Schichten überein [152]. Eine dreidimensionale Darstellung der Probe ist in Abb. 3.3 gegeben.

**Erzeugung der Projektile** Als Projektile wurden die Kohlenwasserstoffradikale CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, einfache Kohlenstoffatome sowie die stabilen Moleküle Methan, Ethan und Ethin benutzt. Von allen Projektilen wurden sowohl normale als auch deuterierte Varianten eingesetzt.

Die Projektile wurden unabhängig in einer eigenen Simulation erzeugt. Dadurch ist sichergestellt, dass die Projektile in der Simulation stabil sind, was bei der Benutzung experimentell bestimmter Atompositionen nicht garantiert werden könnte, weil das Wechselwirkungspotential nur für stabile Kohlenwasserstoffmoleküle optimiert ist. Die Form des Methanmoleküls ist bekannt, 4 Wasserstoffatome sind tetraedrisch um ein einzelnes Kohlenstoffatom angeordnet. Im Minimum des Wechselwirkungspotentials liegt die Bindungslänge bei  $1,068 \text{ \AA}$ , etwa 1,5% unter dem experimentell bestimmten Wert von  $1,085 \text{ \AA}$  [153]. Das Molekül wird in diese Konfiguration gebracht, indem die experimentell bestimmte Konfiguration langsam auf 0 K abgekühlt wird.

Aus dem Methanmolekül werden die radikalischen Projektile erzeugt, indem die Wasserstoffatome sukzessive entfernt und der (nun angeregte) Rest auf 0 K abgekühlt wurde. Dadurch entsprechen die Positionen der Atome in den Projektilen den Minima des Wechselwirkungspotentials.

Das CH<sub>3</sub>-Radikal ist planar mit einem Bindungswinkel von  $120^\circ$  aufgebaut. Die Bindungslänge im CH<sub>3</sub>-Radikal beträgt  $1,078 \text{ \AA}$ , ist also größer als beim

---

\*In diesem Kapitel werden Längen in der in der Molekulardynamik üblichen, aber nicht SI-konformen Einheit Ångström ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) angegeben.

CH<sub>4</sub>, obwohl zu erwarten wäre, dass die drei verbleibenden Wasserstoffatome stärker gebunden sind und damit näher am Kohlenstoffatom liegen.

Die Bindungen im CH<sub>2</sub>-Radikal sind 1,102 Å lang, also noch länger als im CH<sub>3</sub>-Radikal. Das Molekül ist linear aufgebaut.

Im CH-Radikal hat die Bindung eine Länge von 1,12 Å.

Von CH<sub>4</sub> bis CH wird die CH-Bindungslänge mit abnehmender Anzahl Wasserstoffatome größer, aber erst im CH<sub>2</sub> ist die Bindungslänge größer als die experimentell bestimmte Bindungslänge in Methan.

Die Simulation reproduziert die Strukturen von Methan und Ethin (Acetylen) gut. Beim Ethan berücksichtigt die Simulation allerdings nicht die Ausrichtung der beiden CH<sub>3</sub>-Endgruppen zueinander, da das Potential nur nächste und übernächste Nachbarn berücksichtigt. An verschiedenen Kohlenstoffatomen hängende Wasserstoffatome können sich daher nicht mehr direkt beeinflussen.

Die durch die veränderten Positionen verursachten Änderungen der potentiellen Energie der Projektile bleiben deutlich unter 1 eV und fallen daher gegen die kinetische Energie des Projektils nicht ins Gewicht. Die Projektile werden später mit 0 K in die Simulation eingesetzt, denn auch die innere Energie des Projektils ist gegen die kinetische Energie des Projektils vernachlässigbar.

**Deuterierte Projektile** Die deuterierten Projektile wurden erzeugt, indem die Masse der Wasserstoffatome auf 2,014 amu gesetzt wurde. Um sicherzustellen, dass die Atome in den Minima des Wechselwirkungspotentials sitzen, wurde das System mit den geänderten Massen wieder auf 0 K abgekühlt. Die Änderung der Wasserstoffisotope verursachen keine Änderungen in der Struktur der Projektile, so wie man es beim Austausch von Isotopen erwartet.

### 3.1.3 Ablauf der Simulation

Die Simulation läuft insgesamt 1000 mal nach dem folgenden Schema ab:

- Das Projektil wird über einer Kopie der Probe positioniert.
- Die Simulation startet mit diesen Anfangsbedingungen und endet nach einer simulierten Zeit von 10 ps, entsprechend 40000 Zeitschritten von je 0,25 fs.
- Nur das Endergebnis der Simulation, d.h. die Positionen und Geschwindigkeiten aller an der Simulation beteiligten Teilchen am Ende der Simulation werden gespeichert.

- Die Analyse des Simulationslaufes läuft direkt im Anschluss an die Simulation und speichert ihre unmittelbaren Ergebnisse zusammen mit den Simulationsergebnissen und den Anfangsbedingungen der Simulation.

Alle beschriebenen Schritte laufen unabhängig voneinander ab und werden je nach Verfügbarkeit auf verschiedene Rechner verteilt. Maximal laufen bis zu 113 Simulationen gleichzeitig auf 29 Maschinen.

Die statistische Analyse der Einzelergebnisse wird durchgeführt, sobald alle 1000 Einzelsimulationen abgeschlossen sind. Im Anschluss werden die Simulationsergebnisse komprimiert, archiviert und die unkomprimierten Daten gelöscht, um Platz für weitere Simulationen zu schaffen. Die Ergebnisse der statistischen Analyse werden in einer Datenbank gespeichert, wo ein schneller Zugriff möglich ist.

Es ist möglich, die Positionen der Teilchen in regelmäßigen Abständen zu speichern, um die Simulation als Film darzustellen. Der Speicherbedarf hierfür ist jedoch sehr groß, so dass in den meisten Fällen darauf verzichtet wurde. Die Simulation ist deterministisch, d.h. ihre Ergebnisse hängen nur von den Anfangsbedingungen ab. Daher kann man die zeitliche Entwicklung der Simulation für ausgewählte Fälle neu errechnen, falls die Daten nachträglich benötigt werden.

**Parameterraum** Die Anfangsbedingungen für die Simulation lassen sich durch elf Parameter vollständig beschreiben. Im Einzelnen sind dies:

- Die Wahl von Probe und Projektil
- Die Position des Projektils zu Beginn der Simulation (drei Parameter)
- Die Geschwindigkeit und die Flugrichtung des Projektils (drei Parameter)
- Die (statische) Rotation des Projektils (drei Parameter)

Innere Freiheitsgrade des Projektils, also Rotationen und Vibrationen, werden nicht angeregt. Wenn man diese noch mit berücksichtigt, kommen noch weitere Parameter für die Rotationsgeschwindigkeiten und für die Vibrationsfreiheitsgrade hinzu.

Das Ergebnis der Simulation wird zusätzlich noch von den globalen Simulationsparametern, wie der Größe der Zeitschritte und den Einstellungen für Temperaturregelung und Wechselwirkungspotential, beeinflusst. Diese Parameter wurden jedoch für alle Simulationen konstant gehalten.

Die Haftkoeffizienten sollen in Abhängigkeit von Projektilspezies, kinetischer Energie des Projektils, Einfallswinkel und Wasserstoffisotop betrachtet werden. Diese Parameter werden abgerastert, es werden für alle Projektile in den Protium- und Deuteriumvarianten sieben verschiedene Energien von 5 eV bis 100 eV und fünf verschiedene Einfallswinkel zwischen senkrechtem Einfall ( $0^\circ$ ) und  $88^\circ$  simuliert.

Für jede Einstellung dieser Parameter werden 1000 Simulationen durchgeführt. In jeder einzelnen werden die übrigen Parameter

- Startposition des Projektils entlang der Oberfläche
- Rotation der Einfallsrichtung um die  $z$ -Achse
- Rotation des Projektils

auf zufällige Werte gesetzt. Die Startposition aller Projektile liegt in einer Ebene  $4 \text{ \AA}$  über der Probenoberfläche, nur die Position in dieser Ebene wird zufällig gewählt. Die inneren Freiheitsgrade der Projektile sind in der Simulation nicht angeregt, da die in ihnen gespeicherte Energie gegen die kinetische Energie des Projektils vernachlässigbar ist [153].

### 3.1.4 Auswertung

Nach dem Ende der Simulation muss zunächst bestimmt werden, welche Atome an die Probe gebunden sind und welche nicht. Die Simulation liefert keine unmittelbare Informationen darüber, welche Atome an welche gebunden sind. Deshalb müssen zunächst die Bindungen zwischen den Atomen bestimmt werden. Im Sinne dieser Analyse werden zwei Atome als aneinander gebunden betrachtet, deren Abstand weniger als  $2 \text{ \AA}$  beträgt. Der Schwellenwert von  $2 \text{ \AA}$  wurde so gewählt, dass die meisten Atome in der Probe Bindungen zu ihren Nachbaratomen, aber keine direkten Bindungen zu den übernächsten Nachbarn haben. Aus dieser Analyse ergibt sich ein Netzwerk von Bindungen, das in mehrere Gruppen von Atomen zerfällt, die untereinander keine Bindungen haben. Die Probe selbst besteht aus mehreren solcher Gruppen, einer sehr großen, die fast alle Probenatome enthält, und einigen kleinen, weit unten in der Probe eingeschlossenen Gruppen.

Als zerstäubt werden Atome angesehen, die ursprünglich aus der Probe stammen und die nach dem Experiment nicht direkt oder indirekt an die Probe gebunden sind. Reflektierte Atome sind diejenigen, die aus dem Projektil stammen und am Ende der Simulation nicht an die Probe gebunden sind.

**Emittierte Teilchen** Diese Art der Analyse liefert den Aufbau des Moleküls, an das ein gegebenes Atom gebunden ist. Die Betrachtung der zerstäubten und reflektierten Moleküle liefert auch, welche Spezies die Oberfläche während der Simulation verlassen. Im einfachsten Fall wird hieraus durch einfache Zählung errechnet, wieviele Moleküle einer Spezies die Oberfläche bei bestimmten Beschussbedingungen verlassen.

Aus denselben Daten ließe sich auch errechnen, unter welchem Winkel und mit welcher Energie die Teilchen die Oberfläche verlassen. In einem einzelnen Simulationslauf verlassen jedoch selten mehr als zwei Moleküle die Probe. Das Spektrum der emittierten Moleküle umfasst dabei von einem einzelnen Wasserstoffatom bis zu  $C_3H_x$ -Molekülen sehr viele unterschiedliche Spezies. Daher sind die Zählraten für jedes einzelne Molekül sehr gering. Damit kann man zwar die Gesamtzahl einer bestimmten Molekülspezies bestimmen, die Energie- oder Winkelverteilungen dieser Moleküle lassen sich jedoch wegen der zu geringen Zählraten nicht mehr zuverlässig bestimmen.

**Definition der gesuchten Größe** Solange das Projektil nur aus einem Atom besteht, ist die Definition des Haftkoeffizienten einfach: man dividiert die Anzahl der haftenden Atome durch die Anzahl der eingeschossenen Atome. Mit Molekülen als Projektilen ist die Definition komplexer, denn das Projektil kann auf der Oberfläche zerbrechen und nur ein Teil davon haften bleiben. Gleichzeitig können Atome aus der Probe herausgeschlagen werden. In diesem Fall reicht eine Zahl nicht mehr aus, um die Vorgänge an der Oberfläche adäquat zu beschreiben. Um dieser erhöhten Komplexität gerecht werden zu können, werden drei Größen definiert:

**Bruttohaftkoeffizient  $S_{\text{brutto}}$ :** Die Anzahl der Kohlenstoffatome aus dem Projektil, die pro Einschlag auf der Oberfläche haftet.

**Zerstäubungsausbeute  $Y$ :** Die Anzahl an Kohlenstoffatomen aus der Probe, die von einem Einschlag aus der Oberfläche herausgeschlagen werden.

**Nettohaftkoeffizient  $S_{\text{net}}$ :** Die Änderung der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Probe pro Simulationslauf

Diese Größen werden jeweils nur für die Kohlenstoffatome bestimmt, da das Haften des Kohlenstoffs das Schichtwachstum begrenzt (in den Projektilen ist bis zu viermal so viel Wasserstoff wie Kohlenstoff, in der gewachsenen Schicht ist mehr Kohlenstoff als Wasserstoff). Die Werte werden durch die Anzahl der Kohlenstoffatome im Projektil dividiert, so dass der Haftkoeffizient immer auf eins begrenzt ist. Für ein  $C_2H_x$  Projektil, von dem nur ein

Kohlenstoffatom haftet, ergibt sich so ein Haftkoeffizient von 0,5. Die gleichen Parameter lassen sich entsprechend auch für die Wasserstoffatome in Probe und Projektil definieren. Bei realen Experimenten sind die Atome von Probe und Projektil ununterscheidbar, so dass nur der Nettohaftkoeffizient bestimmt werden kann. Diese mit experimentellen Ergebnissen vergleichbare Größe ergibt sich direkt aus den beiden anderen:

$$S_{\text{net}} = S_{\text{brutto}} - Y \quad (3.3)$$

**Statistische Analyse** Die Ergebnisse eines einzelnen Simulationslaufes sind wenig aussagekräftig, weil nur ganze Atome die Probe verlassen können. In der Regel ist man an den Erwartungswerten der gesuchten Größen für viele Simulationen interessiert. Die Simulation kann in jedem Durchlauf nur eines aus einer begrenzten Menge an möglichen Ergebnissen haben. Bei der Bestimmung des Haftkoeffizienten können nicht mehr Projektilatome an der Probe haften, als Atome im Projektil sind. In einer einzelnen Simulation mit einem C<sub>2</sub> Molekül als Projektil kann der Haftkoeffizient nur die Werte 0, 0,5 und 1 annehmen.

Der gesuchte Erwartungswert berechnet sich dann als

$$E(S) = p(S = 0) \cdot 0 + p(S = 0,5) \cdot 0,5 + p(S = 1) \cdot 1 \quad (3.4)$$

Bei der Berechnung der Zerstäubungsausbeute sind wesentlich mehr verschiedene Ergebnisse der Simulation möglich. Allgemein berechnet sich der Erwartungswert einer Größe  $X$  mit den  $k$  möglichen Werten  $x_i$  als

$$E(X) = \sum_i p(X = x_i) \cdot x_i \quad (3.5)$$

Um diese Erwartungswerte (und die zugehörigen Unsicherheiten) zu bestimmen, müssen zuerst die Wahrscheinlichkeiten  $p(X = x_i)$  aus den Ergebnissen der Simulation bestimmt werden.

Wenn man die Wahrscheinlichkeiten  $p(X = x_i)$  kennt, lässt sich die Wahrscheinlichkeit, in einer Experimentserie genau  $n_i$  mal das Ergebnis  $x_i$  zu erhalten durch eine Multinomialverteilung [132]

$$P(n_{1\dots k}) = \prod_{i=1}^k p(X = x_i)^{n_i} \quad (3.6)$$

beschreiben. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit bei der Simulation die  $n_{1\dots k}$  als Ergebnis zu bekommen, durch (3.6) beschrieben wird, wenn man die Wahrscheinlichkeiten  $p_i = p(X = x_i)$  kennt.

Mit der Bayesschen Formel

$$P(p_{1\dots k}|n_{1\dots k}) = \frac{P(n_{1\dots k}|p_{1\dots k}) \cdot P(p_{1\dots k})}{P(n_{1\dots k})} \quad (3.7)$$

lässt sich aus diesem Zusammenhang die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Satz von Einzelwahrscheinlichkeiten  $p_{1\dots k}$  bestimmen [154].

Die wahrscheinlichsten Werte für die  $p_{1\dots k}$  wird durch das Maximum von  $P(p_{1\dots k}|n_{1\dots k})$  definiert. Die Wahrscheinlichkeit  $P(n_{1\dots k})$ , die Ergebnisse  $n_{1\dots k}$  bei einer Simulationsserie zu erhalten hängt nicht von  $p_{1\dots k}$  ab, beeinflusst also nicht die Position des Maximums.  $P(p_{1\dots k})$  beschreibt das Vorwissen, das über die Wahrscheinlichkeiten  $p_{1\dots k}$  existiert. In diesem Fall ist bekannt, dass die Summe der Wahrscheinlichkeiten der Einzelereignisse eins sein muss, denn es werden alle möglichen Ereignisse betrachtet.

Die Wahrscheinlichkeit  $P(p_{1\dots k}|n_{1\dots k})$  wird unter diesen Voraussetzungen durch eine Dirichlet-Verteilung beschrieben [132]. Diese wird durch einen Satz von  $k$  Parametern  $x_{1\dots k}$  beschrieben, die nach

$$x_i = n_i + 1 \quad (3.8)$$

aus den Einzelereignishäufigkeiten errechnet werden.

Aus dieser Rechnung ergibt sich der wahrscheinlichste Wert der gesuchten Größe. Eine Aussage über die statistische Unsicherheit dieses Werts lässt sich aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(p_{1\dots k}|n_{1\dots k})$  berechnen. Hierfür wird eine große Anzahl Zufallszahlen aus dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung erzeugt [132]. Die statistische Unsicherheit der Ergebnisse ergibt sich aus der Streuung dieser Zufallszahlen. Ein auf diese Weise erzeugter Fehlerbalken ist in allen Darstellungen der Ergebnisse als Fehlerbalken eingetragen.

### 3.1.5 Ergebnisse

Der Haftkoeffizient wurde in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Teilchens, dem Einfallswinkel, der chemischen Zusammensetzung des Projektils und der Wahl des Wasserstoffisotops bestimmt.

Zunächst wird das grundlegende Verhalten der Energie- und Winkelabhängigkeit präsentiert.

**Energieabhängigkeit** Abbildung 3.4 zeigt die Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten von der Energie des einfallenden  $\text{CH}_3$  Moleküls und die Zusammensetzung des Nettohaftkoeffizienten als Differenz von Bruttohaftkoeffizient und Zerstäubungsausbeute. Die Haftkoeffizienten sind auf der linken Skala von unten nach oben angetragen, die Zerstäubungsausbeute ist

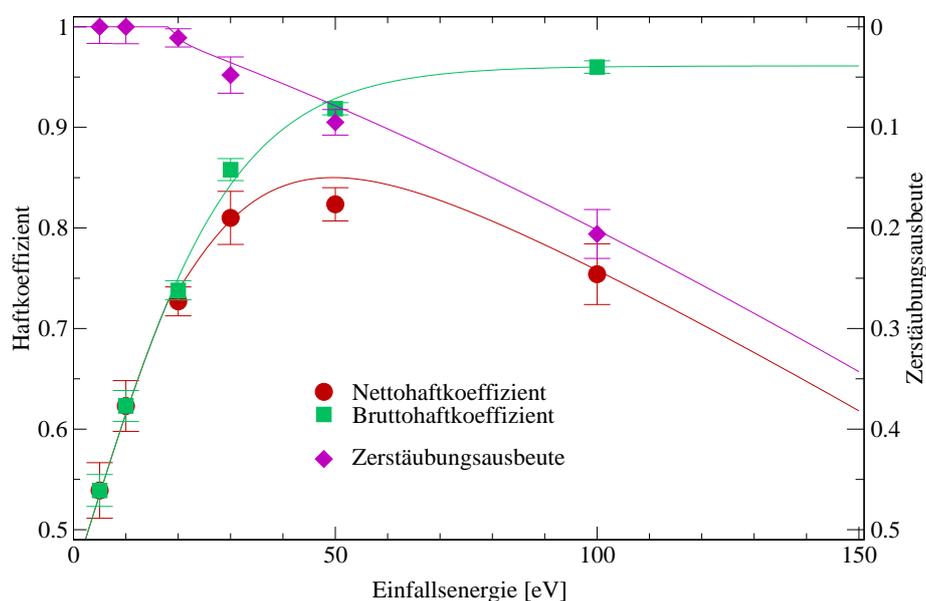


Abbildung 3.4: Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten von  $\text{CH}_3$  und die Zusammensetzung aus Bruttohaftkoeffizient und Zerstäubungsausbeute. Die Zerstäubungsausbeute ist auf der rechten Skala von oben nach unten angetragen. Die Linien sind die Graphen der Interpolationsfunktionen (siehe Kapitel 3.1.6).

auf der rechten Skala von *oben nach unten* mit der gleichen Skalierung angetragen. Auf diese Weise ist deutlich zu erkennen, welche Komponente das Verhalten des Nettohaftkoeffizienten dominiert. Bei der niedrigsten betrachteten Energie von 5 eV beginnt der Bruttohaftkoeffizient bei etwa 0,5 und steigt bis etwa 50 eV annähernd linear an. Darüber geht der Bruttohaftkoeffizient in Sättigung, das Maximum liegt bei etwa 0,9.

Die dagegen arbeitende Zerstäubung ist für Energien unter 20 eV bei Null und steigt bei höheren Energien näherungsweise linear an.

Der Nettohaftkoeffizient steigt für Energien bis 50 eV zunächst gemeinsam mit dem Bruttohaftkoeffizienten an und erreicht bei etwa 50 eV mit einem Wert von 0,8 ein Maximum und fällt dann für höhere Energien linear ab.

Anders als bei  $\text{CH}_3$  ist der Bruttohaftkoeffizient von  $\text{CH}_4$  (Abb. 3.5) bei den niedrigsten simulierten Energien nahe bei Null und ändert sich bis 10 eV nur sehr wenig. Der steile Anstieg, der bei  $\text{CH}_3$  am unteren Ende der Energieskala zu beobachten ist, findet sich bei  $\text{CH}_4$  zwischen 20 eV und 50 eV. Auch für

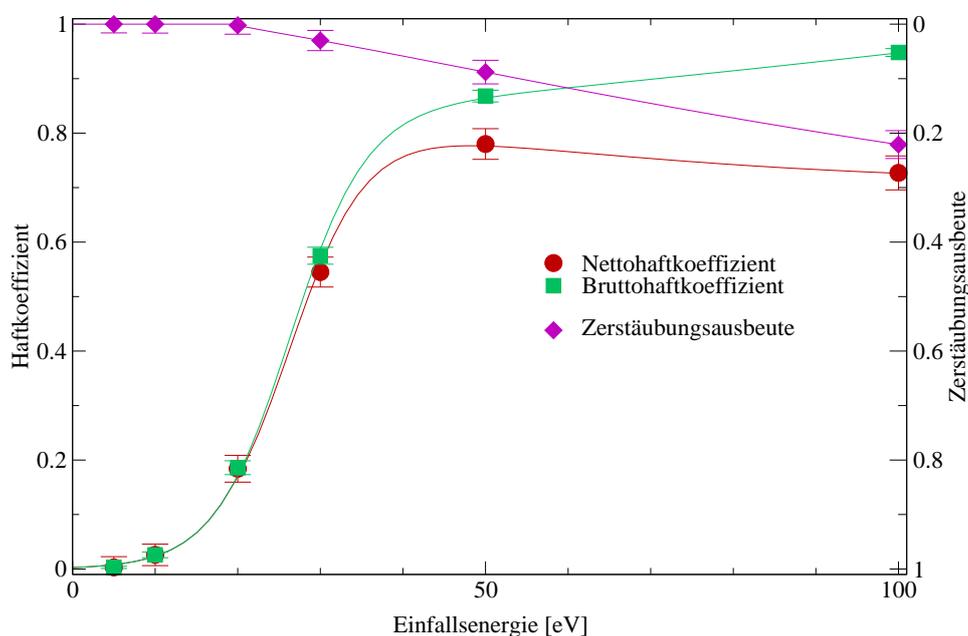


Abbildung 3.5: Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten von  $\text{CH}_4$  und seine Zusammensetzung als Differenz von Bruttohaftkoeffizient und Zerstäubungsausbeute. Die Zerstäubungsausbeute ist auf der rechten Skala von oben nach unten angetragen. Die Linien sind die Graphen der Interpolationsfunktionen (siehe Kapitel 3.1.6)

$\text{CH}_4$  geht der Bruttohaftkoeffizient über 50 eV in Sättigung, der maximale Wert liegt mit 0,95 sogar geringfügig höher als bei  $\text{CH}_3$ . Die Zerstäubungsausbeute von  $\text{CH}_4$  verhält sich sehr ähnlich wie die von  $\text{CH}_3$ , die Zerstäubung setzt jedoch erst bei etwas höherer Energie ein. Der sich daraus ergebende Nettohaftkoeffizient hat sein Maximum bei einer Teilchenenergie von etwa 50 eV. Im Maximum hat der Nettohaftkoeffizient einen Wert von knapp 0,8. Unterhalb des Maximums wird der Nettohaftkoeffizient fast ausschließlich durch den Bruttohaftkoeffizienten bestimmt. Bei höheren Energien geht der Bruttohaftkoeffizient in Sättigung, dort dominiert die Zerstäubung das Verhalten.

**Winkelabhängigkeit** Die Abhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten vom Einfallswinkel ist in Abbildung 3.6 für  $\text{CH}_3$  bei einer Projektilenergie von 100 eV dargestellt. Der Einfallswinkel wird gegen die Oberflächennormale gemessen, der größte Winkel beträgt  $88^\circ$ . Auch hier sind zusätzlich der Brut-

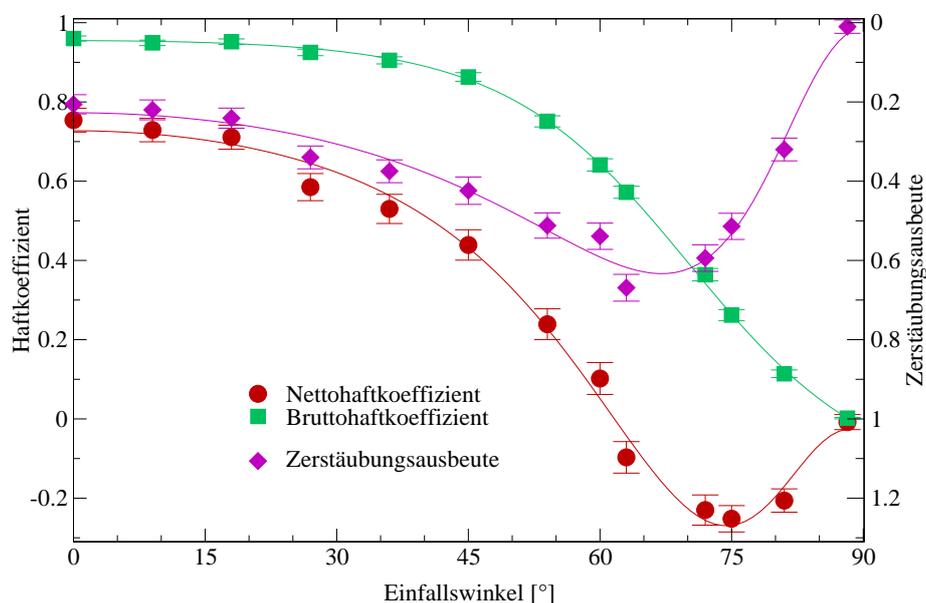


Abbildung 3.6: Winkelabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten von  $\text{CH}_3$  bei 100 eV und seine Zusammensetzung aus Bruttohaftkoeffizient und Zerstäubungsausbeute. Die Linien sind die Graphen der Interpolationsfunktionen (siehe Kapitel 3.1.6).

tohaftkoeffizient und die Zerstäubungsausbeute mit eingezeichnet, mit der Zerstäubungsausbeute auf der rechten Skala von oben nach unten.

Für streifenden Einfall (entsprechend  $90^\circ$  gegen die Oberflächennormale) ist der Bruttohaftkoeffizient null und steigt zu kleineren Winkeln an. Bei Einfallswinkeln  $< 45^\circ$  geht der Bruttohaftkoeffizient in Sättigung, bei senkrechtem Einfall erreicht er einen Wert von 0,95.

Die Zerstäubungsausbeute für senkrechten Einfall liegt bei 0,2 und steigt zu höheren Winkeln an bis sie bei etwa  $60^\circ$  mit 0,6 ein Maximum erreicht, das in Abb. 3.6 durch die umgekehrte Auftragung wie ein Minimum aussieht. Für weiter steigenden Einfallswinkel geht die Zerstäubungsausbeute bis zum streifenden Einfall auf Null zurück.

Der Nettohaftkoeffizient ist für senkrechten Einfall maximal und fällt zu größeren Einfallswinkeln hin ab. Für Einfallswinkel über  $60^\circ$  führt die starke Zerstäubung zu einer Nettoerosion. Bei Winkeln in diesem Bereich wird also keine Schicht abgeschieden.

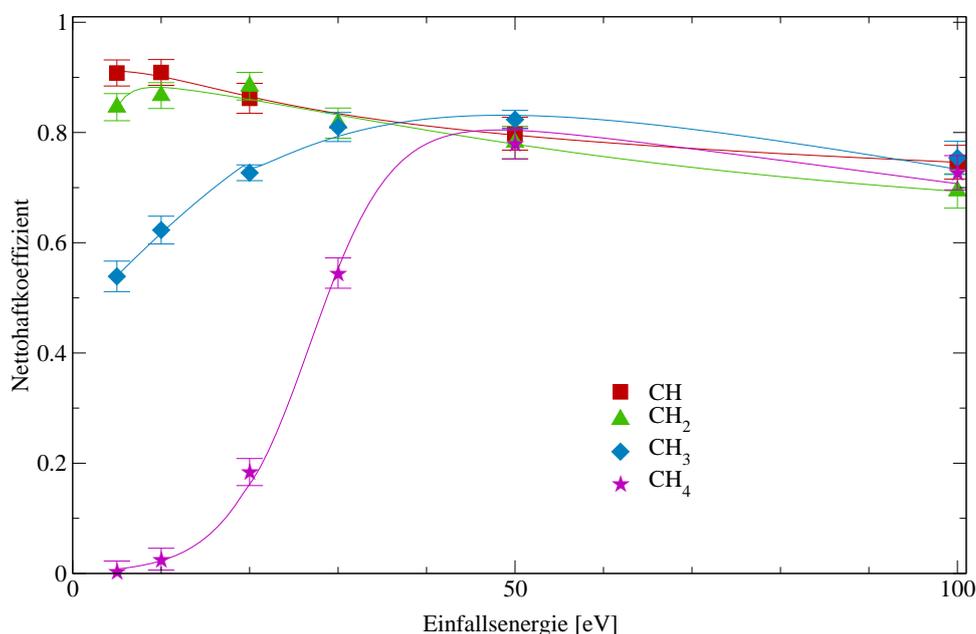


Abbildung 3.7: Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten bei verschiedenen Projektilspezies. Die Linien sind die Graphen der Interpolationsfunktionen (siehe Kapitel 3.1.6)

**Projektilspezies** Abb. 3.7 zeigt die Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten verschiedener CH<sub>x</sub> Spezies.

Der Haftkoeffizient von CH fällt über den gesamten untersuchten Bereich fast linear von 0,95 auf 0,88 ab. Die anderen Spezies zeigen bei höheren Energien fast den identischen Abfall, haben jedoch bei niedrigen Energien geringere Werte. Bei CH<sub>2</sub> liegt der Haftkoeffizient bei Energien unter 20 eV um bis zu 5% unter dem von CH. Der Haftkoeffizient von CH<sub>3</sub> erreicht erst bei 30 eV den von CH. Zwischen 5 eV und 30 eV steigt der Haftkoeffizient von 55 % auf annähernd 80 % an. CH<sub>4</sub> zeigt ein deutlich anderes Verhalten als die CH<sub>x</sub> Radikale. Bei Energien bis 10 eV ist der Haftkoeffizient praktisch null und steigt dann bis 50 eV steil an. Ab 50 eV ergeben sich fast identische Werte wie bei den anderen CH<sub>x</sub> Projektilen, ein konstanter Wert von 75 % wäre für alle Projektiltypen in diesem Bereich mit den Daten verträglich.

Abb. 3.8 vergleicht die Nettohaftkoeffizienten der benutzten Spezies für Energien von 5 eV und 50 eV. Die Projektile sind auf der x-Achse nach ihrer Masse geordnet aufgetragen, die beiden C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> Moleküle erscheinen somit ganz rechts.

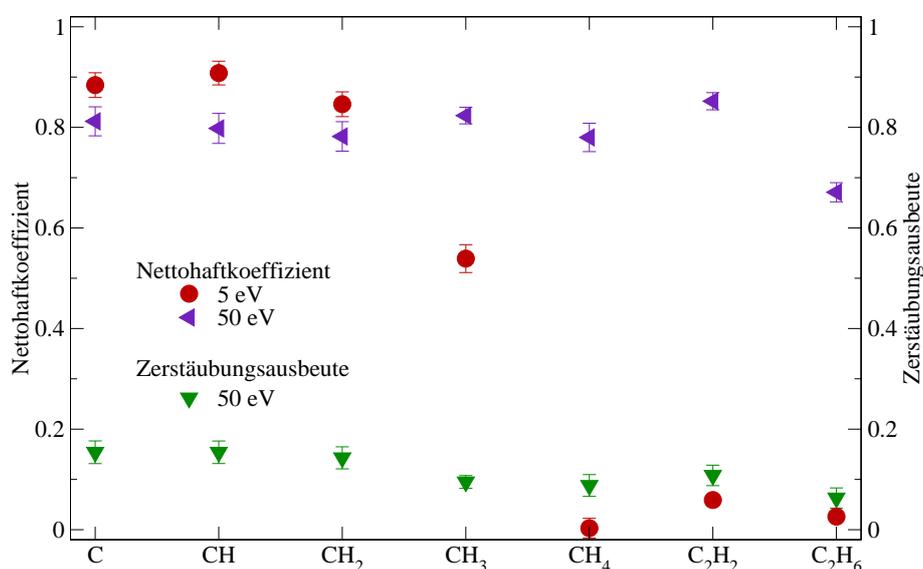


Abbildung 3.8: Haftkoeffizient in Abhängigkeit von Projektilspezies und Einfallenergie, für 50 eV zusätzlich Zerstäubungsausbeute

Bei 50 eV ist der Haftkoeffizient fast unabhängig von der Projektilspezies, nur der Haftkoeffizient von Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ist signifikant niedriger.

Im Gegensatz dazu ist bei einer Projektilenergie von 5 eV der Haftkoeffizient stark vom Projektil abhängig und sinkt mit steigender Wasserstoffatomanzahl von 90 % bei reinem Kohlenstoff auf Null bei CH<sub>4</sub> ab. Die Haftkoeffizienten der Projektile C, CH und CH<sub>2</sub> sind dabei fast identisch, bei CH<sub>3</sub> liegt der Haftkoeffizient nur noch bei 60 %. Die stabilen Kohlenwasserstoffspezies Methan, Ethan und Ethin haben bei 5 eV sehr niedrige Haftkoeffizienten, wobei Ethan und Ethin einen etwas höheren Haftkoeffizienten als Methan aufweisen.

**Isotopeneffekte** Zusätzlich zu den Simulationen mit normalen Kohlenwasserstoffen wurden solche mit deuterierten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Dafür wurde die Masse des Wasserstoffs von 1,007 amu auf 2,014 amu geändert.

In Abb.3.9 ist die Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten für CH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> jeweils mit Protium und Deuterium dargestellt.

Bei CH<sub>3</sub> ist der Unterschied zwischen der normalen und der deuterierten

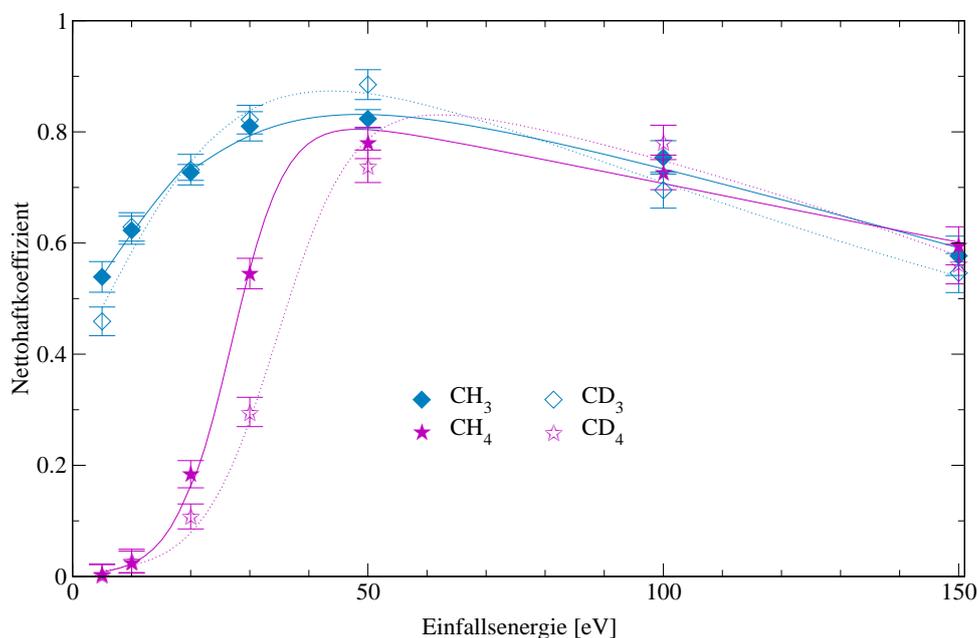


Abbildung 3.9: Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten bei Verwendung der Wasserstoffisotope Protium und Deuterium. Die Linien sind die Graphen der Interpolationsfunktionen (siehe Kapitel 3.1.6)

Variante über den gesamten untersuchten Energiebereich vernachlässigbar.

Der Haftkoeffizient von Methan zeigt allerdings einen deutlichen Unterschied zwischen der protinierten und der deuterierten Variante: Zwischen 20 eV und 50 eV ist der Haftkoeffizient von CD<sub>4</sub> signifikant niedriger als der von CH<sub>4</sub>. Der steile Anstieg, der bei CH<sub>4</sub> bei Energien zwischen 10 eV und 50 eV liegt, ist bei CD<sub>4</sub> um etwa 10 eV zu höheren Energien hin verschoben. Bei höheren Energien ist kein Unterschied im Haftkoeffizienten zwischen CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> mehr festzustellen.

Die Verschiebung verschwindet, wenn der Haftkoeffizient nicht wie in Abb. 3.9 auf der Energieachse sondern wie in Abb. 3.10 auf der Geschwindigkeitsskala dargestellt wird. Bei gleicher kinetischer Energie haben die beiden Isotopenvarianten des Projektils verschiedene Geschwindigkeiten. Die Geschwindigkeiten der deuterierten Projektile sind durch ihre höhere Masse etwas geringer als die derjenigen mit normalem Wasserstoff. In dieser Darstellung passen die Haftkoeffizienten von CD<sub>4</sub> bei Energien unter 50 eV gut zu denen von CH<sub>4</sub>. Bei CH<sub>3</sub> ergibt sich in der Geschwindigkeitsdarstellung keine verbesserte Übereinstimmung. Ab 50 eV, wenn die Zerstäubung das

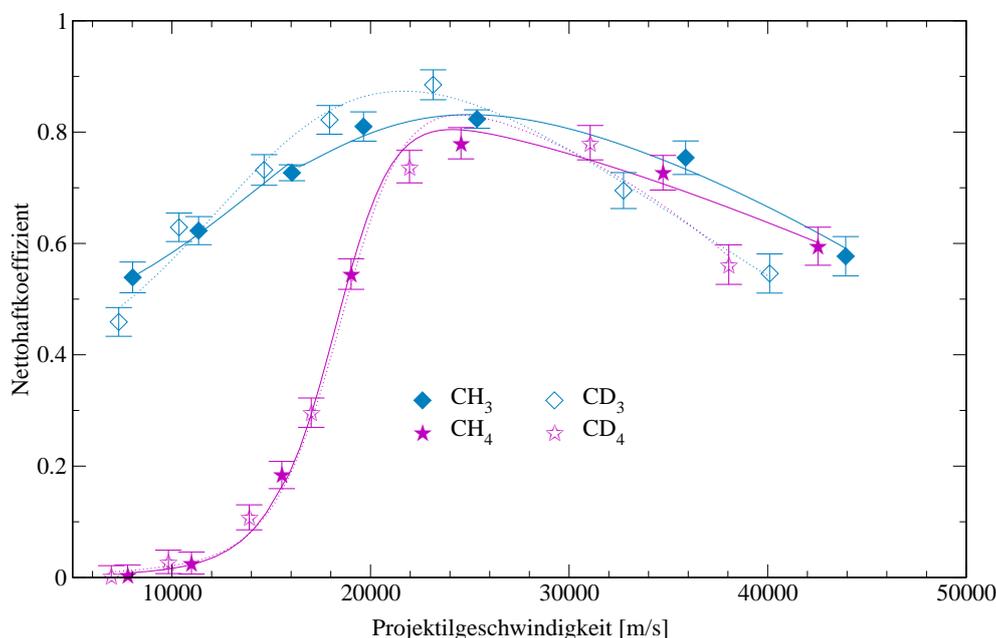


Abbildung 3.10: Nettohaftkoeffizient, aufgetragen gegen die Projektilgeschwindigkeit für verschiedene Wasserstoffisotope. Die Linien sind aus den Interpolationsfunktionen aus Kapitel 3.1.6 abgeleitet.

Verhalten des Nettohaftkoeffizienten dominiert, sind die Abweichungen zwischen den protinierten und deuterierten Spezies auf der Energieskala kleiner. Die Geschwindigkeitsdarstellung liefert für alle untersuchten stabilen Projektile (Methan, Ethan und Ethin) eine bessere Übereinstimmung zwischen den normalen und den deuterierten Spezies.

Daraus lässt sich schließen, dass die Nettohaftung bei den stabilen Projektile durch einen geschwindigkeitsabhängigen Effekt bestimmt wird, während bei den radikalischen Projektile ein energieabhängiger Effekt die Haftung bestimmt.

**Diskussion** Die Ergebnisse der molekulardynamischen Simulation geben das erwartete Verhalten des Haftkoeffizienten gut wieder. Insbesondere erscheint das Verhalten bei niedrigen Energien realistisch, wo bei CH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> die Haftkoeffizienten stark abfallen. Dass die Haftkoeffizienten stark von der Anzahl der Wasserstoffatome abhängen, so dass CH<sub>4</sub> wesentlich schwächer haftet als die radikalischen Spezies, erscheint glaubwürdig, da die Radikale sich leichter an die Oberfläche binden können. Es zeigen sich allerdings zum

Teil deutliche Abweichungen zwischen den simulierten und den experimentell bestimmten Daten (siehe Kapitel 4.1). Diese Unterschiede können teilweise darauf zurückgeführt werden, dass nur eine einzige Probe für alle Einfallswinkelenergien benutzt wurde, die Zusammensetzung der aufwachsenden Schicht aber von der Einfallswinkelenergie abhängt [24].

### 3.1.6 Interpolation

Die MD-Simulationen sind im Verhältnis zur experimentellen Bestimmung des Haftkoeffizienten extrem schnell, dennoch ist eine Rechenzeit von einigen Stunden wesentlich zu lang, um sie in einer Transportsimulation hunderte Male durchzuführen. Daher muss eine Methode gefunden werden, die Ergebnisse mit einer einfachen Formel zu reproduzieren.

Es wurde bereits festgestellt, dass man den Haftkoeffizienten nicht durch eine einzige Zahl beschreiben kann, da er in die Bruttohaftung und Zerstäubung zerfällt. Diese beiden Komponenten zeigen ein unterschiedliches Verhalten, daher werden sie auch bei der Interpolation unabhängig betrachtet.

**Zerstäubungsausbeute** Die Zerstäubung von Materialien durch energetische Teilchen wurde gründlich erforscht, daher existieren bereits Formeln, die die Energie- und Einfallswinkelabhängigkeit gut reproduzieren [155–158]. Die Formeln von Eckstein [158] sind davon die am weitesten entwickelten. Die Formeln modellieren die Energie- und Winkelabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute weitgehend unabhängig voneinander. Die Energieabhängigkeit wird als

$$Y(E_0) = q s_n^{KrC}(\varepsilon_L) \frac{\left(\frac{E_0}{E_{th}} - 1\right)^\mu}{\lambda/w(\varepsilon_L) + \left(\frac{E_0}{E_{th}} - 1\right)^\mu} \quad (3.9)$$

dargestellt, wobei das sogenannte *nuclear stopping* ( $s_n^{KrC}$ ) als

$$s_n^{KrC}(\varepsilon_L) = \frac{1}{2} \frac{\ln(1 + 1,2288\varepsilon_L)}{w(\varepsilon_L)} \quad (3.10)$$

mit

$$w(\varepsilon_L) = \varepsilon_L + 0,1728\sqrt{\varepsilon_L} + 0,008\varepsilon_L^{0,1504} \quad (3.11)$$

definiert ist. Die Formel ist auf die Modellierung von einfachen Zerstäubungsprozessen optimiert, bei denen sowohl das zerstäubte Material wie auch das Projektil nur aus einer Atomsorte aufgebaut sind.

In die Formel geht nicht direkt die Energie des Projektils ein sondern die *reduzierte Energie*

$$\varepsilon_L = E_0 \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a_L}{Z_1 Z_2 e^2} = E_0 / \varepsilon,$$

in die die Massen der Projektil- ( $M_1$ ) und Probenatome ( $M_2$ ) sowie deren Kernladungszahlen ( $Z_1$  und  $Z_2$ ) mit eingehen. Diese Größen sind für die verwendeten Kohlenwasserstoffspezies jedoch nicht definiert. In dieser Arbeit wird generell nur der Kohlenstoff betrachtet, daher werden sowohl für die Projektil- wie auch für die Probenmasse und Kernladungszahl die von Kohlenstoff verwendet.

Der Faktor  $a_L$  ist die Lindhard'sche Abschirmlänge

$$a_L = \left( \frac{9\pi^2}{128} \right)^{1/3} a_B \left( Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{-1/2} \quad (3.12)$$

mit dem Bohrschen Radius  $a_B = 0,0529177$  nm [159]. Bei ihrer Berechnung muss beachtet werden, dass die Formeln in cgs-Einheiten angegeben sind und für die Auswertung in SI-Einheiten die Größe  $e^2$  durch  $1,4399651$  eV nm ersetzt werden muss. Auch hier wurde die Kernladungszahl von Kohlenstoff für  $Z_1$  und  $Z_2$  eingesetzt. Die Formel hat damit noch vier freie Parameter:  $q$ ,  $\mu$ ,  $E_{th}$  und  $\lambda$ . Durch Variation dieser Parameter ergibt sich eine Funktion, die die Ergebnisse der Simulation gut wiedergibt. Die Formel hat sich für die Reproduktion von Zerstäubungsausbeuten über viele Größenordnungen bewährt [155].

Die Formel für die Winkelabhängigkeit wurde ebenfalls von Eckstein [158] eingeführt. Sie wurde durch eine Variation der Formel von Yamamura [157, 160] weiter entwickelt:

$$\frac{Y(E_0, \theta_0)}{Y(E_0, 0)} = \left\{ \cos \left[ \left( \frac{\theta_0 \pi}{\theta_0^* 2} \right)^c \right] \right\}^{-f} \exp \left( b \left( 1 - 1 / \cos \left( \left( \frac{\theta_0 \pi}{\theta_0^* 2} \right)^c \right) \right) \right). \quad (3.13)$$

Die Größe

$$\theta_0^* = \pi - \arccos \sqrt{\frac{1}{1 + E_0/E_{sp}}} > \frac{\pi}{2} \quad (3.14)$$

modelliert dabei die Tatsache, dass das Projektil durch die Oberflächenbindungsenergie zur Oberflächennormale hin abgelenkt wird, so dass der tatsächliche Einfallswinkel etwas steiler wird.  $Y(E_0, 0)$  ist die Zerstäubungsausbeute bei senkrechtem Einfall,  $f$ ,  $b$  und  $c$  sind freie Parameter, die variiert werden können, um die Formel an ein konkretes System anzupassen. Die beiden Formeln können zu einer Gesamtformel zusammengefasst werden, in der

die Winkelabhängigkeit als Korrekturfaktor eingesetzt wird. Dadurch ergibt sich eine gemeinsame Formel mit den sieben freien Parametern  $q$ ,  $\mu$ ,  $E_{th}$ ,  $\lambda$ ,  $f$ ,  $b$  und  $c$ , die die Abhängigkeit von Projektilenergie und Einfallswinkel beschreibt.

**Haftkoeffizient** Für den Haftkoeffizienten  $S(E)$  existieren bisher keine etablierten Formeln, so dass neue Formeln im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden mussten, die die Ergebnisse der MD-Simulationen reproduzieren. Zunächst wurde dabei das Schwellenwertverhalten modelliert, das sich in der Energieabhängigkeit zeigt. Dieses lässt sich gut mit einer verschobenen und skalierten Sigmoide

$$s(E) = \frac{1}{1 + \exp(-E)} \quad (3.15)$$

oder einem Tangens Hyperbolicus darstellen. Mit diesem funktionalen Zusammenhang lassen sich die Haftkoeffizienten bei senkrechtem Einfall gut beschreiben. Bei nicht senkrechtem Beschuss ändert sich die funktionale Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Projektilenergie. Die Formel für die Energieabhängigkeit muss daher angepasst werden, um die Abhängigkeit bei nicht senkrechtem Einfall abzubilden. Zu diesem Zweck wurde die Sigmoide mit einem rationalen Polynom ersten Grades multipliziert, so dass sich die Formel

$$S(E_0) = \frac{1}{1 + \exp(-a_0 - a_1 E_0)} \frac{a_2}{1 + a_3 E_0} \quad (3.16)$$

ergibt. Die vier freien Parameter  $a_0$  bis  $a_3$  müssen durch Anpassung an die Simulationsergebnisse bestimmt werden.

Der Haftkoeffizient ist für senkrechten Einfall maximal, bei streifendem Einfall ist der Haftkoeffizient null. Bei kleinen Winkeln, also fast senkrechtem Einfall, geht der Haftkoeffizient in Sättigung. Das grundsätzliche Verhalten lässt sich durch eine Kosinusfunktion beschreiben, die Sättigung wird durch einen Tangens Hyperbolicus realisiert:

$$S(\alpha) = b_1 \cdot \tanh(b_2 \cdot \cos(b_3 \alpha)) + b_4. \quad (3.17)$$

Durch  $b_1$  und  $b_2$  wird der maximale Haftkoeffizient und das Sättigungsverhalten eingestellt. Durch die Parameter  $b_3$  und  $b_4$  kann zusätzlich reproduziert werden, dass in manchen Konfigurationen bereits für Winkel kleiner als  $90^\circ$  der Haftkoeffizient auf 0 absinkt.

**Anwendung** Die beschriebenen Formeln (3.9), (3.13), (3.16) und (3.17) sind geeignet, um das Verhalten der simulierten Bruttohaftkoeffizienten und

Zerstäubungsausbeuten zu reproduzieren, wenn die freien Parameter entsprechend gewählt werden.

Für jede Datenreihe wurde jeweils ein Parametersatz für den Bruttohaftkoeffizienten und die Zerstäubungsausbeute bestimmt, mit dem die vorgestellten Formeln die Daten aus der Simulation gut reproduzieren. Die gefundenen Parameter sind in Anhang A aufgelistet.

Für die Optimierung selbst wurde die Methode der kleinsten Quadrate [133] in Verbindung mit dem Levenberg-Marquardt Algorithmus [161] benutzt. Hierbei wird die Zielfunktion

$$\chi^2(a_{0\dots3}) = \sum_i \left( \frac{y_i - f(E_i, \alpha_i; a_{0\dots3})}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.18)$$

mit den Simulationsergebnissen  $y_i$  und ihren Unsicherheiten  $\sigma_i$  minimiert.

Die Interpolationsfunktionen ermöglichen es, einen Wert für Haftkoeffizient und Zerstäubungsausbeute mit wenig Aufwand für beliebige Parameter zu errechnen. Allerdings lässt sich nur die Zerstäubungsausbeute als Funktion von Einfallswinkel und Einfallenergie darstellen, bei den Haftkoeffizienten kann nur entweder die Energie- oder die Winkelabhängigkeit beschrieben werden, so dass in der Regel eine zusätzliche Interpolation zwischen den Ergebnissen der nächstgelegenen Parametersätze erforderlich ist.

Die Benutzung von Interpolationsfunktionen reduziert wesentlich den Aufwand, Daten für die Weiterverarbeitung, zum Beispiel in Transportsimulationen, zu generieren. Die Auswertung der Funktion ist wesentlich schneller als die Durchführung der kompletten Rechnung und die Parameter benötigen bedeutend weniger Speicherplatz als die Ergebnisse der Simulationen. Die Abweichungen zwischen der Interpolation und den Datenpunkten sind in der Regel geringer als die statistischen Unsicherheiten der Simulationsergebnisse. In den Abbildungen 3.4 bis 3.9 sind die Graphen der Interpolationsfunktionen mit den optimierten Parametern als Linien dargestellt.

## 3.2 Zweierstoßapproximation

Wie bereits in der Einführung zur Simulation (Kapitel 3) erwähnt, lassen sich die Wechselwirkungen von energiereichen Teilchen mit Oberflächen auch in der deutlich vereinfachten Zweierstoßapproximation beschreiben. Programme wie TRIM.SP oder TRIDYN [65, 162] betrachten die Wechselwirkung von energetischen Teilchen mit Oberflächen als eine Kaskade von elastischen Zweierstößen. Diese Rechnungen sind einfach durchzuführen und wesentlich weniger aufwendig als MD-Simulationen. Für sehr viele einatomige Projektile wurden derartige Simulationen für eine Vielzahl von Oberflächen bereits

durchgeführt [155]. Das primäre Augenmerk dieser Simulationen liegt auf den Zerstäubungsausbeuten. Über sehr große Parameterbereiche stimmen die Ergebnisse dieser Simulation gut mit experimentell bestimmten Zerstäubungsausbeuten überein.

### 3.2.1 Prinzip

Die einzige Interaktion zwischen den Teilchen in einer Zweierstoßsimulation sind Stöße zwischen bewegten Teilchen und feststehenden Substratteilchen. Bewegte Teilchen sind die Projektile selbst und die Teilchen, die von einem bewegten Teilchen angestoßen werden. Nur Teilchen, deren kinetische Energie nach einem Stoß einen Schwellenwert überschreitet, werden weiter verfolgt. Zwischen den Stößen gehen die Flugbahnen asymptotisch in Geraden über, deren Parameter durch Energie-, Impuls- und Drehimpulserhaltung festgelegt sind. Die Zweierstoßnäherung approximiert die korrekten Teilchenbahnen durch die asymptotischen. Für jeden Stoß werden die Geschwindigkeiten der beiden Stoßpartner aus den Massen der Stoßpartner, der Energie des bewegten Teilchens und der übertragenen Energiemenge neu berechnet. Die übertragene Energie wird dabei aus dem Stoßparameter und dem Wechselwirkungspotential berechnet. Das Wechselwirkungspotential ist hier wesentlich einfacher aufgebaut als für die Molekulardynamik und berücksichtigt nur die beiden Stoßpartner.

Für jeden Stoß werden zunächst Stoßpartner und Stoßparameter bestimmt und damit die Bahnparameter der beiden Stoßpartner nach dem Stoß berechnet. Mit den neuen Bahnparametern wird die Position des nächsten Stoßes bestimmt und der Prozess wiederholt. Auf diese Weise ergibt sich eine Kaskade von Teilchen, wie sie in Abb. 3.11 vereinfacht dargestellt ist.

Über viele Kaskaden wird dabei die Anzahl an implantierten, reflektierten und zerstäubten Teilchen gezählt.

**Bestimmung von Stoßpartner und -parameter** Es werden keine Stöße zwischen bewegten Teilchen untereinander betrachtet, daher müssen nur für die bewegten Teilchen Stoßpartner aus der Probe gewählt werden. Die Probe wird als amorph betrachtet, so dass die Stoßabstände zufällig sind. Es gibt auch Simulationsprogramme, die kristalline Proben betrachten (z.B. MARLOWE [163]), für das hier betrachtete System sind jedoch amorphe Proben erforderlich. Die Flugstrecke bis zum nächsten Stoß, der Stoßparameter und die Art des Stoßpartners werden zufällig bestimmt. Die Zufallsverteilung hierfür lässt sich dabei aus der Dichte und der Zusammensetzung des Probenmaterials und dem Wirkungsquerschnitt für einen Stoß bestimmen [164]. Aus

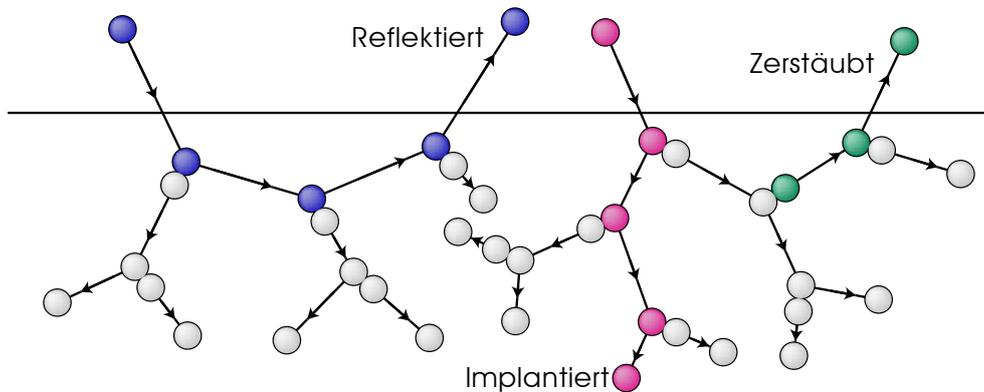


Abbildung 3.11: Vereinfachte Darstellung zweier Stoßkaskaden

diesen zufällig gewählten Größen ergibt sich zusammen mit der Flugrichtung des Teilchens die Position des Stoßpartners.

**Abbruchkriterien** Bei jedem Stoß wird aus einem unbewegten Proben teilchen ein bewegtes Teilchen, das seinerseits wieder mit anderen Probenatomen stoßen kann. Da sich auch die Projektile weiterbewegen, verdoppelt sich die Anzahl der bewegten Teilchen in jedem Schritt. Allerdings sind nicht all diese bewegten Teilchen für das Ergebnis von Bedeutung. Teilchen die zu wenig Energie übertragen bekommen, werden nicht von ihrer Gleichgewichtsposition gelöst werden. Daher werden nur Teilchen weiterverfolgt, die eine Mindestenergie übertragen bekommen. Teilchen, die weniger Energie übertragen bekommen oder deren kinetische Energie durch einen Stoß unter diesen Wert sinkt, werden nicht weiterverfolgt. Sie werden als implantiert gezählt und ihre Position gespeichert. Darauf basierend kann später die mittlere Eindringtiefe der Projektile berechnet werden. Bei dynamischen Simulationen wie TRIDYN wird die Zusammensetzung der Probe angepasst. Implantierte Projektile erhöhen die Konzentration der Projektilspezies in der Probe, präferentielle Zerstäubung einer Spezies reduziert ihre Konzentration in der Probe. In statischen Simulationen wie TRIM.SP wird auf die Änderung der Probenzusammensetzung verzichtet, sie wird also nicht durch die einschlagenden Projektile beeinflusst.

Teilchen, die in der Nähe der Oberfläche einen Impuls aus der Probe heraus erhalten, können die Probe verlassen, wenn ihre kinetische Energie einen Schwellenwert, die sogenannte Oberflächenbindungsenergie überschreitet. Die Teilchen, die die Probe auf diese Weise verlassen, werden als zerstäubt gezählt und nicht weiter verfolgt.

**Molekulare Projektile** Im Rahmen der Zweierstoßnäherung können nur Atome als Projektile untersucht werden. Um Moleküle zu simulieren, wird die Simulation mit allen Elementen des Moleküls einzeln durchgeführt und die Ergebnisse anschließend addiert. Dabei werden die Energien der einzelnen Atome so gewählt, dass alle Atome des Moleküls die gleiche Geschwindigkeit haben und die Gesamtenergie des Moleküls mit der gewählten übereinstimmt. Wenn man Veränderungen der Probenzusammensetzung durch Implantation berechnen will, wird für jede Kaskade das geschossene Element entsprechend seiner Häufigkeit im Molekül zufällig ausgewählt.

**Praktische Durchführung** Für die Simulationen mit der Zweierstoßnäherung wurde das Programm SDTrim.SP in der Version 4.15 verwendet. Die Rechnungen laufen etwa eine Million mal schneller als die MD Simulationen, daher konnten sie direkt auf einem Einzelplatzrechner durchgeführt werden. Normalerweise werden pro Parametersatz 10000 Projektile simuliert, eine derartige Simulation dauert bei moderaten Projektilenergien ( $< 10$  keV) unter zehn Sekunden. Die Probe besteht zu 60 % aus Kohlenstoff und zu 40 % aus Wasserstoff. Damit ist die Zusammensetzung genau gleich wie bei den MD-Simulationen. Die Oberflächenbindungsenergie wurde auf den von Jacob et al. [165] für a-C:H-Schichten bestimmten Wert von 2,8 eV gesetzt.

### 3.2.2 Auswertung

Das Simulationsprogramm SDTrim.SP gibt nach Abschluss der Rechnung die Gesamtanzahl der implantierten, zerstäubten und reflektierten Teilchen aus. Diese Summen werden für jede Teilchensorte einzeln bestimmt. Haftkoeffizient und Zerstäubungsausbeute werden dann als

$$\begin{aligned} S_{\text{brutto}} &= \frac{N - N_{\text{refl}}}{N} \\ Y &= \frac{N_{\text{sputt}}}{N} \end{aligned} \tag{3.19}$$

berechnet, wobei  $N$  die Anzahl der geschossenen Moleküle,  $N_{\text{refl}}$  die Anzahl der reflektierten und  $N_{\text{sputt}}$  die Anzahl der zerstäubten Atome sind. Normalerweise werden die Anzahlen der implantierten, zerstäubten und reflektierten Teilchen nicht für jede Stoßkaskade einzeln ausgegeben, so dass eine Analyse wie bei den MD-Rechnungen (siehe Kapitel 3.1.4) nicht möglich ist. Daher wird für die statistische Abweichung Poissonstatistik angenommen, so dass sich für die Fehlerbalken  $\Delta N_x = \sqrt{N_x}$  ergibt.

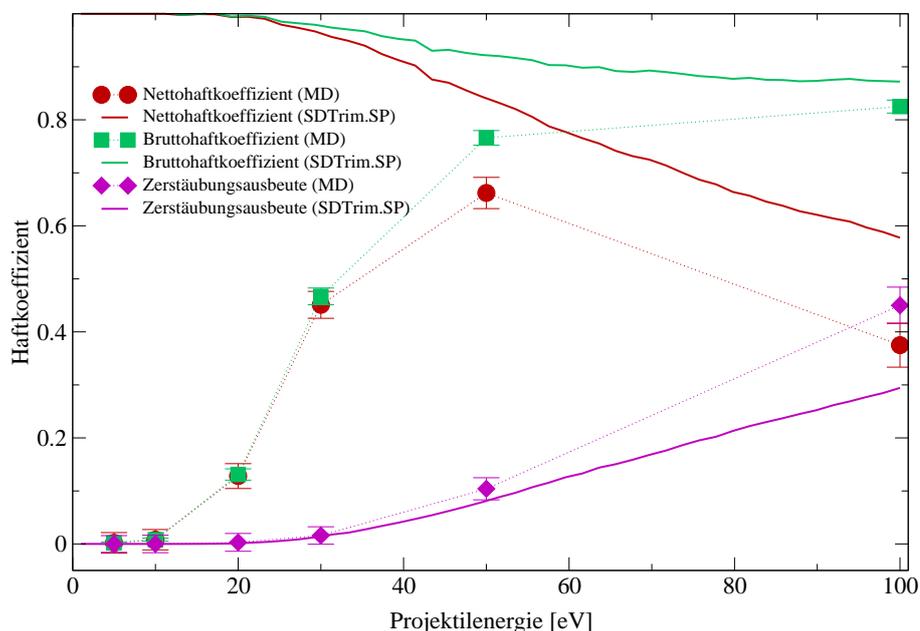


Abbildung 3.12: Energieabhängigkeit des Haftkoeffizienten und der Zerstäubungsausbeute von  $\text{CH}_4$ , das unter einem Winkel von  $45^\circ$  einschlägt. Ergebnisse aus der molekulardynamischen Simulation (Symbole) und aus Simulationen mit SDTrim.SP (durchgezogene Linien)

### 3.2.3 Ergebnisse

Abb. 3.12 zeigt die Abhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten von der Energie eines unter  $45^\circ$  einfallenden  $\text{CH}_4$  Moleküls, zusammen mit der Zerlegung in Bruttohaftkoeffizient und Zerstäubungsausbeute. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der in Kapitel 3.1 beschriebenen MD-Simulationen für die gleiche Konfiguration dargestellt. Zur besseren Illustration der Unterschiede zwischen den beiden Simulationsmethoden ist die Zerstäubungsausbeute hier anders als bei den anderen Graphiken von unten nach oben angetragen. Bis 20 eV ist keinerlei Zerstäubung zu beobachten, bei höheren Energien steigt die Zerstäubungsausbeute langsam an. Bei Energien unter 50 eV stimmen die Zerstäubungsausbeuten aus der Zweierstoßnäherung mit der aus der MD-Simulation überein. Zu höheren Energien berechnet SDTrim.SP eine etwas niedrigere Zerstäubungsausbeute als die Molekulardynamik.

Der Bruttohaftkoeffizient aus der SDTrim.SP Rechnung liegt bei Projektilenergien unter 20 eV bei eins, fällt dann langsam ab und erreicht bis zur höchsten betrachteten Energie von 100 eV einen Wert von 0,8. Dies steht

im Widerspruch zu den Ergebnissen der MD-Simulationen, dort fällt der Bruttohaftkoeffizient für kleine Einfallenergien auf Null ab. Bei 100 eV sind die Ergebnisse der beiden Simulationsmethoden vergleichbar.

Am oberen Ende der Energieskala streben die Nettohaftkoeffizienten aus beiden Simulationsverfahren gegen den gleichen Wert. Bei höheren Energien sind die Ergebnisse der Zweierstoßnäherung in der Literatur etabliert und für die Zerstäubung auch an vielen Systemen experimentell verifiziert, daher scheinen auch die MD-Ergebnisse nicht grundlegend falsch zu sein.

Es ist bekannt, dass der reale Haftkoeffizient von Methan für kleine Energien gegen null geht, daher sind die aus der Zweierstoßnäherung gewonnenen Daten über den Haftkoeffizienten bei kleinen Energien definitiv nicht korrekt. Die Zerstäubungsausbeuten liegen bei beiden Simulationsverfahren nahe beieinander, nur die Haftkoeffizienten unterscheiden sich bei niedrigen Projektilenergien systematisch.

Die gute Übereinstimmung der beiden Simulationsverfahren am oberen Ende der Energieskala legt nahe, dass bei über 100 eV die Zweierstoßnäherung verwendbar ist. Bei niedrigen Energien muss hingegen ein genaueres Verfahren wie die Molekulardynamik benutzt werden, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten.

# Kapitel 4

## Methodenvergleich und Schlussfolgerungen

Die Ionenstrahlexperimente wurden so durchgeführt, dass sie den Energiebereich abdecken, der von der bisherigen Forschung nicht erfasst wurde und besonders für Fusionsreaktoren, insbesondere ITER dringend gebraucht wird. Allerdings sind die Experimente sehr aufwendig, so dass eine einfachere Methode erforderlich ist. Die hier entwickelten Verfahren und Approximationen bei den Simulationen bieten eine gute Möglichkeit dazu, sie müssen aber zunächst belegen, dass das simulierte System dem Realen hinreichend nahe kommt. Dafür sollen zunächst die experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen verglichen werden. Weiter soll gezeigt werden, wie sich die neuen Ergebnisse in die Lücke der Literaturdaten einfügen.

### 4.1 Vergleich von Simulation und Experiment

Nur für senkrechten Einfall und nur für die Projektile  $CD_3^+$  und  $CD_4^+$  wurden experimentell Haftkoeffizienten bestimmt (siehe Kapitel 2.9). Daher kann nur die Energieabhängigkeit des Haftkoeffizienten für diese beiden Projektile verifiziert werden.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 4.1 zusammen mit den MD-Daten und den Graphen der Interpolationsfunktion (siehe Kapitel 3.1.6) für die entsprechenden Ergebnisse aus der MD-Simulation dargestellt.

Die simulierten Daten weichen im gesamten untersuchten Energiebereich stark von den experimentellen Ergebnissen ab, allerdings sind die Unsicherheiten der experimentell bestimmten Haftkoeffizienten relativ groß. Bis auf wenige Punkte liegen die experimentell bestimmten Haftkoeffizienten deutlich unter den aus der Simulation berechneten. Bei Experiment und Simulation

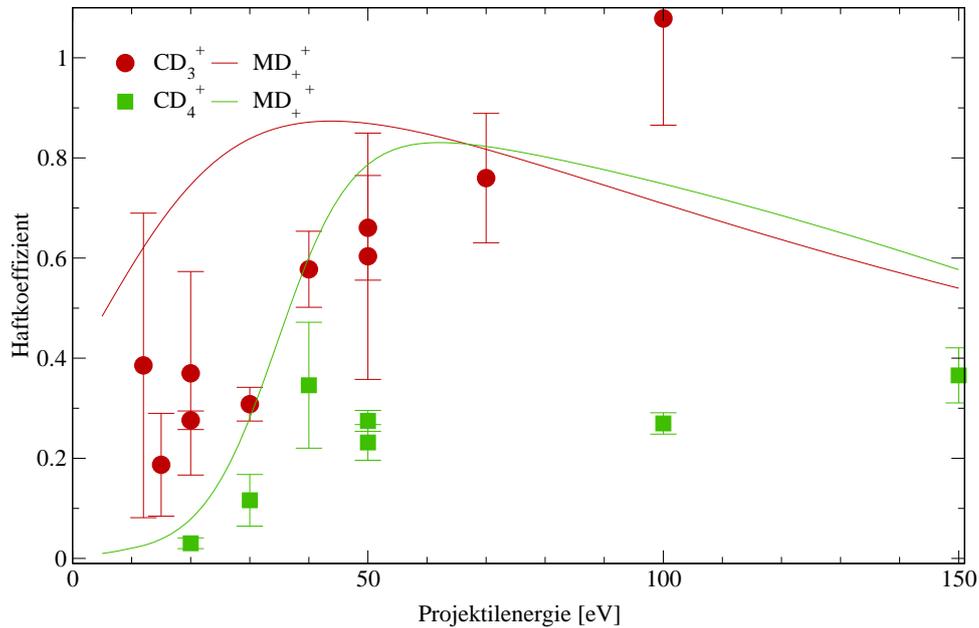


Abbildung 4.1: Gemeinsame Auftragung der experimentell bestimmten Haftkoeffizienten (Symbole) mit den interpolierten Simulationsergebnissen (Linien)

liegt der Haftkoeffizient von CD<sub>3</sub> über dem von CD<sub>4</sub>.

Bei CD<sub>3</sub> geht der Haftkoeffizient auch für die niedrigsten gemessenen Energien nicht auf null zurück. Auch die Simulation reproduziert dieses Verhalten. Die experimentell bestimmten Haftkoeffizienten zeigen im betrachteten Bereich kein deutliches Maximum. In dem Energiebereich, in dem die simulierten Haftkoeffizienten ihr Maximum haben (bei etwa 50 eV), steigt der experimentell bestimmte Haftkoeffizient steil an. Durch Vergleich mit Literaturwerten (siehe Kapitel 4.2) ergibt sich auch bei experimentell bestimmten Haftkoeffizienten ein Maximum bei etwa 100 eV, also bei deutlich höherer Einfallenergie.

Die Simulationsdaten für CD<sub>4</sub> sind bei Energien bis 40 eV mit den experimentell bestimmten Haftkoeffizienten vereinbar, bei höheren Energien liefert die Simulation deutlich zu hohe Werte. Die experimentell für CD<sub>4</sub> bestimmten Haftkoeffizienten zeigen kein Maximum, in den durch Simulation bestimmten Daten ist ein schwach ausgeprägtes Maximum bei etwas über 50 eV zu erkennen.

Grundlegende Eigenschaften sind Experiment und Simulation gemeinsam.

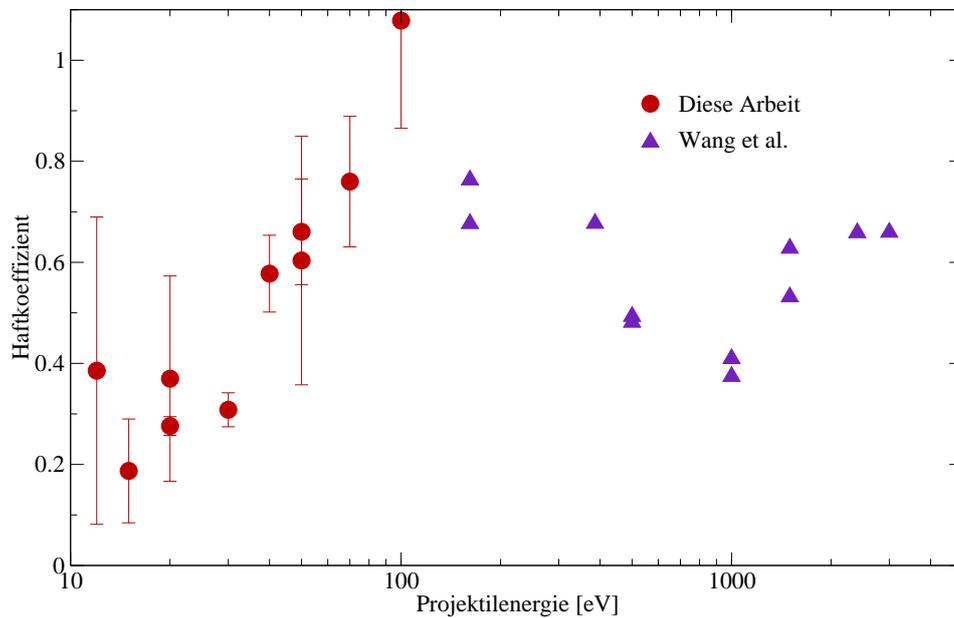


Abbildung 4.2: Darstellung des in dieser Arbeit gemessenen Nettohaftkoeffizienten von  $\text{CD}_3^+$  zusammen mit den Messergebnissen von Wang et al. [41]. Die Energieskala ist logarithmisch dargestellt, um den gesamten Bereich abdecken zu können

Der Haftkoeffizient von  $\text{CD}_3$  liegt konsistent über dem von  $\text{CD}_4$ . Diese Eigenschaft ist sowohl im Experiment wie in der Simulation zu erkennen. Die experimentellen Daten reichen nicht aus, um die Simulationsdaten zu verifizieren, dafür sind die experimentellen Unsicherheiten zu groß. Allerdings sind die Simulationsergebnisse im Bezug auf generelle Trends mit den Messergebnissen verträglich, auch wenn bei den absoluten Werten Abweichungen festzustellen sind.

## 4.2 Vergleich mit den Literaturwerten

**Experimente** Abbildung 4.2 zeigt die Ergebnisse von Wang et al. [41] für  $\text{CH}_3^+$  zusammen mit den experimentellen Ergebnissen für  $\text{CD}_3^+$  aus dieser Arbeit. An der Anschlussstelle passen die Datensätze gut zusammen. Es ergibt sich ein Maximum des Haftkoeffizienten bei etwa 100 eV.

Für niedrige Einfallenergien zeigt sich im Experiment ein deutliches Absinken des Haftkoeffizienten, was auch mit dem Literaturwert für thermische

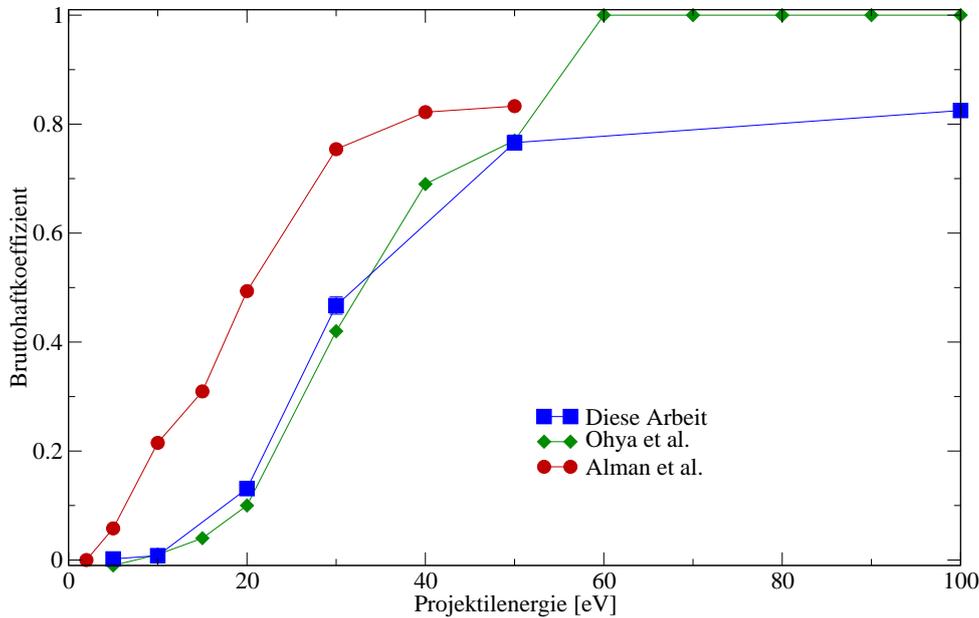


Abbildung 4.3: Vergleich der Bruttohaftkoeffizienten von  $\text{CH}_4$  aus den MD-Simulationen dieser Arbeit mit den Ergebnissen der MD-Studien von Alman et al. [42] und Ohya et al. [43]

Energien von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  vereinbar ist [166].

Wang et al. [41] geben für  $\text{CH}_4^+$  nur einen Haftkoeffizienten  $< 0,1$  bei 1 keV an. Bei der höchsten in dieser Arbeit gemessenen Energie von 150 eV ergab sich ein Haftkoeffizient von knapp unter 0,4. Es erscheint realistisch, dass die Zerstäubungsausbeute zwischen 150 eV und 1 keV weiter ansteigt, so dass der Nettohaftkoeffizient für 1 keV unter dem bei 150 eV gemessenen Wert liegt, so dass auch die für  $\text{CD}_4^+$  gemessenen Haftkoeffizienten mit denen von Wang et al. [41] vereinbar sind.

**Simulationen** Die in den Simulationen dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.1) bestimmten Bruttohaftkoeffizienten für  $\text{CH}_4$ , das die Oberfläche unter einem Winkel von  $45^\circ$  trifft, sind zusammen mit den Ergebnissen der MD-Studien von Alman et al. [42] und Ohya et al. [43] in Abbildung 4.3 dargestellt. Da die beiden Datensätze aus der Literatur nur den Bruttohaftkoeffizienten enthalten, können nur diese Daten verglichen werden. Alle drei Datenreihen zeigen einen Haftkoeffizienten von null für niedrige Projektilenergie und einen Anstieg für steigende Energie. Bei Energien bis 50 eV sind die Ergebnisse von

Ohya et al. [43] fast identisch mit den Ergebnissen dieser Arbeit, darüber steigen die Ergebnisse dieser Arbeit nur noch langsam auf knapp über 0,8 an, während Ohya et al. den Haftkoeffizienten für Energien über 50 eV mit eins angeben.

Der maximale in dieser Arbeit festgestellte Bruttohaftkoeffizient deckt sich mit dem von Alman et al. angegebenen Maximum, allerdings sind die Werte von Alman et al. [42] gegenüber den beiden anderen Studien um ca 10 eV zu niedrigeren Energien hin verschoben (siehe auch Kapitel 1.1).

Obwohl Ohya et al. [43] ein anderes Potential benutzen als die Simulationen in dieser Arbeit, sind die Ergebnisse sehr ähnlich. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Chemie wird offenbar sowohl im Potential von Juslin et al. [167] wie im Potential von Beardmore et al. [146] gut beschrieben.

Da der in dieser Arbeit untersuchte Parameterraum wesentlich größer ist als in den Literaturstudien und die Daten bei gleichen Parametern übereinstimmen, sind die Daten geeignet, das Parameterraumvolumen der bekannten Datenbasis zu vergrößern.

### 4.3 Vergleich mit Zweierstoßapproximation

Zerstäubungsausbeuten, die mit Hilfe der Zweierstoßapproximation berechnet wurden, stimmen in der Regel gut mit experimentellen Ergebnissen überein [155]. Die Überlegungen von Eckstein [66] ergeben, dass die Zweierstoßnäherung bei Einfallenergien über 10 eV realistische Zerstäubungsausbeuten berechnet. Bei niedrigen Projektilenergien wird allerdings die molekulare Struktur des Projektils wesentlich, so dass sich systematische Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Zweierstoßapproximation und experimentell bestimmten Zerstäubungsausbeuten ergeben können [168, 169].

Bei Einfallenergien über 100 eV liefert die Zweierstoßapproximation Haftkoeffizienten, die sowohl mit Experiment und MD-Simulation als auch mit den verfügbaren Literaturdaten verträglich sind. Zu niedrigeren Energien zeigen sie jedoch einen zu den experimentellen Daten wie auch zu den MD-Simulationen gegenläufigen Trend. Während Experiment und MD-Simulation ein Abfallen des Haftkoeffizienten zu niedrigen Energien feststellen, steigt der durch die Zweierstoßapproximation bestimmte Haftkoeffizient zu niedrigen Energien hin an.

Die Zweierstoßapproximation ist geeignet, sowohl Zerstäubungsausbeuten wie auch Haftkoeffizienten für Einfallenergien über 100 eV zu bestimmen. Bei niedrigeren Einfallenergien muss jedoch ein komplexeres Simulationsverfahren verwendet werden, da die Haftkoeffizienten, die sich aus der Zweierstoßnäherung ergeben, nicht den realen Gegebenheiten entsprechen.

## 4.4 Anwendung auf ITER

Durch die Bestimmung der Haftkoeffizienten ist es nun möglich, eine Abschätzung zu geben, wie schnell das a-C:H-Schichtwachstum durch Kohlenwasserstoffionen in ITER sein wird. Es wird angenommen, dass Teilchen, die bei einem Wandstoß nicht haften, die Temperatur der Wand annehmen. Da der Haftkoeffizient von thermischen Teilchen sehr gering ist, wird angenommen, dass sie bei weiteren Wandstößen auch nicht haften und abgepumpt werden. Jedes Teilchen hat also nur eine Gelegenheit, zum Schichtaufbau beizutragen.

Weiter wird angenommen, dass die Geschwindigkeiten der einfallenden Kohlenwasserstoffteilchen einer Boltzmannverteilung mit einer Temperatur von einigen eV gehorchen. Dabei wird überall senkrechter Einfall angenommen, denn nur dafür wurden die Haftkoeffizienten bestimmt.

Mit diesen Annahmen kann man einen mittleren Gesamthaftkoeffizienten der einzelnen Spezies berechnen. Dafür wird der Haftkoeffizient über die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen

$$f(v; T) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (4.1)$$

gemittelt:

$$S_{\text{mittel}} = \int_0^\infty f(E) S(E) dE. \quad (4.2)$$

Dafür muss die Verteilungsfunktion im Energieraum dargestellt werden:

$$f(E; T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{E}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

Für den Haftkoeffizienten wird dabei die Interpolationsfunktion benutzt, wie sie in Kapitel 2.9 eingeführt wurde:

$$S(E) = \begin{cases} a_0 + a_1 E & \text{für } E \leq \frac{1-a_0}{a_1} \\ 1 & \text{für } E > \frac{1-a_0}{a_1} \end{cases} \quad (4.4)$$

Der mittlere Haftkoeffizient ergibt sich damit zu

$$S_{\text{mittel}} = \frac{2}{\sqrt{\pi} k_B T} \int_0^\infty \sqrt{\frac{E}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) S(E) dE \quad (4.5)$$

Durch die einfache Struktur von  $S(E)$  lässt sich dieses Integral analytisch lösen. Es ergibt sich

$$S_{\text{mittel}} = (c_0 - 1)h \left( \frac{1 - c_0}{c_1}; T \right) + c_1 k \left( \frac{1 - c_0}{c_1} \right) \quad (4.6)$$

mit den beiden Teilintegralen

$$h(E; T) = \int_0^E f(E'; T) dE' = \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{E}{T}}\right) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E}{T}} \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \quad (4.7)$$

und

$$k(E; T) = \int_0^E E' f(E'; T) dE' = \frac{3}{2} T \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{E}{T}}\right) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E}{T}} (3T - 2E) \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \quad (4.8)$$

Dabei sind  $c_0$  und  $c_1$  die Parameter der Interpolation aus Tabelle 2.2 und erf die Fehlerfunktion [170].

Wenn man annimmt, dass die Teilchen mit einer Geschwindigkeitsverteilung, die einer Temperatur von 3 eV entspricht, auf die Oberfläche treffen, ergeben sich die mittleren Haftkoeffizienten zu 10 % für  $\text{CD}_3^+$  und 2 % für  $\text{CD}_4^+$ .

Etwa 1%–3% der Wasserstoffatome, die auf den Divertor treffen, können dort ein Kohlenwasserstoffmolekül ablösen [171, 172]. Dieser Wert hängt wesentlich von der Temperatur der Kohlenstoffziegel im Divertor ab. Das Maximum der Erosionsausbeute liegt bei etwa 700 K, bei noch höheren Temperaturen fällt die Ausbeute wieder ab [34, 116, 171, 172]. Auf neuen Divertorziegeln wird eine Oberflächentemperatur bis etwa 500 K erwartet, auf durch Neutronenbeschuss geschädigten Ziegeln kann die Temperatur jedoch bis auf 1400 K ansteigen [21]. Beide Werte liegen weit entfernt vom Erosionsmaximum bei 700 K, allerdings muss bei Degradation durch Neutronenbeschuss auch berücksichtigt werden, dass die Oberflächentemperatur nicht sprunghaft von 500 K auf 1400 K ansteigt, so dass auch Temperaturen in der Nähe des Erosionsmaximums auftreten werden.

Der Gesamtfluss an Wasserstoffatomen, die auf die Kohlenstofftargets im Divertor treffen, beträgt etwa  $5 \cdot 10^{24} \text{ s}^{-1}$ , so dass etwa  $7 \cdot 10^{22}$  Kohlenwasserstoffmoleküle pro Sekunde freigesetzt werden [173, 174].

Wenn diese sich auf die beiden untersuchten Ionenspezies gleich verteilen, scheiden sich pro Sekunde etwa 7 mmol Kohlenstoff in der Maschine ab. In den entstehenden Schichten wird dabei etwa die gleiche Menge an Wasserstoff gespeichert, so dass in einer 400 s dauernden Entladung etwa 2,8 mol Wasserstoff kodelponiert werden. Da das Brennstoffgemisch aus Deuterium und Tritium besteht, entspricht das 1,4 mol oder 4,2 g Tritium, die pro Entladung eingelagert werden.

Die maximale Anzahl an Entladungen die möglich sind, bevor der Grenzwert an rückgehaltenem Tritium erreicht wird, liegt dann bei etwa 70, also

deutlich unter den optimistischsten Schätzungen [21]. Bei einer Entladung pro Tag ist nach etwa 4 Monaten der Grenzwert für rückgehaltenes Tritium erreicht, so dass eine aufwendige Wartung durchgeführt werden muss. Diese Abschätzung ist noch mit Unsicherheiten belegt, die sich aus den Unsicherheiten der Messungen (siehe Kapitel 2.9) und den Vereinfachungen bei der Abschätzung der Deposition ergeben. Es wird noch nicht berücksichtigt, dass ein großer Teil des Schichtwachstums auf plasmabelasteten Oberflächen stattfindet, wo die Schichten im Betrieb auch wieder erodiert werden können oder dass manche Teilchen auch nach mehreren Wandstößen noch haften können. Alle Messungen dieser Arbeit wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die in Fusionsanlagen exponierten Oberflächen sind aber teilweise deutlich heißer. Bisher ist nur wenig über die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten bekannt, die vorhandenen Daten legen allerdings Änderungen um bis zu einem Faktor zwei nahe, die noch zusätzlich zur Unsicherheit dieser Abschätzung beiträgt [41].

Derartige Effekte zu berücksichtigen erfordert eine ausgereifte Transportsimulation wie ERO [26], die mit den hier vorgestellten Daten zuverlässiger arbeiten kann.

Trotz der noch großen Unsicherheiten zeigt diese Abschätzung, dass das Schichtwachstum für groß angelegte Experimentkampagnen zu schnell abläuft. Es ist daher unbedingt notwendig, eine Methode zu entwickeln, die redeponierten Schichten wieder zu entfernen, damit die Anlage auf längere Zeit für die Fusionsforschung genutzt werden kann.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Zukünftige Fusionsexperimente, allen voran ITER, müssen, um Fusionsenergie erzeugen zu können, mit Deuterium/Tritium Plasma betrieben werden. Sicherheitsrechtliche Bestimmungen begrenzen dabei die Menge des radioaktiven Tritiums, die in der Anlage benutzt werden darf.

Wenn wegen seiner guten Hochtemperaturbeständigkeit Kohlenstoff als Wandmaterial verwendet wird, lagert sich Tritium in amorphen Kohlenwasserstoffschichten auf den Gefäßwänden ab. Nach einiger Zeit wird die erlaubte Menge an Tritium allein durch die Einlagerungen erreicht, so dass die Maschine nicht weiter betrieben werden darf. Dies limitiert die maximal mögliche Betriebsdauer der Anlage, nach der eine aufwendige Wartung erforderlich ist. Die bisherigen Schätzungen, nach welcher Zeit diese Grenze erreicht sein wird, sind sehr unsicher und unterscheiden sich um Größenordnungen voneinander. Ein wichtiger Parameter, der diese Zeit bestimmt, ist der Haftkoeffizient für Kohlenwasserstoffionen, die die Gefäßoberflächen treffen. Gerade im relevanten Parameterbereich für Teilchenenergien unter 200 eV sind für den Haftkoeffizienten jedoch keine gesicherten experimentellen Werte verfügbar. Diese Lücke konnte durch Versuche mit Teilchenstrahlen von  $CD_3^+$ ,  $CD_4^+$  und  $CD_5^+$ -Ionen bei Energien zwischen 10 eV und 150 eV geschlossen werden. Zu diesem Zweck wurde die auf niederenergetische Ionen spezialisierte Teilchenstrahlapparatur MAJESTIX für den Einsatz von Kohlenwasserstoffionen aufgerüstet. Durch Optimierung der Zusammensetzung des Arbeitsgases ließ sich der Originalaufbau auch mit Kohlenwasserstoffen benutzen, allerdings mit einer relativ niedrigen Standzeit der Ionenquelle. Parallel dazu wurde eine alternative Ionenquelle auf Basis einer induktiv gekoppelten Hochfrequenzentladung entwickelt. Sie ermöglicht durch die elektrodenlose Plasmaerzeugung den Langzeitbetrieb der Ionenkanone mit einer großen Auswahl an Ionensorten. Insbesondere dem Einsatz aggressiver Arbeitsgase wie Sauerstoff, die das Filament der Originalquelle zerstören würden, steht durch diese

Entwicklung nichts mehr im Weg. Die gemessenen Haftkoeffizienten sind mit den Literaturwerten für höhere Teilchenenergien verträglich und auch der Trend zu niedrigeren Energien stimmt mit der Erwartung überein.

Auf Basis der gemessenen Haftkoeffizienten wurde abgeschätzt, dass in ITER etwa 70 Entladungen mit Tritium durchgeführt werden können, ehe die vorgegebene Grenze erreicht wird. Diese Beschränkung des Experimentbetriebs ist wesentlich strenger als erwartet, es sollten also, basierend auf den gemessenen Daten, ausgereifere Abschätzungen mit Hilfe von etablierten Simulationsverfahren durchgeführt werden, um eine gesicherte Vorhersage zu erhalten. Auf jeden Fall ist es nötig, Reinigungsverfahren zu entwickeln, die geeignet sind, die entstehenden Kohlenwasserstoffschichten schnell und ohne Öffnen des Gefäßes zu entfernen, damit eine längere Nutzung der Maschine möglich wird.

Begleitend zu den Messungen erfolgten Simulationen mittels Molekulardynamik und Zweierstoßapproximation. Für die Zweierstoßapproximation zeigen die Ergebnisse bei niedrigen Energien ein den experimentellen Ergebnissen entgegengesetztes Verhalten. Dadurch kann es bei Anwendungen, die sich auf durch Zweierstoßapproximation gewonnene Daten stützen, zu qualitativ wie quantitativ falschen Aussagen kommen.

Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse der molekulardynamischen Simulationen das gleiche Verhalten wie die Messergebnisse, wenngleich die absoluten Werte teilweise abweichen. Durch den gegenüber den Realversuchen erheblich reduzierten Zeitaufwand konnte auf Basis der molekulardynamischen Simulationen eine umfangreiche Datenbasis erstellt werden, die Haftkoeffizienten diverser Kohlenwasserstoffionen umfasst. Speziell für diese Daten entwickelte Interpolationsfunktionen ermöglichen den einfachen Zugriff auf diese Daten, so dass die Daten auch direkt in großem Umfang zur Anwendung in Transportsimulationen genutzt werden können.

◇ ◇ ◇

# Anhang A

## Interpolationsparameter

In Kapitel 3.1.6 wurden Interpolationsformeln vorgestellt, die den einfachen Zugriff auf die Ergebnisse der MD Simulationen ermöglichen. In diesem Anhang werden die Parameter zusammengefasst, die für die Formeln (3.9), (3.13), (3.16) und (3.17) benötigt werden.

Die Einheiten der Parameter sind jeweils so gewählt, dass die Zahlenwerte ohne Umrechnung direkt verwendet werden können, wenn die Energien in eV eingesetzt werden.

	$\alpha$ [°]	$a_0$	$a_1$ [eV <sup>-1</sup> ]	$a_2$	$a_3$ [eV <sup>-1</sup> ]
CH	0	119	0,0215	$9,46 \cdot 10^{-8}$	0,976
	45	1,03	0,475	0,000147	0,873
	75	1,8	0,226	0,0169	0,905
CH <sub>2</sub>	0	-0,45	0,646	-0,000679	0,893
	45	-0,356	0,728	-0,000522	0,818
	75	-0,0686	0,198	0,0181	0,89
CH <sub>3</sub>	0	-1,71	0,0694	0	0,961
	45	-1,57	0,0643	0	0,866
	75	-14,9	0,0824	0,0379	1,36
CH <sub>4</sub>	0	-26,2	0,218	-0,00152	0,803
	45	-27,4	0,23	-0,00135	0,714
	75	-28,3	0,244	0,00982	0,453

Tabelle A.1: Parameter für die Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten von Kohlenwasserstoffen nach Formel (3.16)

	$\alpha$ [°]	$a_0$	$a_1$ [eV <sup>-1</sup> ]	$a_2$	$a_3$ [eV <sup>-1</sup> ]
CD	0	-0,0808	0,777	-0,000295	0,934
	45	-3,91	3,41	0,000232	0,888
	75	-1,97	0,515	0,0162	0,894
CD <sub>2</sub>	0	29,2	0,0796	-0,00033	0,929
	45	-4,36	3,54	$-7,57 \cdot 10^{-5}$	0,844
	75	-1,83	0,208	0,0177	0,893
CD <sub>3</sub>	0	-5,13	0,0852	0,000126	0,974
	45	-8,09	0,0716	0,000631	0,931
	75	-13	0,0946	0,0275	1,03
CD <sub>4</sub>	0	-34,6	0,152	-0,000442	0,911
	45	-34,2	0,165	-0,00133	0,703
	75	-35,3	0,195	0,0148	0,507

Tabelle A.2: Parameter für die Energieabhängigkeit des Nettohaftkoeffizienten von deuterierten Kohlenwasserstoffen nach Formel (3.16)

	$\alpha$ [°]	$q$	$E_{\text{th}}$ [eV]	$\mu$	$\lambda$
CH	0	0,967	4,13	1,16	0,0734
	45	38,6	4,85	0,273	1,67
	75	5,24	4,12	0,618	0,211
CH <sub>2</sub>	0	1,48	0,00815	0,79	25,3
	45	4,63	0,033	0,777	27,1
	75	4,11	0,0578	1,05	62,1
CH <sub>3</sub>	0	$5,9 \cdot 10^7$	19,4	0,266	$4,56 \cdot 10^6$
	45	$5,64 \cdot 10^7$	12	0,583	$4,67 \cdot 10^6$
	75	3,5	18,7	1,01	0,114
CH <sub>4</sub>	0	1,7	19,6	0,716	0,102
	45	2,41	3,98	2,77	84
	75	3,4	28,2	1,05	0,12

Tabelle A.3: Parameter für die Energieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von Kohlenwasserstoffen nach Formel (3.9)

	$\alpha$ [°]	$q$	$E_{\text{th}}$ [eV]	$\mu$	$\lambda$
CD	0	6,27	10	0,0389	0,223
	45	6,47	4,64	0,548	0,387
	75	4,67	3,46	0,968	0,498
CD <sub>2</sub>	0	3,08	4,95	0,333	0,217
	45	4,09	0,0507	1,02	97,9
	75	4,06	0,0952	1,19	106
CD <sub>3</sub>	0	2,53	0,259	1,22	86
	45	3,79	0,276	1,62	540
	75	3,27	15,9	1,21	0,211
CD <sub>4</sub>	0	$1,72 \cdot 10^7$	10	0,603	$3,37 \cdot 10^6$
	45	$6,66 \cdot 10^7$	26,9	0,536	$2,98 \cdot 10^6$
	75	2,73	15,8	1,78	0,684

Tabelle A.4: Parameter für die Energieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von deuterierten Kohlenwasserstoffen nach Formel (3.9)

	E [eV]	$Y(E, 0)$	$E_{\text{sp}}$ [eV]	$f$	$b$	$c$
CH	5	0,00356	2,8	16,4	11,9	3,2
	20	0,0566	2,8	3,91	2,22	1,17
	50	0,129	2,8	5,23	2,53	0,966
	100	0,221	2,8	6,5	3,19	0,841
CH <sub>2</sub>	5	0,0047	2,8	19,5	13,4	5,1
	20	0,0316	2,8	7,08	4,4	1,1
	50	0,145	2,8	3,46	1,63	1,13
	100	0,264	2,8	4,9	2,37	0,96
CH <sub>3</sub>	5	0,000101	2,8	4,84	2,11	$7,59 \cdot 10^{-7}$
	20	0,0118	2,8	8,7	5,72	0,957
	50	0,106	2,8	3,09	1,44	1,19
	100	0,227	2,8	5,1	2,51	0,966
CH <sub>4</sub>	5	$-4,6 \cdot 10^{-7}$	2,8	$2,22 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-8}$	1,4
	20	0,00152	2,8	20,1	14,8	0,492
	50	0,0799	2,8	3,19	1,84	1,23
	100	0,213	2,8	6,36	3,46	0,914

Tabelle A.5: Parameter für die Bestimmung der Einfallswinkelabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von verschiedenen Kohlenwasserstoffionen nach Formel (3.13)

	$E$	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
CH	5	1,43	2,69	0,853	-0,526
	20	1,46	2,54	0,846	-0,517
	50	1,48	1,82	0,882	-0,449
	100	0,617	1,9	1,25	0,38
CH <sub>2</sub>	5	1,36	3,12	0,916	-0,527
	20	1,44	2,95	0,901	-0,542
	50	1,51	1,93	0,881	-0,53
	100	0,611	1,98	1,25	0,369
CH <sub>3</sub>	5	0,888	3,06	0,922	-0,356
	20	1,25	2,69	0,897	-0,537
	50	1,48	1,94	0,896	-0,503
	100	0,583	2,05	1,28	0,39
CH <sub>4</sub>	5	0,326	0,0038	2,26	0,00131
	20	0,28	0,868	1,01	-0,004
	50	0,645	1,82	1,17	0,259
	100	0,55	2,1	1,34	0,417

Tabelle A.6: Parameter für die Bestimmung der Einfallswinkelabhängigkeit des Haftkoeffizienten von verschiedenen Kohlenwasserstoffionen nach Formel (3.17).

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Kaufmann. *Plasmaphysik und Fusionsforschung*. Teubner, 2003.
- [2] T. Hamacher, et al. Can fusion help to mitigate greenhouse gas emissions? *Fusion Engineering and Design*, 58-59:1087 – 1090, 2001.
- [3] H. A. Bethe. Energy production in stars. *Phys. Rev.*, 55(5):434–456, Mar 1939.
- [4] E. Rutherford. The electrical structure of matter. *Nature*, 112:409, 1923.
- [5] K. Heinloth. *Die Energiefrage*. Vieweg, 1997.
- [6] W. Gulden, I. Cook, G. Marbach, J. Raeder, D. Petti, and Y. Seki. An update of safety and environmental issues for fusion. *Fusion Engineering and Design*, 51-52:419 – 427, 2000.
- [7] H. W. Bartels, et al. Iter reference accidents. *Fusion Engineering and Design*, 42(1-4):13 – 19, 1998.
- [8] J. P. Holdren. Safety and environmental aspects of fusion energy. *Annual Review of Energy and the Environment*, 16(1):235–258, 1991.
- [9] J. D. Lawson. Some criteria for a useful thermonuclear reactor. Technical Report GP/R 1807, Atomic Energy Research Establishment, 1955.
- [10] J. D. Lawson. Some criteria for a power producing thermonuclear reactor. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 70(1):6, 1957.
- [11] JET Team. Fusion energy production from a deuterium-tritium plasma in the JET tokamak. *Nuclear Fusion*, 32:187–203, 1992.
- [12] G. H. Miley. Potential and status of alternate-fuel fusion. In *The Technology of Controlled Nuclear Fusion, Proceedings of the Fourth Topical Meeting*, volume Volume II, pages 905–912. U.S. Department of Energy, 1980.

- [13] *ITER Technical Basis*. ITER EDA Documentation Series. International Atomic Energy Agency, Wien, 2002.
- [14] M. Shimada, et al. Chapter 1: Overview and summary. *Nuclear Fusion*, 47(6):S1, 2007.
- [15] F. Cap. *Einführung in die Plasmaphysik II*. Number 73 in Wissenschaftliche Taschenbücher. Vieweg, 1972.
- [16] H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, and K. Sato. Plasma facing and high heat flux materials - needs for ITER and beyond. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311(Part 1):43 – 52, 2002.
- [17] H. Bolt, V. Barabash, W. Krauss, J. Linke, R. Neu, S. Suzuki, N. Yoshida, and A. U. Team. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333(Part 1):66 – 73, 2004. Proceedings of the 11th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-11).
- [18] G. Janeschitz. Plasma-wall interaction issues in ITER. *Journal of Nuclear Materials*, 290-293:1 – 11, 2001. 14th Int. Conf. on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion D evices.
- [19] R. Pitts, A. Kukushkin, A. Loarte, A. Martin, M. Merola, C. Kessel, V. Komarov, and M. Shimada. Status and physics basis of the ITER divertor. *Phys. Scripta*, T138:014001 (10pp), 2009.
- [20] R. Hawryluk, et al. Principal physics developments evaluated in the ITER design review. *Nuclear Fusion*, 49(6):065012, 2009.
- [21] J. Roth, et al. Flux dependence of carbon erosion and implication for ITER. *J. Nucl. Mater.*, 337–339:970–974, 2005.
- [22] J. N. Brooks, R. Causey, G. Federici, and D. N. Ruzic. Assessment of erosion and surface tritium inventory issues for the iter divertor. *J. Nucl. Mater.*, 241–243:294–298, 1997.
- [23] J. Roth, et al. Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures. *Plas. Phys. Contr. Fusion*, 50:103001 (20pp), 2008.
- [24] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell, and W. Jacob. Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties. *J. Appl. Phys.*, 86:3988, 1999.

- [25] W. Jacob. Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films. *Thin Solid Films*, 326:1–42, 1998.
- [26] A. Kirschner, V. Philipps, J. Winter, and U. Kögler. Simulation of the plasma-wall interaction in a tokamak with the Monte Carlo code ERO-TEXTOR. *Nucl. Fusion*, 40:989–1001, 2000.
- [27] K. Ohya and A. Kirschner. Modeling of erosion and deposition by the Monte Carlo codes EDDY and ERO. *Phys. Scripta*, T138:014010 (7pp), 2009.
- [28] A. Horn, A. Schenk, J. Biener, B. Winter, C. Lutterloh, M. Wittmann, and J. Küppers. H atom impact induced chemical erosion reaction at C:H film surfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 231:193, 1994.
- [29] A. A. Haasz, O. Auciello, and P. C. Stangeby. The effect of bulk hydrogen inventory on the chemical erosion of graphite. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4:1179–1182, 1986.
- [30] W. Jacob, C. Hopf, M. Schlüter, and T. Schwarz-Selinger. Characterisation of carbon erosion and properties of plasma exposed carbon PFCs under ITER relevant conditions: Carbon chemical erosion under simultaneous hydrogen and He, Ne, Ar impact at low ion energies ( $< 100$  eV). Final report for EFDA task TW4-TPP-ERCAR, subtask 2, European Fusion Development Agreement (EFDA), November 2004.
- [31] J. Roth. Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices. *J. Nucl. Mater.*, 266–269:51, 1999.
- [32] J. Roth and J. Bohdansky. Sputtering of graphite with light ions at energies between 20 and 1000 eV. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 23:549–551, 1987.
- [33] J. Roth and C. García-Rosales. Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions. *Nucl. Fusion*, 36:1647–1659, 1996. see also corrigendum: J. Roth and C. García-Rosales, *Nucl. Fusion* **37**, 897 (1997).
- [34] M. Balden and J. Roth. New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment. *J. Nucl. Mater.*, 280:39–44, 2000.
- [35] U. von Toussaint, P. N. Maya, and C. Hopf. Molecular dynamics modelling of chemical erosion of a-C:H. *J. Nucl. Mater.*, 386–388:553–555, 2009.

- [36] E. de Rooij, U. von Toussaint, A. Kleyn, , and W. Goedheer:. Molecular dynamics simulations of amorphous hydrogenated carbon under high hydrogen fluxes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:9823–9830, 2009.
- [37] P. S. Krstić, S. J. Stuart, and C. O. Reinhold. Chemical sputtering at the fusion-plasma facing carbon surfaces. *AIP Conference Proceedings*, 876:201, 2006.
- [38] P. S. Krstić, C. O. Reinhold, and S. J. Stuart. Chemical sputtering from amorphous carbon under bombardment by deuterium atoms and molecules. *New J. Phys.*, 9:209 (1–25, 2007.
- [39] P. S. Krstić, C. O. Reinhold, and S. J. Stuart. Chemical sputtering by impact of excited molecules. *Europhys. Lett.*, 77:33002 p1–p6, 2007.
- [40] T. Schwarz-Selinger. *Bestimmung des Haftkoeffizienten von Methyl-Radikalen auf amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten unter Verwendung von quantifizierten Teilchenstrahlquellen*. Phd thesis (in German), Universität Bayreuth, 2000.
- [41] W. M. Wang, J. Roth, W. Eckstein, R. Schwoerer, H. Plank, and M. Du. Deposition of amorphous hydrogenated carbon films due to hydrocarbon molecule ion-beam bombardment. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 129(2):210–216, 1997.
- [42] D. A. Alman and D. N. Ruzic. Molecular dynamics simulation of hydrocarbon reflection and dissociation coefficients from fusion-relevant carbon surfaces. *Phys. Scripta*, T111:145–151, 2004.
- [43] K. Ohya, Y. Kikuhara, K. Inai, A. Kirschner, D. Borodin, A. Ito, H. Nakamura, and T. Tanabe. Simulation of hydrocarbon reflection from carbon and tungsten surfaces and its impact on codeposition patterns on plasma facing components. *Journal of Nuclear Materials*, 390-391:72 – 75, 2009. Proceedings of the 18th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Device, Proceedings of the 18th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Device.
- [44] W. Schustereder, B. Rasul, N. Endstrasser, F. Zappa, V. Grill, P. Scheier, and T. D. Märk. Sticking coefficient and SIMS of hydrocarbons on fusion relevant plasma-sprayed tungsten surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 258(1):278–281, 5 2007.

- [45] W. Eckstein, C. García-Rosales, J. Roth, and W. Ottenberger. Sputtering data. Technical Report 9/82, Max-Planck-Institut für Plasma-physik, Garching, 1993.
- [46] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1 edition, 1977.
- [47] D. E. Aspnes and A. A. Studna. High precision scanning ellipsometer. *Appl. Optics*, 14:220, 1975.
- [48] F. P. Jahn. The preparation of azomethane. *Journal of the American Chemical Society*, 59(9):1761–1762, 09 1937.
- [49] N. Endstrasser, B. Rasul, W. Schustereder, K. Krieger, A. Kendl, P. Scheier, and T. D. Märk. Reflection properties of small hydrocarbons impinging on tungsten and carbon surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(4):700–703, 2 2009.
- [50] M. Mayer, E. Gauthier, K. Sugiyama, and U. von Toussaint. Quantitative depth profiling of deuterium up to very large depths. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(3):506 – 512, 2009.
- [51] W. H. Geist, C. R. Brune, H. J. Karwowski, E. J. Ludwig, K. D. Veal, and G. M. Hale. The  ${}^3\text{He}(d^{\rightarrow}, p){}^4\text{He}$  reaction at low energies. *Phys. Rev. C*, 60(5):054003, Oct 1999.
- [52] L. Qi, W. Young, and S. B. Sinnott. Effect of surface reactivity on the nucleation of hydrocarbon thin films through molecular-cluster beam deposition. *Surface Science*, 426(1):83 – 91, 1999.
- [53] J. Perrin, Y. Takeda, N. Hirano, Y. Takeuchi, and A. Matsuda. Sticking and recombination of  $\text{SiH}_3$  radical on the hydrogenated amorphous silicon: The catalytic effect of boron. *Surf. Sci.*, 210:114, 1989.
- [54] A. Matsuda, K. Nomoto, Y. Takeuchi, A. Suzuki, Y. Yuuki, and J. Perrin. Temperature dependence of the sticking and loss probabilities of silyl radicals on hydrogenated amorphous silicon. *Surf. Sci.*, 227:50, 1990.
- [55] D. A. Doughty, J. R. Doyle, G. H. Lin, and A. Gallagher. Surface reaction probability of film-producing radicals in silane glow discharge. *J. Appl. Phys.*, 67:6220, 1990.

- [56] A. Nuruddin, J. R. Doyle, and J. R. Abelson. Surface reaction probability in hydrogenated amorphous silicon growth. *J. Appl. Phys.*, 76:3123, 1994.
- [57] A. von Keudell, C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob. Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces: Consequences for the formation of re-deposited layers in fusion experiments. *Nucl. Fusion*, 39:1451, 1999.
- [58] C. Hopf, K. Letourneur, W. Jacob, T. Schwarz-Selinger, and A. von Keudell. Surface loss probabilities of the dominant neutral precursors for film growth in methane and acetylene discharges. *Appl. Phys. Lett.*, 74:3800, 1999.
- [59] C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, and A. von Keudell. Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces. *J. Appl. Phys.*, 87:2719, 2000.
- [60] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 2005.
- [61] P. Clausing. Über das Kosinusetz der Zurückwerfung als Folge des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. *Annalen der Physik*, 396(5):533–566, 1930.
- [62] P. Pecher and W. Jacob. Determination of the absolute  $\text{CH}_3$  radical flux emanating from a methane ECR plasma. *Appl. Phys. Lett.*, 73:31, 1998.
- [63] A. Manhard, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob. Quantification of the deuterium ion fluxes from a plasma source. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(1):015010, 2011.
- [64] J. Roth and C. Hopf. Sticking coefficient and surface loss probability of eroded species during bombardment of carbon with deuterium. *J. Nucl. Mater.*, 334:97–103, 2004.
- [65] W. Möller and W. Eckstein. TRIDYN. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2:814, 1984.
- [66] W. Eckstein. *Computer simulation of ion–solid interactions*. Springer Series in Materials Science. Springer Verlag, Berlin and Heidelberg, 1 edition, 1991.

- [67] W. Eckstein. Sputtering yields. In R. Behrisch and W. Eckstein, editors, *Sputtering by Particle Bombardment IV*, volume 110 of *Topics in Applied Physics*, chapter Sputtering Yields, pages 33–187. Springer Verlag, Berlin, 2007.
- [68] V. Stierle. Bestimmung der Streu- und Haftungskoeffizienten von Kohlenwasserstoffmolekülen auf a-C:H Schichten durch TRIM-Simulation. Master's thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2009.
- [69] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208–1209, 1957.
- [70] M. Allen and D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Number 0-19-855645-4. Oxford Science Publications, 1987.
- [71] A. Sharma, R. Schneider, U. von Toussaint, and K. Nordlund. Hydrocarbon radicals interaction with amorphous carbon surfaces. *J. Nucl. Mater.*, 363–365:1283–1288, 2007.
- [72] P. N. Maya, U. von Toussaint, and C. Hopf. Synergistic erosion process of hydrocarbon films: A molecular dynamics study. *New J. Phys.*, 10:023002 (15pp), 2008.
- [73] V. Grill, J. Shen, C. Evans, and R. G. Cooks. Collisions of ions with surfaces at chemically relevant energies: Instrumentation and phenomena. *Review of Scientific Instruments*, 72(8):3149–3179, 2001.
- [74] W. Jacob, C. Hopf, A. von Keudell, M. Meier, and T. Schwarz-Selinger. Particle-beam experiment to study heterogeneous surface reactions relevant to plasma-assisted thin film growth and etching. *Rev. Sci. Instrum.*, 74:5123–5136, 2003.
- [75] Bronkhorst High-Tech. *General instructions digital Mass Flow / Pressure instruments*, 2007.
- [76] T. Schwarz-Selinger, V. Dose, W. Jacob, and A. von Keudell. Quantification of a radical beam source for methyl radicals. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19:101, 2001.
- [77] L. Wåhlin. The colutron, a zero deflection isotope separator. *Nucl. Instrum. Meth.*, 27:55, 1964.
- [78] Colutron ion source charge preparation data base, <http://colutron.com/products/chargeprep.html>

- [79] H. R. Kaufman. Technology of electron-bombardment ion thrusters. In L. Marton, editor, *Advances in Electronics and Electron Physics*, volume 36, pages 265 – 373. Academic Press, 1975.
- [80] D. W. O. Heddle. *Electrostatic lens systems*. Institute of Physics Publishing, 1991.
- [81] W. Glaser. Elektronen- und Ionenoptik. In S. Flügge, editor, *Korpuskularoptik*, volume XXXIII of *Handbuch der Physik*, page 123. Springer Verlag, 1956.
- [82] W. Wien. Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen. *Annalen der Physik*, 301(6):440–452, 1898.
- [83] L. Wählin. The colutron Mark II, a velocity filter isotope separator. *Nuclear Instruments and Methods*, 38:133 – 139, 1965.
- [84] J. M. Jacobs and R. A. McCorkle. An achromatic retarding mode for the menzinger lens system. *Review of Scientific Instruments*, 62(8):2044–2045, 1991.
- [85] B. Wolf, editor. *Handbook of Ion Sources*. CRC Press, 1995.
- [86] R. Herzog. Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prismen. I. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 89:447–473, 1934. 10.1007/BF01341317.
- [87] H. Ewald and S. Garbe. Ein Wien'sches Geschwindigkeitsfilter mit inhomogenem Magnetfeld als Massenspektrometer. *Physikalische Verhandlungen*, 5:64, 1954.
- [88] N. Hazewindus and J. van Nieuwland. Wien filter. United States Patent 4019989, 1977.
- [89] C. Hopf. *Chemische Zerstäubung und ionenunterstütztes Wachstum amorpher Kohlenwasserstoffschichten - Experimente mit Teilchenstrahlen*. Phd thesis (in German), Universität Bayreuth, 2003.
- [90] M. Schlüter. *Synergismen bei der Erosion von amorphen Kohlenwasserstoffschichten mit niederenergetischen Teilchenstrahlen, eine In-Situ-Ellipsometriestudie*. Phd thesis (in German), University of Bayreuth, 2007.
- [91] J. Hopwood. Review of inductively coupled plasmas for plasma processing. *Plasma Sources Science and Technology*, 1(2):109, 1992.

- [92] Allgemeinzuteilung von Frequenzen in den Frequenzteilbereichen gemäß Frequenzbereichszuweisungsplanverordnung (FreqBZPV), Teil B: Nutzungsbestimmungen (NB) D138 und D150 für die Nutzung durch die Allgemeinheit für ISM-Anwendungen. Technical Report Vfg 76 / 2003, Bundesnetzagentur, 2003.
- [93] J. R. Coupland, T. S. Green, D. P. Hammond, and A. C. Riviere. A study of the ion beam intensity and divergence obtained from a single aperture three electrode extraction system. *Review of Scientific Instruments*, 44(9):1258–1270, 1973.
- [94] C. D. Child. Discharge from hot CaO. *Phys. Rev. (Series I)*, 32(5):492–511, May 1911.
- [95] I. Langmuir. The effect of space charge and residual gases on thermionic currents in high vacuum. *Phys. Rev.*, 2(6):450–486, Dec 1913.
- [96] CPO - charged particle optics, <http://www.electronoptics.com/>
- [97] J. A. Nelder and R. Mead. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, 7(4):308–313, 1965.
- [98] T. Schwarz-Selinger, F. Genoese, C. Hopf, and W. Jacob. Carbon removal from tile-gap structures with oxygen glow discharges. *J. Nucl. Mater.*, 390–391:602–605, 2009.
- [99] M. A. Alves, E. da Silva Braga, A. Fissore, and L. Cescato. Optical emission end point detecting for monitoring oxygen plasma a-c:h stripping. *Vacuum*, 49(3):213 – 215, 1998. 2nd Swedish Vacuum Meeting.
- [100] W. A. Campbell, Jr and J. J. Scialdone. Outgassing data for selecting spacecraft materials. Technical report, NASA, 1996.
- [101] SIMION ion and electron optics simulator, <http://simion.com/>
- [102] F. H. Read, A. Adams, and J. R. Soto-Montiel. Electrostatic cylinder lenses. i. two element lenses. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 4(9):625, 1971.
- [103] E. Harting and F. Read. *Electrostatic Lenses*. Elsevier, 1976.
- [104] F. H. Read. 'zero gap' electrostatic aperture lenses. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 4(8):562, 1971.

- [105] G. Chen and J. Zhou, editors. *Boundary Element Methods*. Computational Mathematics and Applications. Academic Press, 1992.
- [106] J. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1962.
- [107] C. Großmann and H.-G. Roos. *Numerische Behandlung partieller Differentialgleichungen*. Teubner, 2005.
- [108] D. Braess. *Finite Elements - Theory, Fast Solvers, and Applications in Solid Mechanics*. Cambridge University Press, 2007.
- [109] R. Bulirsch and J. Stoer. Numerical treatment of ordinary differential equations by extrapolation methods. *Numerische Mathematik*, 8:1–13, 1966. 10.1007/BF02165234.
- [110] M. Schlüter. Private Mitteilung, 2007.
- [111] T. Schwarz-Selinger, U. von Toussaint, C. Hopf, and W. Jacob. Fuel removal from tile gaps with oxygen discharges: Reactivity of neutrals. *Phys. Scripta*, T138:014009 (8pp), 2009.
- [112] H. Jahn. Wolfram und Wasserstoff. In *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*. Springer-Verlag, Berlin, 8. neub. Aufl. edition, 1976.
- [113] C. Hopf, A. von Keudell, and W. Jacob. Chemical sputtering of hydrocarbon films. *J. Appl. Phys.*, 94:2373, 2003.
- [114] E. Vietzke and V. Philipps. Hydrocarbon formation on carbon surfaces facing a hydrogen plasma. *Fusion Technol.*, 15:108–117, 1989.
- [115] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell, and W. Jacob. Novel method for absolute quantification of the flux and angular distribution of a radical beam source for atomic hydrogen. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18:995, 2000.
- [116] M. Schlüter, C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob. Temperature dependence of the chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon films by hydrogen. *J. Nucl. Mater.*, 376:33–37, 2008.
- [117] F. Genoese. Charakterisierung amorpher, wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten mithilfe thermischer Effusionsspektroskopie (in German). Master's thesis, Karlsruhe University, 2008.
- [118] W. Lotz. An empirical formula for the electron-impact ionization cross-section. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 206:205–211, 1967. 10.1007/BF01325928.

- [119] D. Rapp and P. Englander-Golden. Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. i. positive ionization. *The Journal of Chemical Physics*, 43(5):1464–1479, 1965.
- [120] M. Wutz, H. Adam, and W. Walcher. *Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig, 6 edition, 1997.
- [121] G. E. Jellison, F. A. Modine, C. W. White, R. F. Wood, and R. T. Young. Optical properties of heavily doped silicon between 1.5 and 4.1 eV. *Phys. Rev. Lett.*, 46(21):1414–1417, May 1981.
- [122] W. J. Goedheer. Lecture notes on radio-frequency discharges, dc potentials, ion and electron energy distributions. *Plasma Sources Science and Technology*, 9(4):507, 2000.
- [123] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, New York, 1 edition, 1994.
- [124] R. Hartwich. Herstellung und Charakterisierung von a-C:H und a-C:D Schichten mit variablem Wasserstoffgehalt. Master's thesis, Hochschule München of Applied Sciences, 2008.
- [125] H. Niehus, W. Heiland, and E. Taglauer. Low-energy ion scattering at surfaces. *Surface Science Reports*, 17(4-5):213 – 303, 1993.
- [126] H. D. Hagstrum. Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions. *Phys. Rev.*, 96:336, 1954.
- [127] H. D. Hagstrum. Theory of Auger neutralization of ions at the surface of a diamond-type semiconductor. *Phys. Rev.*, 122:83, 1961.
- [128] H. D. Hagstrum, Y. Takeishi, and D. D. Pretzer. Energy broadening in the Auger-type neutralization of slow ions at solid surfaces. *Phys. Rev.*, 139:A526, 1965.
- [129] P. M. Stier and C. F. Barnett. Charge exchange cross sections of hydrogen ions in gases. *Phys. Rev.*, 103(4):896–907, Aug 1956.
- [130] P. Hauge. Recent developments in instrumentation in ellipsometry. *Surface Science*, 96(1-3):108 – 140, 1980.
- [131] Nag fortran 90 library. <http://nag.com/numeric/fn/FNdescription.asp>.
- [132] L. Devroye. *Non-Uniform Random Variate Generation*. Springer, 1986.

- [133] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 2002.
- [134] G. A. Olah. Carbokationen und elektrophile Reaktionen. *Angewandte Chemie*, 85(5):183–225, 1973.
- [135] P. Pecher. *Quantitative Bestimmung der Teilchenflüsse aus Methan-ECR-Plasmen*. Phd thesis (in German), Universität Bayreuth, 1997.
- [136] K. Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36:1318 – 1343, 12 2006.
- [137] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [138] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [139] J. Tersoff. New empirical model for the structural properties of silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 56(6):632–635, Feb 1986.
- [140] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 61(25):2879–2882, Dec 1988.
- [141] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, 39(8):5566–5568, Mar 1989.
- [142] T. Ito, K. E. Khor, and S. Das Sarma. Empirical potential-based Si-Ge interatomic potential and its application to superlattice stability. *Phys. Rev. B*, 40(14):9715–9722, Nov 1989.
- [143] T. Ito, K. E. Khor, and S. Das Sarma. Systematic approach to developing empirical potentials for compound semiconductors. *Phys. Rev. B*, 41(6):3893–3896, Feb 1990.
- [144] D. W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42:9458, 1990.
- [145] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783, 2002.

- [146] K. Beardmore and R. Smith. Empirical potentials for C–Si–H systems with application to C<sub>60</sub> interactions with Si crystal surfaces. *Philosophical Magazine A*, 74(6):1439–1466, 1996.
- [147] K. Nordlund, J. Keinonen, and T. Mattila. Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 77(4):699–702, Jul 1996.
- [148] D. de Rooij. *Molecular Dynamics Simulations of Interactions between Hydrogen and Fusion-relevant Materials*. PhD thesis, Universiteit Utrecht, 2010.
- [149] J. Robertson. Structural models for a–C and a–C:H. *Diamond Relat. Mater.*, 4:297, 1995.
- [150] P. Träskelin, K. Nordlund, and J. Keinonen. He, Ne, Ar-bombardment of carbon first wall structures. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 228:319–324, 2005.
- [151] P. Träskelin, K. Nordlund, and J. Keinonen. H, He, Ne, Ar-bombardment of amorphous hydrocarbon structures. *J. Nucl. Mater.*, 357:1–8, 2006.
- [152] J. Robertson. Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons. *Phys. Rev. Lett.*, 68:220, 1992.
- [153] D. L. Gray and A. G. Robiette. The anharmonic force field and equilibrium structure of methane. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 37(6):1901 – 1920, 1979.
- [154] D. S. Sivia. *Data analysis—a Bayesian tutorial*. Clarendon Press, Oxford, 1 edition, 1996.
- [155] R. Behrisch and W. Eckstein, editors. *Sputtering by Particle Bombardment IV*, volume 110 of *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, Berlin, 2007.
- [156] J. Bohdansky. A universal relation for the sputtering yield of monoatomic solids at normal ion incidence. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2:587, 1984.
- [157] Y. Yamamura, Y. Itikawa, and N. Itoh. Angular dependence of sputtering yield of monoatomic solids. Technical Report IPPJ-AM-26, 1983, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1983.

- [158] W. Eckstein and R. Preuss. New fit formulae for the sputtering yield. *J. Nucl. Mater.*, 320:209–213, 2003.
- [159] J. Lindhard, V. Nielsen, and M. Scharff. Approximation method in classical scattering by coulomb fields. *Matematisk-Fysiske Meddelelser (Kongelige Danske Videnskabernes Selskab)*, 38(10), 1968.
- [160] Y. Yamamura. A simple analysis of the angular dependence of light-ion sputtering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2(1-3):578 – 582, 1984.
- [161] D. W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 11(2):431–441, 1963.
- [162] W. Möller and W. Eckstein. TRIDYN - binary collision simulation of atomic collisions. Technical Report 9/64, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1988.
- [163] M. T. Robinson and I. M. Torrens. Computer simulations of atom-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation. *Phys. Rev. B*, 9:5008, 1974.
- [164] W. Eckstein and J. Roth. Sputtering of tungsten by carbon. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 53(3):279–284, 1991.
- [165] W. Jacob, C. Hopf, and M. Schlüter. Chemical sputtering of carbon materials due to combined bombardment by ions and atomic hydrogen. *Phys. Scripta*, T124:32–36, 2006.
- [166] A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob. Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films. *J. Appl. Phys.*, 89:2979, 2001.
- [167] N. Juslin, P. Erhart, P. Traskelin, J. Nord, K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, E. Salonen, and K. Albe. Analytical interatomic potential for modeling nonequilibrium processes in the W–C–H system. *Journal of Applied Physics*, 98(12):123520, 2005.
- [168] L. I. Vergara, F. W. Meyer, H. F. Krause, P. Träskelin, K. Nordlund, and E. Salonen. Methane production from ATJ graphite by slow atomic and molecular D ions: evidence for projectile molecule-size-dependent yields at low energies. *J. Nucl. Mater.*, 357:9–18, 2006.

- [169] Y. Yao, et al. New molecular collisional interaction effect in low-energy sputtering. *Phys. Rev. Lett.*, 81:550–553, 1998.
- [170] M. Abramowitz and I. Stegun, editors. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*, volume 55 of *NBS Applied Mathematics Series*. Dover Publ, issue 1964 edition, 1972.
- [171] G. Federici, et al. In-vessel tritium retention and removal in ITER. *Journal of Nuclear Materials*, 266-269:14 – 29, 1999.
- [172] C. García-Rosales and J. Roth. Chemical sputtering of pyrolytic graphite and boron doped graphite at energies between 10 and 1000 eV. *J. Nucl. Mater.*, 196–198:573, 1992. 573–576.
- [173] G. Federici, et al. Plasma–material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors. *Nucl. Fusion*, 41:1967–2137, 2001.
- [174] G. Federici and C. Skinner. Tritium inventory in the materials of the ITER plasma-facing components. In R. E. Clark and D. H. Reiter, editors, *Nuclear Fusion Research*, volume 78 of *Springer Series in Chemical Physics*, pages 287–317. Springer Berlin Heidelberg, 2005.



# Danksagung

Ich danke Herrn Professor Bolt für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung bei ihrer Durchführung. Ganz besonders zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. Wolfgang Jacob für viele anregende Diskussionen und Ratschläge, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Dr. von Toussaint möchte ich danken für seine Unterstützung bei der Analyse der Messergebnisse und der Durchführung der Simulationen. Herr Dr. Schwarz-Selinger steuerte wertvolle Ratschläge bei experimentellen Problemen bei. Der Max-Planck Gesellschaft und dem Max-Planck Institut für Plasmaphysik möchte ich dafür danken, mir die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit am Institut gegeben zu haben.