

Vorlesungsskript

# **Plasma-Grenzflächenphysik**

Sommersemester 2021

Ruhr-Universität Bochum

**Prof. A. von Keudell**

27. Dezember 2021

---

## Vorwort

Diese Notizen sind aus der Vorlesung "Plasma-Grenzflächenphysik" im Sommersemester 2021 entstanden und basieren auf früheren Vorlesungen zur Plasma-Oberflächenwechselwirkung und Schichtdiagnostik und 2004/05 entstanden. Als wesentliche Quellen wurden die Bücher von Liebermann und Lichtenberg (*Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*), Zangwill (*Physics at Surfaces*), Venables (*Introduction to Surface and Thin Film Processes*), Barabasi und Stanley (*Fractal Concepts in Surface Growth*) und Nastasi, Mayer, Hirvonen (*Ion Solid Interaction*). Der Abschnitt zur Vakuumphysik entstand auf Basis von Leybold (*Grundlagen der Vakuumtechnik*). Diese Notizen sollen und können natürlich diese Bücher nicht ersetzen und verstehen sich als Ergänzung.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Oberflächen</b>	<b>10</b>
2.1	Grundbegriffe . . . . .	10
2.1.1	Bedeckung . . . . .	10
2.1.2	Haftkoeffizient . . . . .	11
2.2	Thermodynamik von Oberflächen . . . . .	12
2.2.1	Oberflächenenergie und Oberflächenspannung . . . . .	12
2.2.2	Bestimmung Oberflächenspannung . . . . .	14
2.2.3	Kristallwachstum . . . . .	17
2.2.4	Nukleation . . . . .	18
2.2.5	Rauhigkeitsübergang . . . . .	21
2.3	Struktur von Oberflächen . . . . .	22
2.4	Elektronische Struktur von Oberflächen . . . . .	24
2.4.1	Metalle - Austrittsarbeit . . . . .	24
2.4.2	Halbleiter - Oberflächenzustände . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Teilchenflüsse auf Oberflächen</b>	<b>31</b>
3.1	Ionen . . . . .	31
3.1.1	Energie und Strom der auftreffenden Ionen . . . . .	40
3.2	Neutralteilchen . . . . .	42
3.2.1	Diffusion . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Neutralteilchen-Festkörper Wechselwirkung</b>	<b>53</b>
4.1	Adsorption . . . . .	53
4.1.1	Physisorption . . . . .	53
4.1.2	Chemisorption . . . . .	56
4.2	Oberflächen-Prozesse . . . . .	61
4.2.1	Adsorption, Desorption . . . . .	61
4.2.2	Haftkoeffizient . . . . .	64

4.2.3	Adsorptions-Isothermen . . . . .	67
4.2.4	aktivierte Adsorption . . . . .	71
4.2.5	Oberflächen-Reaktionen . . . . .	75
4.3	Beispiel: a-Si:H Deposition . . . . .	78
4.4	Oberflächenrauigkeit . . . . .	82
4.4.1	Grundbegriffe . . . . .	83
4.4.2	Wachstums-Mechanismen . . . . .	85
4.4.3	Einzelteilchen-Modellierung . . . . .	87
4.4.4	Messmethoden . . . . .	94
<b>5</b>	<b>Ionen-Festkörper Wechselwirkung</b>	<b>95</b>
5.1	Neutralisation . . . . .	96
5.2	Wechselwirkungspotentiale . . . . .	96
5.3	Energieverlust . . . . .	103
5.3.1	nuklearer Energieverlust . . . . .	103
5.3.2	elektronischer Energieverlust . . . . .	104
5.4	Zerstäubung . . . . .	108
5.4.1	Faustformeln für die Zerstäubung . . . . .	113
5.5	Chemische Zerstäubung . . . . .	115
5.5.1	Grundlagen . . . . .	115
5.5.2	Anisotropes Ätzen . . . . .	117
5.5.3	Selektivität . . . . .	119
5.5.4	Grenzen des Plasmaätzens . . . . .	120
5.6	Sekundärelektronenemission . . . . .	125
5.6.1	Sekundärelektronenemission durch Ionen . . . . .	125
5.6.2	Sekundärelektronenemission durch Metastabile Teilchen	132
<b>6</b>	<b>Messmethoden Grenzflächenflüsse</b>	<b>136</b>
6.1	Messung von Ionen . . . . .	136
6.1.1	Messung von Ionen mittels Sonden . . . . .	136
6.1.2	Gegenfeldanalysator (GFA) . . . . .	139
6.1.3	Plasma-Monitor . . . . .	146
6.2	Messung von Neutralen . . . . .	158
6.2.1	Standard-Massenspektrometrie . . . . .	158
6.2.2	Ionisations-Schwellen-Massenspektrometrie . . . . .	163
6.2.3	Anlagerungs-Spektroskopie . . . . .	164
6.2.4	Hohlraum-Methode . . . . .	165
<b>7</b>	<b>Messmethoden der Oberflächenphysik</b>	<b>168</b>
7.1	Messmethoden im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) . . . . .	168
7.1.1	Elektronenspektroskopie . . . . .	168

7.1.2	Strukturbestimmung mit Ionenstrahlen . . . . .	173
<b>8</b>	<b>Messmethoden Optische Eigenschaften</b>	<b>177</b>
8.1	Allgemeines . . . . .	177
8.1.1	Optische In-Situ Diagnostik . . . . .	177
8.1.2	Beschreibung des Polarisationszustandes von Licht . . . . .	178
8.2	Reflektometrie . . . . .	179
8.3	Ellipsometrie . . . . .	183
8.3.1	Berechnung Strahlengang . . . . .	184
8.3.2	Ellipsometertypen . . . . .	186
8.3.3	Messprozeß und Auswertung . . . . .	193
8.4	Schwingungsspektroskopie . . . . .	195
8.4.1	Infrarot-Spektroskopie . . . . .	197
8.4.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	204
<b>9</b>	<b>Messmethoden Mechanische Eigenschaften</b>	<b>207</b>
9.1	Spannung und Dehnung . . . . .	207
9.1.1	Grundlagen . . . . .	207
9.1.2	Spannungsverteilung Wafer - Beschichtung . . . . .	209
9.1.3	Messtechnik . . . . .	211
9.2	Härte . . . . .	214
9.2.1	Klassifikation . . . . .	217
9.2.2	Nanoindentation . . . . .	218
<b>10</b>	<b>Messmethoden Eigenschaften Grenzfläche</b>	<b>223</b>
10.1	Oberflächenenergie . . . . .	223
10.1.1	Verfahren nach Zisman . . . . .	225
10.1.2	Verfahren nach Fowkes . . . . .	227
10.1.3	Verfahren nach Owens, Wendt . . . . .	229
10.2	Permeation . . . . .	229
<b>A</b>	<b>Vakuumphysik</b>	<b>231</b>
A.1	Grundbegriffe . . . . .	231
A.1.1	Druck und Saugleistung . . . . .	231
A.1.2	Leitwerte . . . . .	234
A.1.3	Auslegung von Vakuumanlagen . . . . .	237
A.2	Vakuumerzeugung . . . . .	238
A.2.1	Membranpumpe . . . . .	238
A.2.2	Drehschieberpumpe . . . . .	239
A.2.3	Wälzkolbenpumpe (Rootspumpen) . . . . .	240
A.2.4	Turbomolekularpumpe . . . . .	241

A.2.5	Ionengetterpumpe . . . . .	245
A.3	Vakuummessung . . . . .	245
A.3.1	Gasartunabhängige Sensoren . . . . .	245
A.3.2	Gasartabhängige Sensoren . . . . .	246
<b>B</b>	<b>Optik dünner Schichten</b>	<b>250</b>
B.1	Grenzfläche zwischen zwei Medien . . . . .	250
B.1.1	Winkel . . . . .	250
B.1.2	Amplituden . . . . .	252
B.1.3	Transmission durch eine dünne Schicht . . . . .	254
B.2	Reflektion und Transmission von Licht an einem Schichtstapel . . . . .	255
B.3	Kohärente und inkohärente Transmission . . . . .	257
B.3.1	Transmission und Reflektion an einem dünnen Film . . . . .	257
B.3.2	optischer Hohlraumresonator . . . . .	258
<b>C</b>	<b>Mie-Streuung</b>	<b>261</b>
C.1	Theorie . . . . .	261
C.1.1	Streuung einer Kugel . . . . .	261
C.1.2	Die einfallende, interne und gestreute Welle . . . . .	263
C.2	Mie-Ellipsometrie . . . . .	265
C.3	Einfluss der Partikelgrößen-Verteilung . . . . .	266
<b>D</b>	<b>Daten-Analyse mittels Bayes'scher Wahrscheinlichkeitstheorie</b>	<b>271</b>
D.0.1	Bayes'sches Theorem . . . . .	271
D.0.2	Prioren . . . . .	272

# Kapitel 1

## Einleitung

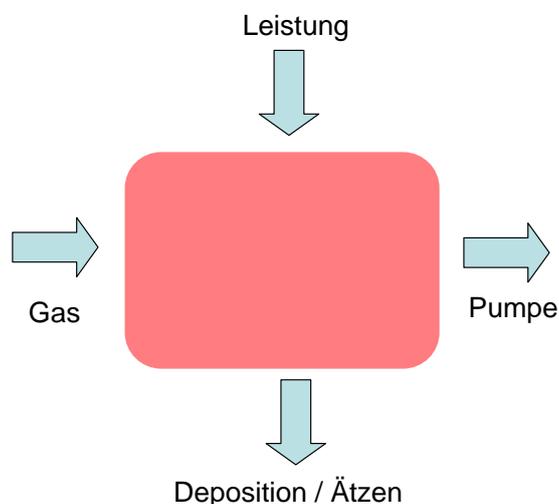
Reaktive Plasmen sind ein wesentlicher Bestandteil der Plasmatechnik. Der Einsatz von Niedertemperaturplasmen hat oftmals zum Ziel aus einer gasförmigen Verbindung eine Beschichtung zu synthetisieren oder eine Oberfläche zu ätzen. In einer Plasmaentladung wird ein Quellgas dissoziiert und ionisiert, und die Reaktionsprodukte schlagen sich auf den umgebenden Oberflächen nieder. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens ist die Tatsache, daß die Dissoziation schon in der Gasphase stattfindet und nicht erst auf der Oberfläche. In anderen Verfahren, wie der Gasphasenabscheidung (CVD chemical vapor deposition), muß die zu beschichtende Oberfläche in der Regel heiß sein, um die Dissoziation des Ausgangsmoleküls zu initiieren. Bei der plasma-gestützten Gasphasenabscheidung (PCVD plasma chemical vapor deposition) kann die Oberfläche auf Raumtemperatur bleiben. Dies ist ein unschätzbare Vorteil, da die Wahl der Substrate somit nahezu beliebig wird.

Der Stoffumsatz in reaktiven Plasmen lässt sich schematisch als Bilanzgleichung schreiben:

$$\frac{dn_x}{dt} = n_e n_g k - \frac{n_x}{\tau} = 0 \quad (1.1)$$

Die Erzeugung von Reaktivteilchen der Dichte  $n_x$  geschieht im wesentlichen durch Stoßreaktionen von Elektronen der Dichte  $n_e$  mit dem Neutralgas der Dichte  $n_g$  mit dem Ratenkoeffizient  $k$ . Der Einschluss der Reaktivteilchen im Plasmavolumen wird durch eine Einschlußzeit  $\tau$  ausgedrückt. Demnach stellt sich folgende Gleichgewichtskonzentration ein:

$$n_x = \underbrace{\tau}_{\text{Reaktor}} \underbrace{n_e}_{\text{Plasma}} n_g \underbrace{k(T_e)}_{\text{Plasma}} \quad (1.2)$$



**Abbildung 1.1:** Stoffwandlung in reaktiven Plasmen.

Hierbei bestimmt die Reaktorgeometrie, der Gasdurchfluß und die Pumpleistung die Verweilzeit des Gases im Reaktor. Die Plasmadichte ist durch die Heizleistung vorgegeben, während die Elektronentemperatur vom Plasmatyp und den Randbedingungen abhängt.

Vernachlässigt man die Reaktionen der Reaktivteilchen untereinander, so ist die absolute Dichte eines Reaktivteilchens  $n_x$  im wesentlichen von der Einschlußzeit  $\tau$  bestimmt: sind die Teilchen sehr reaktiv, so gehen sie beim ersten Wandstoß verloren; Es kann sich keine hohe Dichte im Plasma ausbilden. Ohne zusätzliche Information kann man demnach aus der Beobachtung einer geringen Dichte  $n_x$  nicht unterscheiden, ob die Produktionsrate dieser Teilchen gering ist oder ob sie eine hohe Verlustwahrscheinlichkeit bei einem Wandstoß haben. Dieser Widerspruch wird in der Literatur oftmals übersehen.

Bei der Betrachtung der Grenzfläche zwischen einem Plasma und einem Festkörper treffen mehrere etablierte Disziplinen der Physik aufeinander:

- *Plasmaphysik:* In der Plasmaphysik wird die Plasmrandschicht durch mehrere Modelle beschrieben. In diesen Modellen kann der Teilchenfluß an Ionen und Neutralen Teilchen auf eine Oberfläche vorhergesagt werden bzgl. der Teilchenmenge als auch der Energien der Teilchen. Allerdings wird die Randbedingung der Oberfläche für den eintreffenden Teilchenfluß oftmals nur sehr grob mit einfachen Verlustwahrscheinlichkeiten (oftmals 1, d.h. jedes auftreffende Teilchen geht verloren)

erfasst.

- *Ionenstrahlphysik:* Es gibt die sehr etablierte Disziplin der Ionenstrahl-techniken bei denen der Verlauf einer Stoßkaskade eines einfallenden Ions in einem Festkörper beschrieben wird. Diese Physik benötigt man für die Beschreibung der Zerstäubung von Festkörpern wie sie in Beschleunigern und in der Kernphysik bei der Wechselwirkung hochenergetischer Ionenstrahlen mit einem Target auftritt. Die Codes und Modelle sind sehr gut entwickelt, enthalten allerdings keinerlei chemische Komponente. Weiterhin modellieren diese Codes oftmals Prozesse, die nur auf der Zeitskala einer Stoßkaskade von fs bis ps ablaufen. Langsamere Prozesse wie Diffusion usw. werden nicht erfasst.
- *Oberflächenphysik:* In der Oberflächenphysik wird die Natur der Grenzflächen sehr detailliert untersucht. Hierbei wird oft die Adsorption eines Moleküls auf einer reaktiven Oberfläche (z.B. CO auf Ruthenium) betrachtet. Je nach Temperatur und Oberflächenstruktur ergeben sich unterschiedliche Adsorptions- und Dissoziationskanäle. Die Betrachtung dieser Systems ist nahezu invers zu denen in der Wechselwirkung eines Plasmas mit einer Grenzfläche. Im Falle eines Plasmas sind oftmals die Teilchen die reaktiven Reaktionspartner (z.B. H-Atome, SiH<sub>3</sub> Radikale), so dass die Oberfläche selbst zunächst inert sein kann (z.B. Si Kristall). In diesem Sinne muss man in einem Plasmaexperiment viel Aufwand in die Präparation des Plasmas stecken, während in der reinen Oberflächenphysik viel Aufwand in die Präparation der Oberflächen gesteckt wird (z.B. Präparation eines Metalleinkristalls im Ultrahochvakuum bei 10<sup>-12</sup> mbar). Die Beaufschlagung erfolgt dann sehr einfach durch das Einstellen eines Gasdrucks der stabilen Moleküle als Reaktionspartner; mit der Auftreffrate gemäß der Gaskinetik hat man automatisch den Fluss an Reaktionspartnern eingestellt.

Bei den Prozessen an der Grenzfläche Plasma Festkörper treten allerdings mehrere Schwierigkeiten auf:

- *Oberfläche stellt sich ein:* An der Grenzfläche Plasma-Oberfläche erzeugt der intensive Teilchenfluss eine Modifikation der Oberfläche, die sich bei einem bestimmten Gleichgewichtswert einstellt. Dies ist am Ende der Reaktionspartner für die einfallenden Teilchen. Aus diesem Grund ist der Basisdruck eines Experiments, der so wichtig für die reine Oberflächenphysik ist, für die Betrachtung der Plasma-Grenzfläche-Wechselwirkung nicht so bedeutend, da das Plasma die genaue Oberfläche erst erzeugt (z.B. den aufwachsenden Film oder die geätzte

Oberfläche). Deshalb ist es auch unerlässlich möglichst in-situ und in Echtzeit diese Grenzflächen zu beobachten. Analysiert man eine Oberfläche erst nach der Plasmabeaufschlagung, können sich schon viele Veränderungen ergeben haben.

- *Heterogene Prozesse:* Bei den Prozessen an der Plasma-Oberfläche können vielfach Synergien und Anti-Synergien zwischen den einfallenden Teilchensorten auftreten. So existiert zum Beispiel der Prozess der chemischen Zerstäubung bei dem die gleichzeitige Wechselwirkung von Ionen und reaktiven Neutralen erst zur Erosion führt. D.h. die separate Untersuchung der Ionen-Festkörper und der Neutralteilchen-Festkörper Wechselwirkung alleine wird nicht die gewünschte Aufklärung bringen.
- *Komplexe Teilchenspektren:* Ein reaktives Plasma wird zunächst aus einem einfachen Quellgas erzeugt. Allerdings führt die Plasmachemie zur Bildung einer Vielzahl von Spezies, die alle auf einer Oberfläche auftreten und dort zu Reaktionen führen können. Die Komplexität dieser Oberflächenprozesse ist sehr deutlich über der eines einfachen Adsorptionsprozesses von z.B. CO auf einer Metalloberfläche (aus dem Blickwinkel der Oberflächenphysik ist eine solche Reaktion allerdings auch schon sehr komplex).

# Kapitel 2

## Oberflächen

In folgenden sollen einige grundlegende Gesetzmäßigkeiten und Begriffe der Oberflächenphysik eingeführt werden. Mit dieser Kenntnis ist es möglich die Plausibilität von Hypothesen für einzelne Plasma-Oberflächen-Prozesse zu überprüfen. Ein direkte experimentelle Verifikation ist oft nicht möglich, da es für diese Prozesse in der Regel kein genau definiertes und gut untersuchtes Oberflächenphysik-Experiment gibt. So sind zum Beispiel die Oberflächen-Reaktionen von molekularen Radikalen zwar für die Plasma-Deposition entscheidend, aber es existieren für diese Reaktionen keine genau definierten Einzelteilchen-Experimente unter Ultra-Hoch-Vakuum Bedingungen.

### 2.1 Grundbegriffe

#### 2.1.1 Bedeckung

Die **Bedeckung** einer Oberfläche mit einer Flächendichte an Adsorbatatomen oder -molekülen  $n_{ads}$  wird im allgemeinen als:

$$\Theta = \frac{n_{ads}}{n_0} \quad (2.1)$$

ausgedrückt. Hierbei gilt es zu beachten, daß die Gesamtzahl der Adsorptionsplätze  $n_0$  vom System abhängt und nicht generell der Flächendichte der Oberflächenatome entsprechen muß.  $n_0$  entspricht demnach einer Normierung und bezeichnet oft die maximale Flächendichte, die man für ein Adsorbat erreichen kann.

### 2.1.2 Haftkoeffizient

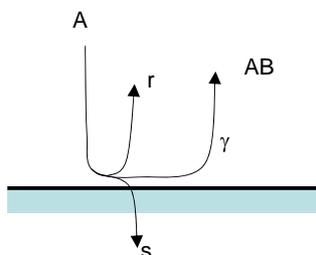
Die Wechselwirkung von neutralen Plasmaspezies kann generell in mehrere Klassen unterteilt werden. Ein Teilchen kann an der Oberfläche chemisorbieren, was man mit einer Wahrscheinlichkeit  $s$ , dem **Haftkoeffizienten** kennzeichnet. Als weitere Möglichkeit kann das Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit  $r$  reflektiert werden bzw. mit einer Wahrscheinlichkeit  $\gamma$  durch eine Reaktion mit der Oberfläche ein neues Teilchen bilden, das desorbiert. Zusammen müssen diese Wahrscheinlichkeiten 1 ergeben:

$$s + r + \gamma = 1 \quad (2.2)$$

Für plasmatechnische Prozesse möchte man oftmals die Wahrscheinlichkeit bestimmen mit der eine bestimmte Teilchensorte zum Schichtwachstum oder Schichterosion beiträgt. Allerdings erlauben es zahlreiche Messmethoden nur die sog. **Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit**  $\beta$  zu bestimmen, die der Summe

$$\beta = s + \gamma \quad (2.3)$$

entspricht. D.h. auf der Basis einer Messung von  $\beta$ , kann man die eigentlich zu interessierende Größe  $s$  lediglich abschätzen. Diese unterschiedlichen Reaktionswege sind in Abb.3.1 illustriert.



**Abbildung 2.1:** Die Oberflächenreaktion kann unterteilt werden in einen Anteil für Haften  $s$ , Reflektion  $r$  bzw. Oberflächenreaktion  $\gamma$ .

## 2.2 Thermodynamik von Oberflächen

### 2.2.1 Oberflächenenergie und Oberflächenspannung

Die einfachste Beschreibung von Oberflächen basiert auf der Thermodynamik. Die innere Energie in einem abgeschlossenen System ist gegeben als:

$$U = TS - pV + \mu N \quad (2.4)$$

Die Änderung der inneren Energie als eine Funktion der extrinsischen Größen  $S, V$  und  $N$  ist definiert als:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (2.5)$$

Spaltet man einen Festkörper in zwei Teile ist die Änderung der inneren Energie, die dafür benötigt wird, die **Oberflächenspannung**  $\gamma$  multipliziert mit der neu erzeugten Oberfläche  $A$ . D.h. die Änderung der inneren Energie durch ein Vergrößern der Oberfläche um einen Betrag  $dA$  ist

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \gamma dA \quad (2.6)$$

Die Oberflächenspannung hat allerdings zwei Beiträge:

- **Brechen der einzelnen Bindungen**

Zunächst muß Energie beim Spalten des Festkörpers aufgewendet werden, um die einzelnen Bindungen zu brechen. Diese Energie wird als **Oberflächenenergie** bezeichnet.

- **Segregation bei mehr-komponentigen Systemen**

Bei mehr-komponentigen Systemen kann auch eine Entmischung der Phasen stattfinden, da z.B. eine Komponente A in einem System AB sich nach dem Spalten an der Oberfläche ansammelt. Dies bezeichnet man als **Segregation** der Komponente A. Durch diese Entmischung durchläuft die Komponente A einen Phasenübergang von einem gelösten Zustand innerhalb des Festkörpers zu einer dichten Phase an der Oberfläche. Mit der Änderung pro Phase  $i$  ist jeweils ein Term  $\mu_i dn_i$  verknüpft.

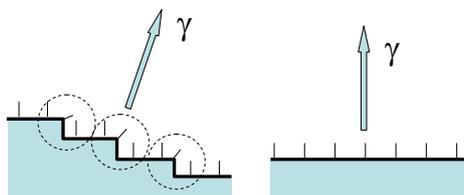
Zusammenfassend ist die Energie, die aufgebracht werden muß, um den Festkörper zu spalten, die Oberflächenenergie und die Energieänderung beim Phasenübergang bei mehr-komponentigen Systemen. Beides zusammen ist die **Oberflächenspannung**  $\gamma$ :

$$\underbrace{\gamma dA}_{\text{OF-Spannung}} = \underbrace{f_s dA}_{\text{OF-Energie}} + \underbrace{\sum_i \mu_i dn_i}_{\text{Segregation}} \quad (2.7)$$

Die geometrische Struktur der Oberfläche versucht sich immer so einzustellen, daß die Oberflächenspannung minimal wird. Die Bedingung hierfür ist

$$\oint \gamma dA = \text{Minimum} \quad (2.8)$$

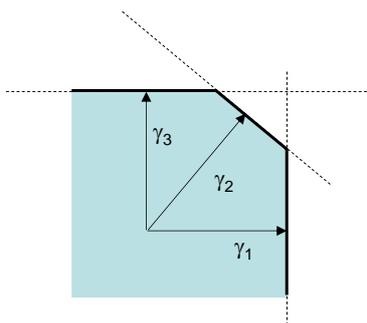
Die Oberflächenspannung hat die Einheit  $[\text{Nm}^{-1}]$ . Sie entspricht einer Kraft pro Grenzlinie einer Oberfläche. Jede Kristallrichtung ist mit einer anderen Oberflächenspannung  $\gamma$  verknüpft. Wird ein Kristall *nicht* entlang bevorzugter Richtungen gespalten, entstehen viele Stufenkanten auf der Oberfläche. An diesen Stufenkanten sind beim Spalten des Kristalls mehr Bindungen gebrochen worden im Vergleich zu einer Fläche ohne Stufenkanten. Demnach ist die Oberflächenspannung  $\gamma$  bei ersterer wegen eines großen Wertes für  $f_s$  sehr hoch (siehe Abb. 3.2).



**Abbildung 2.2:** Die Oberflächenspannung hängt stark von der Ebene ab unter der der Kristall gespalten wurde.

Das Minimieren der Bedingung 2.8 kann man an Hand der äußeren Form eines Festkörpers beobachten, wenn man diesen nahe an seinen Schmelzpunkt bringt. Im Experiment bringt man ein kleines Tröpfchen des zu beobachtenden Materials auf eine geheizte Oberfläche. Durch die hohe Temperatur haben die einzelnen Atome eine ausreichende Mobilität, um jegliche Formänderung des Festkörpers zu ermöglichen. Ohne die Randbedingung eines Kristalls, würde die Minimierung der Oberfläche zu der Bildung einer Kugel führen, wie bei einer Seifenblase oder einem Regentropfen. Bei einer solchen Form, werden allerdings viele Bindungen an der Oberfläche eines Kristalls nicht abgesättigt und eine Kugelform ist im mikroskopischen Sinne nicht das Energieminimum. Deshalb lässt sich die resultierende Form mit

Hilfe des sog. **Wulff-Plots** bestimmen, wie in Abb.3.3 illustriert ist: für jede Kristall-Richtung wird ein Vektor angezeichnet mit einer Länge entsprechend der Oberflächenspannung. Dann konstruiert man Ebenen, mit einer Flächennormalen entsprechend den  $\gamma$ -Vektoren. Das kleinste umschlossene Volumen entspricht dann auch der Form des Kristalls, die man im Experiment beobachtet.



**Abbildung 2.3:** Wulff-Plot. Die Oberflächenspannung bestimmt die Form eines Kristalls nahe dem Schmelzpunkt.

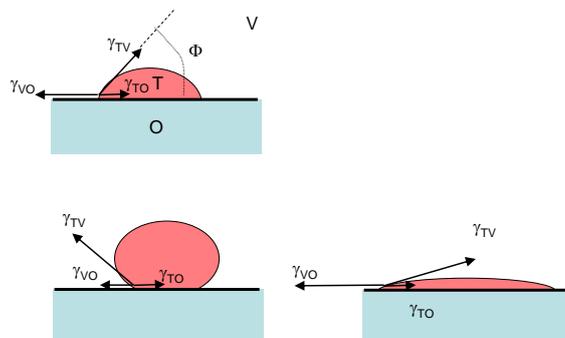
### 2.2.2 Bestimmung Oberflächenspannung

Die Bestimmung der Oberflächenspannung auf Plasma behandelten Oberflächen erfolgt oftmals in sogenannten Benetzungsversuchen. Idee dieser Messung ist es, die Bedingungen für das Kräftegleichgewicht an der Grenzlinie eines Tropfens auf einer Oberfläche zu analysieren. Der sog. Kontaktwinkel (siehe Abb.??) stellt sich so ein, daß sich die Oberflächenspannungen an der Grenzlinie Tropfen Vakuum  $\gamma_{TV}$ , der Grenzlinie Oberfläche Vakuum  $\gamma_{OV}$  und an der Grenzlinie Oberfläche Tropfen  $\gamma_{OT}$  gegenseitig aufheben. Man beobachtet die Krümmung des Tropfens mit einem geeigneten Mikroskop und kann aus dem Kontaktwinkel auf den Wert für  $\gamma_{OV}$  schließen (siehe Abb. 3.4).

$$\gamma_{OV} = \gamma_{OT} + \gamma_{TV} \cos \Phi \quad (2.9)$$

Die Oberflächenspannung wird bei vielen Systemen der Plasmatechnik von der Oberflächenenergie dominiert. Diese Oberflächenenergie ist ein Maß für die Energie die aufgewendet werden muß um Bindungen zu brechen. In nicht polaren Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen ist diese Energie viel geringer als in stark polaren Sauerstoff-haltigen Filmen. Demnach beobachtet man bei

C:F Filmen einen sehr großen Kontaktwinkel und die Filme sind in der Regel *hydrophob*, *wasserabweisend*. Bei oxidierten Oberflächen wird der Kontaktwinkel sein klein und die Filme sind in der Regel *hydrophil*, *wasseranziehend*.



**Abbildung 2.4:** Der Kontaktwinkel  $\Phi$  wird im wesentlichen von der Oberflächenspannung der Grenzlinie Oberfläche/Vakuum  $\gamma_{OV}$  bestimmt.

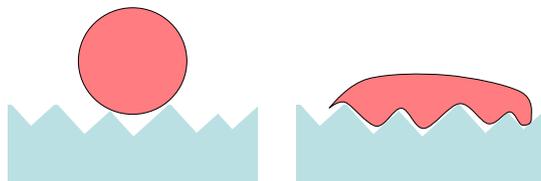
Die Änderung des Kontaktwinkels durch das Einstellen der Oberflächenenergie, wird in zahlreichen Anwendungen der Plasmatechnik genutzt, um zum Beispiel das Anhaften von Farben zu verbessern: nicht-polare Polymerfolien werden in Plasmen anoxidiert, damit sie in einem nachfolgenden Prozessschritt bedruckt werden können. Umgekehrt, werden Textilien mit nicht-polaren C:F Verbindungen beschichtet, um ihnen wasserabweisende Eigenschaften zu verleihen.

In der Plasmatechnik tritt oftmals der Fall auf, daß die Oberflächen sehr rau werden können. Der Kontaktwinkel dieser rauhen Oberflächen wird durch die **Wenzel-Gleichung** charakterisiert.

$$\cos \Phi^* = r \cos \Phi \quad (2.10)$$

die den Kontaktwinkel der glatten Oberfläche  $\Phi$  mit dem Kontaktwinkel  $\Phi^*$  der rauhen Oberfläche verknüpft. D.h. in dem Experiment auf einer rauhen Oberfläche beobachtet man einen Kontaktwinkel von  $\Phi^*$ , der unterschiedlich zu der eine glatten Oberfläche ist. Da die Oberflächenspannung eine Kraft pro Umfang ist, kann man den Einfluss einer rauhen Oberfläche als eine Änderung der Kraftwirkung an Grenzlinie interpretieren an der die drei Medien zusammenstoßen.

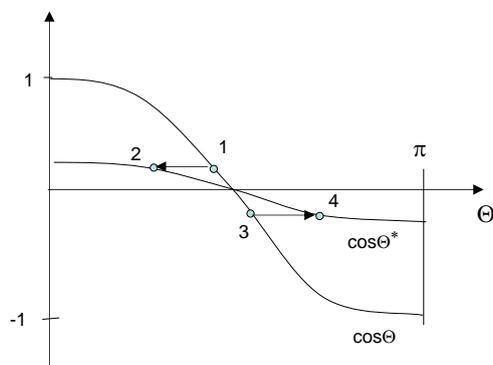
Die Proportionalitätskonstante  $r$  ist das Verhältnis aus projizierter Oberfläche  $A'$  zu tatsächlicher Oberfläche  $A$ , wie in Abb. 6.1 illustriert.



**Abbildung 2.5:** Bei raunen Oberflächen kann der Kontaktwinkel einerseits erniedrigt bzw. erhöht werden.

Die Morphologie der Oberfläche verstärkt nach Gl. 2.10 jeweils die hydrophoben als auch die hydrophilen Eigenschaften einer Oberfläche. Auf einer raunen, hydrophoben Oberfläche, kann die Kontaktfläche noch weiter verringert werden, wenn der Kontaktwinkel weiter vergrößert wird. Umgekehrt bei einer hydrophilen Oberfläche, wird die Kontaktfläche maximiert (siehe Abb. 6.1).

Dies lässt sich auch an einer grafischen Repräsentation von Gl. 2.10 zeigen (siehe Abb. 6.2). Punkt 1 und Punkt 3 entsprechen den Winkeln bei einer glatten Oberfläche. Wird diese Oberfläche rau, verschiebt sich Punkt 1 zu 2 bzw. 3 zu 4, d.h. die Oberfläche wird entweder noch hydrophiler oder noch hydrophober.



**Abbildung 2.6:** Grafische Repräsentation von Gl. 2.10.

### 2.2.3 Kristallwachstum

In der Oberflächenphysik lassen sich unterschiedliche Formen des Kristallwachstums durch die jeweilige Variation der Oberflächenspannung erklären. Drei typische Morphologien lassen sich unterscheiden. Die Oberflächenspannung des adsorbierten Filmes sei  $\gamma_F$ ; die Oberflächenspannung des Substrates sei  $\gamma_S$ ; die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Film/Substrat sei  $\gamma_{S/F}$ :

- **Vollmer-Weber**  $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_{S/F}$

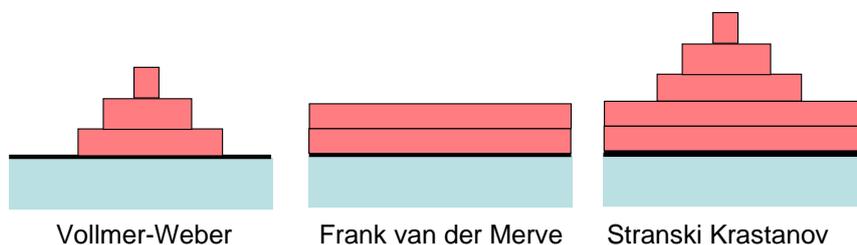
Ist die Oberflächenspannung des Substrates  $\gamma_S$  klein, so ist der Energiegewinn durch das Benetzen dieser Oberfläche gering. Demnach erfolgt das Wachstum von Filmen in der Regel in der Form von Inseln.

- **Frank van der Merve**  $\gamma_S > \gamma_F + \gamma_{S/F}$

Ist die Oberflächenspannung  $\gamma_S$  sehr groß, so kann eine Benetzung der Oberfläche die freie Energie des Systems effektiv reduzieren. Demnach beobachtet man lagenweises Wachstum.

- **Stranski-Krastanov**

Diese Mischform zwischen Insel- und Lagenwachstum tritt auf, wenn auf einem Substrat zunächst lagenweises Wachstum bevorzugt wird, z.B. um eine Gitterfehlanspassung auszugleichen. Danach jedoch überwiegt die Oberflächenspannung des Adsorbats und man beobachtet Inselwachstum.



**Abbildung 2.7:** Je nach Oberflächenspannung erhält man unterschiedliche Formen des Kristallwachstums.

### 2.2.4 Nukleation

Filmwachstum ist nicht notwendigerweise ein Prozess, der instantan beginnt sondern der eine Nukleationsphase benötigen kann. Bestimmte Bedingungen im Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Gasphase müssen herrschen, damit Filmwachstum einsetzen kann. Die innere Energie eines Systems ist gegeben als:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \quad (2.11)$$

und

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.12)$$

Aus dem Vergleich zwischen dem totalen Differential von Gl. 2.11 und Gl. 2.12 kann man sofort schließen, daß gilt:

$$0 = SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.13)$$

Dies bezeichnet man als die **Gibbs-Duhem Beziehung**. Diese Gleichung verknüpft die intrinsischen Größen eines Systems, Temperatur, Druck und chemisches Potential. Führt man nun eine Änderung eines dieser Parameter durch, so kann man dessen Auswirkung auf die anderen intrinsischen Größen berechnen. Die Variation des chemischen Potentials bei Variation von Druck oder Temperatur ist demnach:

$$d\mu = \frac{1}{N} [-SdT + Vdp] \quad (2.14)$$

Ändert man bei einem System den Druck von einem Druck  $p_0$  auf einen Druck  $p$ , so ergibt sich bei konstanter Temperatur eine Änderung des chemischen Potentials gemäß:

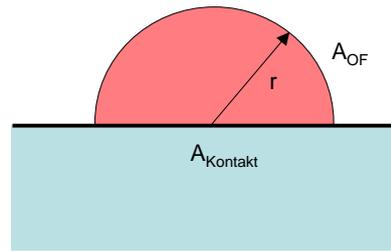
$$\Delta\mu = \frac{1}{N} \int_{p_0}^p V dp = \frac{1}{N} \int_{p_0}^p N k_B T \frac{1}{p} dp = k_B T \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.15)$$

Diese Gleichung läßt sich jetzt nutzen um ein System aus gasförmigen Teilchen vor einer Oberfläche zu beschreiben. Die gasförmigen Teilchen haben einen Druck  $p$ . Im Gleichgewicht mit der Oberfläche, haben die Gaspartikel in beiden Systemen, adsorbiert und gasförmig, das gleiche chemische Potential. Demnach kann man den Druck  $p_0$  als den Sättigungs-Dampfdruck interpretieren, da dann  $\Delta\mu = 0$  gilt.

Erhöht man jetzt den Druck über den Sättigungs-Dampfdruck  $p_0$ , so erhöht sich das chemische Potential der gasförmigen Teilchen und es wird für sie günstiger auf der Oberfläche zu kondensieren. Dieser Phasenübergang *gasförmig-fest* wird durch die Gibb'sche Enthalpie beschrieben. Diese wird erniedrigt, da die gasförmigen Teilchen mit hohem chemischen Potential zu kondensierten Teilchen mit niedrigerem chemischen Potential werden. Demnach ist die Änderung der Gibb'schen Enthalpie durch die Kondensation von  $N$  gasförmigen Teilchen gegeben als:

$$\Delta G = -\Delta\mu N \quad (2.16)$$

Allerdings muß bei dieser Kondensation auch noch die Änderung der Oberflächenspannung berücksichtigt werden. Zusätzliche Terme ergeben sich durch zwei neue Grenzflächen, die Grenzfläche Kondensat-Vakuum  $A_{OF}$  und Kondensat-Substrat  $A_{Kontakt}$  mit den jeweiligen Oberflächenspannungen (siehe Abb. 2.8). Damit ergibt die Änderung der Gibb'schen Enthalpie insgesamt:



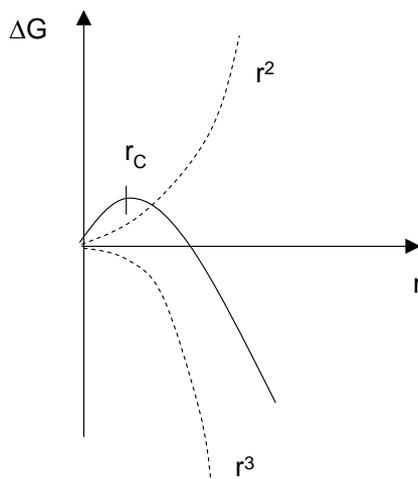
**Abbildung 2.8:** Nukleation in Form hemisphärischer Nuklei.

$$\Delta G = -N\Delta\mu + A_{OF}\gamma_F - A_{Kontakt}\gamma_S + A_{Kontakt}\gamma_{S/F} \quad (2.17)$$

Damit Teilchen aus der Gasphase kondensieren, muß die Änderung in der Gibb'schen Enthalpie negativ sein. Nehmen wir an, daß das Kondensat durch hemisphärische Nuklei mit Radius  $r$  beschrieben werden kann. Die Änderung der Gibb'schen Enthalpie soll gegeben sein durch die Kondensation von  $N$  gasförmigen Teilchen in einen Nuklei mit Radius  $r$ . Die Oberfläche und Kontaktfläche sind jeweils Größen die mit  $\propto r^2$  skalieren, während die Zahl der Teilchen in dem Nuklei mit  $\propto r^3$  skaliert.

$$\Delta G \propto -\frac{4\pi}{3}r^3\Delta\mu + \pi r^2 [2\gamma_F - \gamma_S + \gamma_{S/F}] \quad (2.18)$$

Die Variation von  $\Delta G$  mit dem Nuklei-Radius  $r$  ist in Abb. ?? gezeigt. Man erkennt, daß für sehr kleine Radii die Gibb'sche Enthalpie eher zunimmt. Erst für Nuklei mit einem Radius, der größer als ein kritischer Radius  $r_c$  ist,  $r > r_{krit}$ , nimmt die Gibb'sche Enthalpie ab.

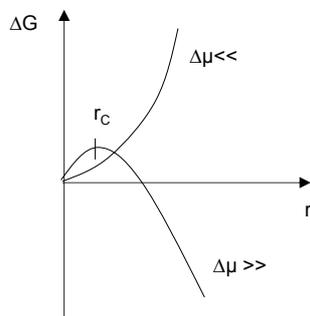


**Abbildung 2.9:** Die Änderung der Gibb'schen Enthalpie bei der Nukleation in Abhängigkeit von dem Radius hemisphärischer Nukleationskeime.

Erhöhen wir in einem System den Druck über den Sättigungs-Dampfdruck  $p_0$  erhöhen wir damit  $\Delta\mu$ . Trotzdem, kann es für das System *nicht* günstig sein gasförmige Teilchen auf der Oberflächen zu kondensieren, da die Abnahme von  $G$  gemäß  $-\Delta\mu N$  durch das Erzeugen neuer Oberfläche gemäß  $+\gamma_F A_{OF}$  überkompensiert wird. Damit findet keine Nukleation statt! Erst wenn, durch statistische Fluktuationen sich *zufällig* ein Nuklei gebildet hat mit einem Radius  $r$  der größer als der kritische Radius  $r_c$  ist, findet Nukleation statt und diese größeren Nuklei können durch fortlaufende Kondensation weiter anwachsen.

Der Radius  $r_c$  kann erniedrigt werden durch ein starkes Erhöhen von  $\Delta\mu$ , man übersättigt den Dampf. Man kommt damit in Bereiche in denen  $r_c$  ungefähr dem Durchmesser eines Adsorbatatoms gelangt. Ist dieser Punkt erreicht, setzt die Kondensation schlagartig ein.

Vielfach werden Kondensationsprozesse durch diese Nukleation initiiert. So findet zum Beispiel erst dann spontane Kondensation in einem übersättigtem Dampf statt, wenn Keime für vorliegen. Beispiel Kondensstreifen von Flugzeugen.



**Abbildung 2.10:** Ist der Gewinn in  $\Delta G$  durch die Kondensation von Gasatomen groß, so setzt Nukleation ein. Die Form ändert sich mit einer Übersättigung des Dampfes, der zu einer größeren Änderung des chemischen Potentials  $\Delta\mu$  bei Kondensation führt.

### 2.2.5 Rauigkeitsübergang

Abschließend wollen wir noch ein weiteres Ergebnis der Thermodynamik von Oberflächen betrachten. Bislang wurde immer die Morphologie der Oberfläche unter Berücksichtigung eines Minimums der Oberflächenspannung betrachtet. Dies wurde abgeleitet aus einem Minimum der Energie.

Bei vielen Systemen hingegen hat man oft die Situation, daß die Temperatur durch ein Temperaturbad konstant gehalten wird. Diese isothermen Systemen werden besser durch die freie Energie beschrieben, die ein Funktion von  $T, V, N$  ist. Diese *freie Energie* in einem System ist gegeben als:

$$F = U - TS \quad (2.19)$$

Die freie Energie hängt von der inneren Energie und der Entropie ab gemäß:

$$dF = -SdT - pV \quad (2.20)$$

D.h. ein System mit einer anderen Temperatur im Vergleich zu dem externen Temperaturbad durchläuft solange irreversible Prozesse bis die freie Energie minimal wird. Betrachten wir dazu eine Insel auf einer Oberfläche, die durch ihre Kante charakterisiert sein soll. Diese Inselkante stellt eine Energieerhöhung in dem System dar, da den Atomen an der Kante ein Nachbar fehlt und ist deren Oberflächenenergie größer. Definiert man die Energie pro Oberflächenplatz der Breite  $a$  als  $E_0$ , so entspricht die Energie einer Stufenkante der Länge  $l$ :

$$U = E_0 \frac{l}{a}. \quad (2.21)$$

Wie viele Möglichkeiten gibt es jetzt für die Form der Insel? Wir beschreiben eine geschlossene Linie der Länge  $l$  auf der Oberfläche als eine Iteration von Atom zu Atom bei der die Anzahl an möglichen neuen Richtungen bei jedem Schritt gleich der Zahl  $z$  der Nachbaratome ist. Die Gesamtzahl an Schritten bis die Länge  $l$  erreicht ist, ist  $l/a$ . Damit bekommt man für die Zahl der möglichen Inselumrisse:

$$\Omega = z^{l/a} \quad (2.22)$$

Mit dieser Zahl der Möglichkeiten kann die Entropie einer Insel mit Umfang  $l$  berechnet werden zu  $S = k_B \ln \Omega$ . Zusammen bekommt man für die freie Energie:

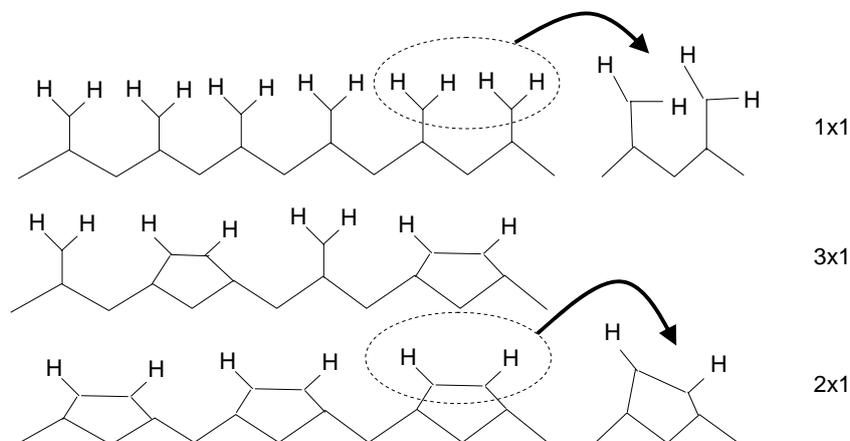
$$F = E_0 \frac{l}{a} - T k_B \ln z^{l/a} = \frac{l}{a} [E_0 - k_B T \ln z] \quad (2.23)$$

Was bedeutet diese Gleichung? Bei niedrigen Temperaturen dominiert der Term  $E_0$  und die Oberfläche bleibt atomar flach. Ab einer bestimmte Temperatur  $T$ , allerdings, dominiert der Entropieterm und die Oberfläche wird spontan rau, da damit die freie Energie effektiv erniedrigt wird. Dies ist der **Rauhigkeitsübergang**. Allerdings wird dieser nur für wenige Elemente beobachtet, da die Temperatur für diesen Übergang niedriger als die Verdampfungstemperatur des Materials sein muß.

## 2.3 Struktur von Oberflächen

Die Struktur von Oberflächen wird bestimmt durch die Minimierung der freien Energie. Betrachtet man zum Beispiel eine Silizium-Oberfläche die durch die Spaltung eines Kristalls entstanden ist, stellt die große Zahl an offenen Bindungen eine ungünstige freie Energie dar. Diese kann verringert werden durch eine sogenannte **Rekonstruktion** der Oberfläche. Hierbei verbinden sich offene Bindungen an der Oberfläche. Die genaue Oberflächen-Rekonstruktion hängt von der Temperatur der Oberfläche ab.

Berühmtes Beispiel ist die Rekonstruktion von einer Silizium-Oberfläche, die durch Spaltung in der Kristallrichtung (100) erzeugt wurde. Die offenen Bindungen seien bei Raumtemperatur durch Wasserstoffatome abgesättigt. erhöht man die Substrattemperatur durchläuft die Oberfläche drei Rekonstruktionen wie in Abb. 2.11 illustriert:



**Abbildung 2.11:** Die Rekonstruktion einer Wasserstoff-bedeckten Silizium-Oberfläche durchläuft mehrere Stadien bei Temperaturerhöhung.

- **1 × 1 Rekonstruktion**

Bei Raumtemperatur sind an jedem Siliziumatom der Oberfläche zwei Wasserstoffatome gebunden. Allerdings kommen sich dabei benachbarte Wasserstoffatome so nahe, daß durch deren repulsive Wechselwirkung untereinander die Silizium-Silizium Bindungen der Bindungspartner verbogen werden. Es baut sich Stress in der Oberfläche auf.

- **3 × 1 Rekonstruktion**

Erhöht man die Temperatur auf ca. 150 °, so hat das System die Möglichkeit durch Desorption von H<sub>2</sub> Molekülen diesen Stress abzubauen. Dabei rekonstruieren jeweils zwei benachbarte SiH<sub>2</sub> Gruppen unter Bildung einer neuen Si-Si Bindung und der Abspaltung eines H<sub>2</sub> Moleküls. Diese neue Si-Si Bindung ist allerdings stark gespannt. Durch diese Art der Rekonstruktion erhöht sich der Abstand der H Atome untereinander und die vormals energetisch ungünstigen benachbarten SiH<sub>2</sub> Gruppen können relaxieren.

- **2 × 1 Rekonstruktion**

Ab 250 ° schließlich gewinnt das System durch Bildung von H<sub>2</sub> Molekülen. Dabei dürfen allerdings keine offenen Bindungen entstehen, so daß jeweils alle SiH<sub>2</sub> Gruppen untereinander rekonstruieren. Jetzt hat

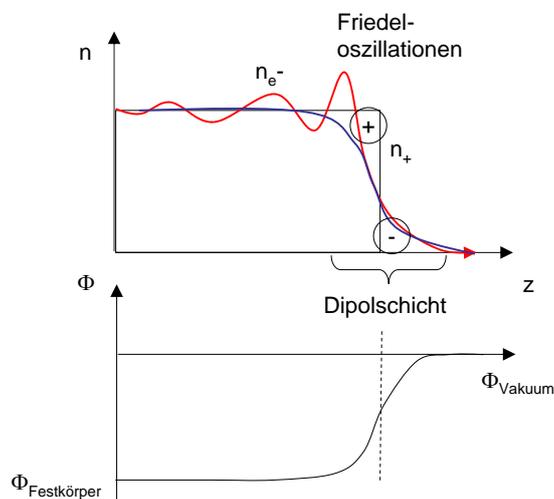
jedes Silizium Oberflächenatom jeweils nur einen Wasserstoff als Bindungspartner. Bei noch höherer Substrattemperatur beginnt dann der Wasserstoff vollständig zu desorbieren und es verbleiben offene Bindungen an der Oberfläche zurück.

## 2.4 Elektronische Struktur von Oberflächen

Bei chemischen Reaktionen an Oberflächen ist der Ladungstransfer von einem Adsorbat auf die Oberfläche bzw. umgekehrt entscheidend. Demnach ist die elektronische Struktur von Oberflächen wichtig für die Bewertung von deren Reaktivität.

### 2.4.1 Metalle - Austrittsarbeit

Betrachten wir zunächst die elektronische Struktur von Metalloberflächen. Deren Betrachtung ist ähnlich zu der einer Plasmarandschicht. Die Atomrümpfe sind unbeweglich, während sich die Elektronen als freies Elektronengas bewegen können. Als Energie der Elektronen hat man Beiträge der kinetischen Energie, der potentiellen Energie und der Elektronen-Elektronen Wechselwirkung.



**Abbildung 2.12:** Thomas-Fermi Modell der elektronischen Struktur einer Metalloberfläche.

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\Phi(r) - \underbrace{\int \frac{n(r')}{r-r'} dr'}_{NN\text{-Wechselwirkung}} \quad (2.24)$$

Beschreibt man die Elektronen als Verteilungsfunktion in Orts- und Impulsraum, so ergibt sich die lokale Elektronendichte durch Integration über den Impulsraum gemäß Zustandsdichte und Fermi-Dirac Statistik:

$$n(r) = \int d^3k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(k) - \epsilon_F)} + 1} \quad (2.25)$$

Die Gesamtzahl der möglichen Elektronen-Zustände in einem Volumen  $L^3$  ergibt sich aus den Randbedingungen des Festkörpers. Die Zahl der Moden bis zu einem maximalen Wellenvektor  $k_F$  in dem Volumen ist gegeben als:

$$N = \frac{2 \left(\frac{4\pi}{3} k_F^3\right)}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad (2.26)$$

Der Faktor 2 im Zähler entspricht den beiden Spin-Einstellungen. Der Term  $(2\pi/L)^3$  entspricht dem Volumen, das eine Mode im Phasenraum einnimmt. Die Ableitung von Gl. 2.26 nach der Energie  $\frac{dN}{dE}$  mit  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  bezeichnet man als **Zustandsdichte**. Die Elektronendichte ergibt sich mit dieser Zustandsdichte zu:

$$n_e = \frac{N}{L^3} = \frac{1}{L^3} \int \frac{2 \cdot 4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(k) - \epsilon_F)} + 1} \quad (2.27)$$

bzw.

$$n_e = \int_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\pi^2} k^2 dk \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(k) - \epsilon_F)} + 1} \quad (2.28)$$

Diese Elektronendichte wird in die Poisson-Gleichung eingesetzt. Die Lösung dieser Gleichung beim Übergang Festkörper-Vakuum ist in Abb. ?? gezeigt. Berücksichtigt man die Elektron-Elektron Wechselwirkung so entstehen Oszillationen in der Elektronendichte an der Grenzfläche, die *Friedel-Oszillationen*. Man erkennt, daß der Verlauf der Elektronendichte an der Oberfläche verschmiert ist und eine charakteristische **Dipolschicht** entsteht. Integriert man über diese Dichteverteilung erhält man einen Potentialtopf. Diese Dipolschicht bedingt den Einschluss der Elektronen im Festkörper. Dies ist analog zur Randschicht eines Plasmas. Der Unterschied besteht in der Tatsache, daß die charakteristischen Längen von der Elektronendichte abhängen, d.h. mm für Plasmen und Å für Festkörper. Zusätzlich genügt

bei der Beschreibung von Plasmen die Boltzmann-Beziehung, während bei Festkörpern die Fermi-Statistik Anwendung findet.

Die Tiefe des Potentialtopfes entspricht der sog. **Austrittsarbeit**, als der Energie, die nötig ist um ein Elektron aus dem Festkörper zu lösen.

Adsorbate auf dieser Oberfläche können nun die Dipolschicht einerseits verstärken oder abschwächen, je nach der Orientierung des Dipolmoment im Adsorbat. Bekanntestes Beispiel ist die Adsorption von Cäsium die der Dipolschicht des Festkörpers entgegenwirkt und damit die Austrittsarbeit verringert. Dies ist insbesondere wichtig für die Erzeugung von **negativen Ionen**.

## 2.4.2 Halbleiter - Oberflächenzustände

Bei der elektronischen Struktur von Halbleiter-Oberflächen muß der Übergang der Bandstruktur durch die Randbedingung Oberfläche betrachtet werden. Im einfachsten Fall, sei der Potentialverlauf im Festkörper durch

$$V(z) = -V_0 + 2V_g \cos gz \quad (2.29)$$

gegeben (siehe Abb. 2.13), mit  $g = \frac{2\pi}{a}$  und  $a$  der Gitterkonstanten.  $V_0$  ist die Tiefe des Potentialtopfes und  $V_g$  die periodische Modulation des Potentials im Festkörpergitter. Dieses Potential wird in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt<sup>1</sup>:

$$\left[ -\frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \Psi(z) = E\Psi(z) \quad (2.30)$$

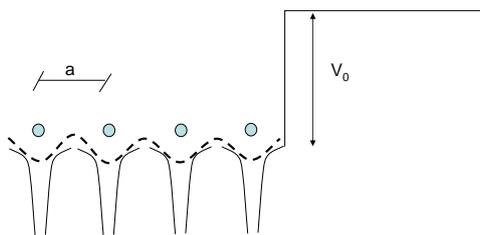


Abbildung 2.13: Modell zur Bandstrukturberechnung.

Als Ansatz verwendet man sog. **Bloch-Wellenfunktionen**

<sup>1</sup>Hier wird der Faktor  $\frac{\hbar^2}{2m}$  weggelassen.

$$\Psi_k(z) = u(z)e^{ikz} \quad (2.31)$$

mit einem Vorfaktor  $u(r)$ , der die Periodizität des Gitters berücksichtigt. Ein einfaches Beispiel für  $u(z)$  wäre  $u(z) \propto e^{-igz}$ . Der einfachste Ansatz für eine Wellenfunktion von diesem Typ ist:

$$\Psi_k(z) = \alpha e^{ikz} + \beta e^{i(k-g)z} \quad (2.32)$$

Dieser Ansatz wird in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt und es ergibt sich:

$$\begin{bmatrix} k^2 - V_0 - E & V_g \\ V_g & (k-g)^2 - V_0 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = 0 \quad (2.33)$$

daraus ergibt sich für die Eigenwerte:

$$E = -V_0 + \left(\frac{g}{2}\right)^2 + \left(k - \frac{g}{2}\right)^2 \pm \left(g^2 \left(k - \frac{g}{2}\right)^2 + V_g^2\right)^{1/2} \quad (2.34)$$

und die Wellenfunktion:

$$\Psi_k = e^{i(k-\frac{g}{2})z} \cos\left(\frac{1}{2}gz + \delta\right) \quad (2.35)$$

mit  $e^{i\delta} = \frac{E-k^2}{V_g}$ . Die Lösungen kann man jetzt abhängig von der absoluten Größe der einzelnen Parameter wie folgt interpretieren:

- $V_g = 0$ :

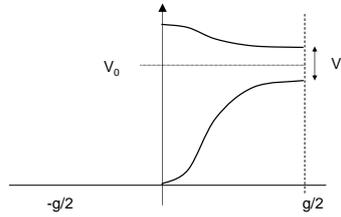
Falls  $V_g$  gleich Null ist, herrscht kein periodisches Potential im Potentialtopf. Man bekommt die Lösung für freie Elektronen deren potentielle Energie  $-V_0$  ist.

$$E = -V_0 + k^2 \quad (2.36)$$

- $k = \frac{g}{2}$ :

Für einen Wellenvektor entsprechend der Brillouin-Zonengrenze bekommt man zwei Eigenwerte, entsprechend der Bandlücke, wie in Abb. 2.14 skizziert.

$$E = -V_0 \pm V_g + \left(\frac{g}{2}\right)^2 \quad (2.37)$$



**Abbildung 2.14:** Lösungen für die Energieeigenwerte in Abhängigkeit von dem Wellenvektor der Elektronen.

- $z > \frac{a}{2}$ :

Die Lösungen für  $z > a/2$  entsprechen einem Ort außerhalb des Potentialtopfes. Hier ist die Wellenfunktion exponentiell abfallend. Die Wellenfunktion innerhalb und außerhalb des Potentialtopfes muß stetig differenzierbar fortgesetzt werden.

$$\Psi_k = e^{i(k-\frac{g}{2})z} \cos\left(\frac{1}{2}gz + \delta\right) \quad z < \frac{a}{2} \quad (2.38)$$

$$\Psi_k = e^{-\sqrt{V_0-E}z} \quad z > \frac{a}{2} \quad (2.39)$$

- **Bandlücke:**

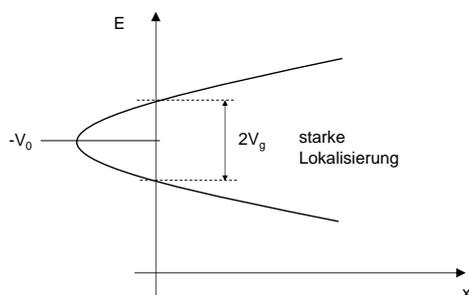
Die Lösungen für Zustände mit Energien die in der Bandlücke liegen lassen sich aus:

$$E = -V_0 + \left(\frac{g}{2}\right)^2 + \left(k - \frac{g}{2}\right)^2 \pm \left(g^2 \left(k - \frac{g}{2}\right)^2 + V_g^2\right)^{1/2} \quad (2.40)$$

ableiten. Mit  $x = \left(k - \frac{g}{2}\right)^2$  ergibt sich

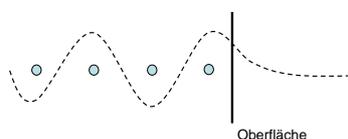
$$E = -V_0 + \left(\frac{g}{2}\right)^2 + x \pm (g^2x + V_g^2)^{1/2} \quad (2.41)$$

Falls  $x$  entsprechend Abb. 2.15 negativ wird, ist automatisch der Term  $k - g/2$  imaginär. D.h. für die Lösung der Wellenfunktion bekommt man reelle Exponentialfunktionen, die für das Volumen des Festkörpers keine Lösung darstellen, wohl aber für die Oberfläche. Diese Zustände bezeichnet man als **Oberflächenzustände**.



**Abbildung 2.15:** Starke Lokalisierung der Oberflächenzustände.

Aus Abb. 2.16 ist ersichtlich, daß  $x$  in der Mitte der Bandlücke am größten ist. Demnach wird auch der Vorfaktor  $(k - g/2)$  groß, was einer kleinen Abfalllänge entspricht. Dies bedeutet, daß Oberflächenzustände mit Energie-Eigenwerten in der Mitte der Bandlücke stark lokalisiert sind. Dies hat einen großen Einfluss auf die Stärke der chemischen Bindung des Adsorbates an der Oberfläche wie in Kap. 4 gezeigt wird.



**Abbildung 2.16:** Stetig, differenzierbare Fortsetzung der WF ins Vakuum.

## Literaturverzeichnis

- [BP93] C. Böhm and J. Perrin. *Rev. Sci. Instr.*, 64:31, 1993.
- [HvSB<sup>+</sup>98] E.A.G. Hamers, W.G.J.H.M. van Sark, J. Bezemer, W.J. Goedheer, and W.F. van der Weg. *Int. J. Mass. Spec.*, 173:91, 1998.
- [WRM<sup>+</sup>97] J.R. Woodworth, M.E. Riley, P.A. Miller, G.A. Hebner, and T.W. Hamilton. *J. Appl. Phys.*, 81:5950, 1997.
- [WRMA96] J.R. Woodworth, M.E. Riley, D.C. Meister, and B.P. Aragon. *J. Appl. Phys.*, 80:1304, 1996.

- [ZNM97a] M. Zeuner, H. Neumann, and J. Meichsner. *Vacuum*, 48:443, 1997.
- [ZNM97b] M. Zeuner, H. Neumann, and J. Meichsner. *J. Appl. Phys.*, 81:2985, 1997.

# Kapitel 3

## Teilchenflüsse auf Oberflächen

### 3.1 Ionen

Bei reaktiven Plasmen ist das Bombardment der Oberfläche mit Ionen wesentliches Merkmal und Besonderheit der Materialsynthese. Im folgenden soll daher der Übergang zwischen Plasma und einer angrenzenden Oberfläche kurz wiederholt werden bevor die Fokus auf die Energieverteilungen der auftreffenden Ionen gelegt wird.

#### Wiederholung Plasmarandschichten

Gegeben sei ein quasineutrales Plasmen vor einer Oberfläche. Diese Oberfläche sei nicht geerdet. Da die Elektronen sehr viel beweglicher sind, verlassen sie das Plasma am Rand. Dadurch wird lokal die Quasineutralität verletzt und ein Randschicht-Potential bildet sich aus, daß dem Verlust der Elektronen entgegenwirkt. Es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. In dieser Randschicht ist die Elektronendichte sehr viel kleiner als die Ionendichte wie in Abb.3.1 illustriert.

Zunächst gilt die Energieerhaltung für die Ionen gemäß:

$$\frac{1}{2}Mv^2(x) + e\Phi(x) = \frac{1}{2}Mv_0^2 \quad (3.1)$$

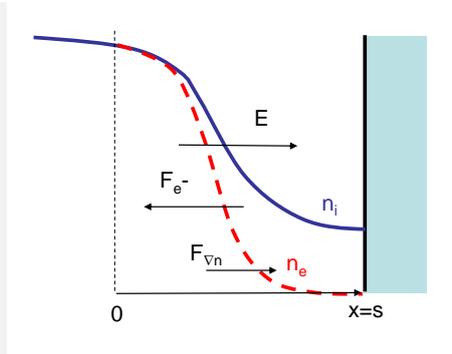
$v_0$  ist die Geschwindigkeit mit der Ionen in diese Raumladungszone eintreten. Daneben gilt Strom-Erhaltung:

$$n_i(x)v_i(x) = n_0v_0 \quad (3.2)$$

aufgelöst ergibt sich mit  $E_0 = \frac{1}{2}Mv_0^2$ :

$$n_i(x) = n_0 \left(1 - \frac{2e\Phi(x)}{Mv_0^2}\right) = n_0 \left(1 - \frac{e\Phi(x)}{E_0}\right)^{-1/2} \quad (3.3)$$

für die Beschreibung der Elektronendichte wird wieder die Boltzmann-Beziehung bemüht:



**Abbildung 3.1:** Verlauf der Ladungsträgerdichte in der Randschicht

$$n_e(x) = n_0 e^{\frac{e\Phi(x)}{k_B T_e}} \quad (3.4)$$

beides in die Poisson-Gleichung eingesetzt ergibt sich:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = e \frac{n_0}{\epsilon_0} \left[ \exp\left(\frac{e\Phi(x)}{k_B T_e}\right) - \left(1 - \frac{e\Phi(x)}{E_0}\right)^{-1/2} \right] \quad (3.5)$$

diese Gleichung entspricht einer DGL für den Potentialverlauf  $\Phi(x)$  in der Randschicht. Diese Gleichung wird mit  $\frac{d\Phi(x)}{dx}$  mal genommen und über  $x$  integriert. Aus der linken Seite entsteht

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{d\Phi(x)}{dx} \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} dx &= \\ \int_0^x \frac{d\Phi(x)}{dx} \frac{d}{dx} \frac{d\Phi(x)}{dx} dx &= \\ \int_0^x \frac{d\Phi(x)}{dx} d\left(\frac{d\Phi(x)}{dx}\right) &= \\ \frac{1}{2} \left(\frac{d\Phi(x)}{dx}\right)^2 & \end{aligned} \quad (3.6)$$

aus der rechten Seite entsteht

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{d\Phi(x)}{dx} e \frac{n_0}{\epsilon_0} \left[ \exp\left(\frac{e\Phi(x)}{k_B T_e}\right) - \left(1 - \frac{e\Phi(x)}{E_0}\right)^{-1/2} \right] dx &= \\ \int_0^{\Phi(x)} e \frac{n_0}{\epsilon_0} \left[ \exp\left(\frac{e\Phi(x)}{k_B T_e}\right) - \left(1 - \frac{e\Phi(x)}{E_0}\right)^{-1/2} \right] d\Phi & \end{aligned} \quad (3.7)$$

damit erhält man mit der Integration über  $\Phi$  unter der Annahme, daß  $\Phi(0) = \partial\Phi/\partial x|_{x=0} = 0$ :

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\Phi(x)}{dx} \right)^2 = \frac{en_0}{\epsilon_0} \left[ k_B T_e e^{\frac{e\Phi}{k_B T_e}} - k_B T_e + 2E_0 \left( 1 - \frac{e\Phi}{E_0} \right)^{1/2} - 2E_0 \right] \quad (3.8)$$

Diese Gleichung fordert für sinnvolle Lösungen, daß die rechte Seite größer als Null wird. Unter der Annahme daß  $e\Phi \ll k_B T_e$  läßt sich die rechte Seite bis in die zweite Ordnung entwickeln:

$$k_B T_e \left( 1 + \frac{e\Phi}{k_B T_e} + \frac{1}{2} \left( \frac{e\Phi}{k_B T_e} \right)^2 \right) - k_B T_e + \quad (3.9)$$

$$2E_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{e\Phi}{E_0} - \frac{1}{8} \left( \frac{e\Phi}{E_0} \right)^2 \right) - 2E_0 \quad (3.10)$$

Dieser Term muß größer als Null sein. Deshalb läßt sich folgern:

$$\frac{1}{2} \frac{(e\Phi)^2}{k_B T_e} - \frac{1}{4} \frac{(e\Phi)^2}{E_0} > 0 \quad (3.11)$$

mit  $E_0 = \frac{1}{2} M v_0^2$  ergibt sich als Bedingung für die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$ :

$$v_0 > \sqrt{\frac{k_B T_e}{M}} = v_B \quad (3.12)$$

Dies bezeichnet man als **Bohm-Geschwindigkeit**. Bei der Beschreibung der Raumladungszone sind wir von der Energieerhaltung der Ionen ausgegangen und haben eine Randbedingung, die Bohm-Geschwindigkeit gefunden, die erfüllt sein muß für das Eintreten der Ionen in diese Randschicht. Daran schließt sich natürlich die Frage, wie die Ionen auf diese Geschwindigkeit gebracht werden.

Die Beschleunigung der Ionen auf die Bohm-Geschwindigkeit geschieht in der sogenannten **Vorschicht** (Abb.3.2). In dieser muß Quasineutralität herrschen:

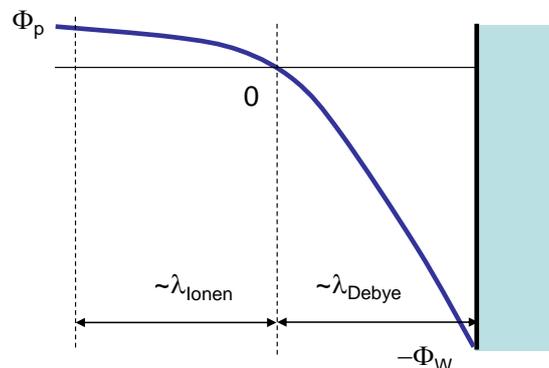
$$n_i(x) = n_e(x) \quad (3.13)$$

Daraus läßt sich ableiten:

$$\frac{1}{n_i(x)} \frac{dn_i(x)}{dx} = \frac{1}{n_e(x)} \frac{dn_e(x)}{dx} \quad (3.14)$$

Mit  $j_i = n_i e v_i(x)$  ergibt sich:

$$\frac{1}{n_e(x)} \frac{dn_e(x)}{dx} = \frac{e v_i(x)}{j_i(x)} \frac{d}{dx} \frac{j_i}{e v_i(x)} = \frac{1}{j_i(x)} \frac{d j_i(x)}{dx} - \frac{1}{v_i(x)} \frac{d v_i(x)}{dx} \quad (3.15)$$



**Abbildung 3.2:** Potentialverlauf in Vorsicht und Randschicht. Die Ausdehnung der Vorsicht ist von der Größenordnung der freien Weglänge der Ionen  $\lambda_{Ionen}$  und die Randschicht von der Größenordnung der Debyelänge  $\lambda_D$ .

Mit der Boltzmann-Beziehung für die Elektronen erhält man schließlich:

$$\frac{1}{v_i(x)} \frac{dv_i(x)}{dx} + \frac{e}{k_B T_e} \frac{d\Phi(x)}{dx} = \frac{1}{j_i(x)} \frac{dj_i(x)}{dx} \quad (3.16)$$

in der Vorsicht muß immer gelten daß die lokale Ionengeschwindigkeit  $v_i(x)$  kleiner als die Bohm-Geschwindigkeit  $v_B$  ist. Deshalb entsteht aus Gl. 3.16 die Ungleichung gemäß:

$$\frac{1}{v_B} \frac{dv_i(x)}{dx} + \frac{e}{k_B T_e} \frac{d\Phi}{dx} < \frac{1}{j_i} \frac{dj_i}{dx} \quad (3.17)$$

Diese Gleichung kann durch mehrere Bedingungen erfüllt sein:

- **Ionenreibung:** Bei Stromerhalt ( $\frac{dj_i(x)}{dx} = 0$ ) muß die linke Seite explizit kleiner als 0 werden. Dies kann erreicht werden, wenn die Geschwindigkeitszunahme der Ionen durch Ionenreibung vermindert wird. d.h. die Änderung in  $v_i(x)$  ist nicht äquivalent zu einer Änderung in  $\Phi(x)$ .
- **Geometrie, Kontraktion:** durch geometrische Effekte kann die Stromdichte mit dem Eindringen in die Randschicht größer werden. z.B. ist  $\frac{dj_i}{dx} > 0$  bei einer zylindrischen Anordnung.
- **Ionisation:** der Strom durch die Vorsicht kann Zunehmen durch die Annahme von zusätzlicher Ionisation. Auch hier gilt dann  $\frac{dj_i}{dx} > 0$ .

## Oberfläche ohne Vorspannung

Durch die Verletzung der Quasineutralität in der Randschicht baut sich eine Potentialdifferenz auf. Wenn wir die Ladungsträgerdichte an der Kante der Randschicht mit  $n_0$  bezeichnen, kann man die Ströme bestimmen, die auf die Oberfläche einfallen. Der Ionenstrom ist gegeben durch den Bohm-Fluss:

$$\Gamma_i = en_0v_B \quad (3.18)$$

und der Elektronenfluss, der auf die Oberfläche trifft ist gegeben durch:

$$\Gamma_e = \frac{1}{4}n_s v_{e,th} = \frac{1}{4}n_0 v_{e,th} e^{\frac{e\Phi_W}{k_B T_e}} \quad (3.19)$$

Für den Fall ein sog. **floatenden** Oberfläche, (d.h. die Oberfläche ist nicht geerdet) muß gelten  $\Gamma_e = \Gamma_i$ . Daraus folgt:

$$n_0 v_B = \frac{1}{4}n_0 v_{e,th} e^{\frac{e\Phi_W}{k_B T_e}} \quad (3.20)$$

$$\left(\frac{k_B T_e}{M}\right)^{1/2} = \frac{1}{4} \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m}\right)^{1/2} e^{\frac{e\Phi_W}{k_B T_e}} \quad (3.21)$$

Damit ergibt sich für das sog. **floating Potential**:

$$\Phi_W = -T_e \ln \left(\frac{M}{2\pi m}\right)^{1/2} \quad (3.22)$$

Auch zwischen der Randschichtkante und dem Plasma-Volumen muß ein Potential abfallen, in dem die Ionen auf die Bohm-Geschwindigkeit gebracht werden. Dies läßt sich einfach ableiten aus:

$$\frac{1}{2}Mv_B^2 = e\Phi_P \quad (3.23)$$

Daraus ergibt sich das sogenannte **Plasmapotential**

$$\Phi_P = \frac{k_B T_e}{2} \quad (3.24)$$

Alle Potentiale sind hier bezüglich der Schichtkante definiert ( $v_i = v_B$ ). Die gesamte Potential-Differenz zwischen Plasmapotential und einer externen Experimentmasse eines Plasmareaktors, beinhaltet die gesamte Randschichtspannung.

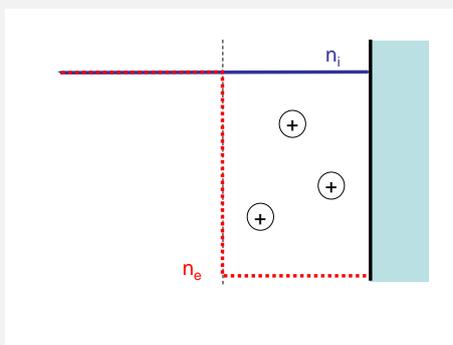
## Oberfläche mit angelegter Spannung

### Matrix-Schicht

Bei Plasma-Prozessen wird oftmals eine Spannung explizit an eine Elektrode angelegt. Dabei entsteht ein hoher Spannungsabfall über die Randschicht. Diese hohe Spannung drängt die Elektronen weiter zurück und beschleunigt die Ionen. In der einfachsten Näherung kann man die Verletzung der Quasineutralität in der Randschicht als Stufen-Funktion beschreiben. Falls man annimmt, daß die Ionendichte in der Randschicht konstant ist, spricht man von der sog. **Matrix-Schicht** (Abb. 3.3). Das elektrische Feld berechnet sich für diesen Fall aus den Maxwellgleichungen gemäß:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{\epsilon_0} en_0 \quad (3.25)$$

$$E(x) = \frac{1}{\epsilon_0} en_0 x \quad (3.26)$$



**Abbildung 3.3:** Verlauf der Ladungsträgerdichte in der Matrix-Randschicht

daraus folgt für den Potentialverlauf:

$$\Phi(x) = -\frac{e}{\epsilon_0} n_0 \frac{1}{2} x^2 \quad (3.27)$$

mit  $\Phi(s) = -V$  ergibt sich für die Dichte  $s$  der Randschicht:

$$s = \left( \frac{2\epsilon_0 eV}{en_0} \right)^{1/2} = \lambda_D \left( \frac{2eV}{k_B T_e} \right)^{1/2} \quad (3.28)$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Randschicht viele Debye-Längen dick sein kann.

### Child-Langmuir-Schicht

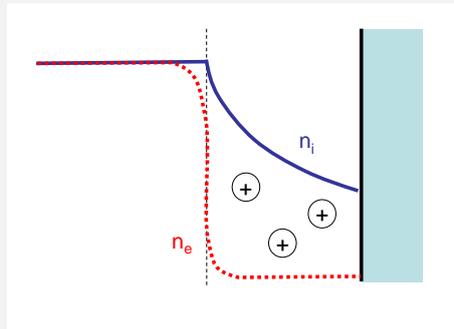
Die Annahme einer konstanten Ionendichte in der Randschicht ist nur gültig, wenn Stöße in der Randschicht der Beschleunigung der Ionen entgegenwirken. Im Fall einer stoss-freien Randschicht wird die Ionendichte mit zunehmender Beschleunigung geringer. Als Ansatz ergibt sich:

$$\frac{1}{2} M v^2(x) = -e\Phi(x) \quad (3.29)$$

Hier haben wir  $v_0$  vernachlässigt, da die Ionen in der Randschicht stark beschleunigt werden und ihre Anfangs-Energie (gemäß  $v_0$ ) von untergeordneter Bedeutung ist.

$$en(x)v(x) = j_0 \quad (3.30)$$

Daraus ergibt sich



**Abbildung 3.4:** Verlauf der Ladungsträgerdichte in der Child-Langmuir Randschicht

$$n(x) = \frac{1}{e} j_0 \left( -\frac{2e\Phi(x)}{M} \right)^{-1/2} \quad (3.31)$$

damit ergibt die Poisson-Gleichung:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{j_0}{\epsilon_0} \left( -\frac{2e\Phi(x)}{M} \right)^{-1/2} \quad (3.32)$$

An dieser Stelle wird die Elektronendichte in der Randschicht vernachlässigt. Dies ist eine gute Näherung bei hoher Randschicht-Spannung, da die Elektronen effektiv in das Plasmavolumen zurück gedrängt werden.

Nach Multiplikation mit  $\frac{d\Phi(x)}{dx}$  und Integration über  $x$  ergibt sich:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\Phi}{dx} \right)^2 = 2 \frac{j_0}{\epsilon_0} \left( \frac{2e}{M} \right)^{-1/2} (-\Phi)^{1/2} \quad (3.33)$$

Bei der Integration wurde ausgenutzt, dass  $\Phi(0) = 0$  und  $\frac{d\Phi(x)}{dx}|_{x=0} = 0$ . Daraus ergibt sich für  $\Phi(s) = -V$ :

$$j_0 = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left( \frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{s^2} \quad (3.34)$$

Dies entspricht dem raumladungs-begrenzten Strom nach dem **Child-Langmuir-Gesetz**, beziehungsweise dem  $V^{3/2}$ -Gesetz. Mit der Stromerhaltung muß gelten:

$$j_0 = en_0v_B \quad (3.35)$$

und man erhält für die Randschichtdicke:

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left( \frac{2eV}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad (3.36)$$

### Stoß-bestimmte Randschicht

Bislang sind wir immer von einer Randschicht ohne Stöße ausgegangen, bei der sich die Geschwindigkeit der Ionen gemäß der Energieerhaltung erhöht. Der andere Grenzfall ergibt sich bei der Annahme, daß Stöße in der Randschicht die Geschwindigkeit begrenzen, wie es durch die Beweglichkeit ausgedrückt wird. Zunächst gilt natürlich Flusserhaltung in der Randschicht.

$$n_i(x)v_i(x) = n_0v_B \quad (3.37)$$

aber die Geschwindigkeit wird durch

$$v_i(x) = \mu E \quad (3.38)$$

beschrieben. Im folgenden lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

- **konstante freie Weglänge  $\lambda = \text{const.}$**

Falls die freie Weglänge konstant ist, läßt sich die Beweglichkeit der Ionen ausdrücken zu:

$$v_i(x) = \mu E = \frac{e}{M\nu_m} E = \frac{e\lambda}{v_i(x)} E \quad (3.39)$$

daraus folgt für eine geschwindigkeits-unabhängige freie Weglänge:

$$v_i(x) = \left( \frac{e\lambda}{M} E(x) \right)^{1/2} \quad (3.40)$$

damit ergibt die Ionendichte:

$$n_i(x) = \frac{v_B}{v_i(x)} n_0 = v_B n_0 \left( \frac{e\lambda}{M} E(x) \right)^{-1/2} \quad (3.41)$$

dies in die Poisson-Gleichung eingesetzt, unter Vernachlässigung der Elektrodendichte in der Randschicht:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon_0} n_0 v_B \left( \frac{e\lambda}{M} E(x) \right)^{-1/2} = \frac{1}{\epsilon_0} j_0 \left( \frac{e\lambda}{M} E \right)^{-1/2} \quad (3.42)$$

als Abhängigkeit ergibt sich daraus:

$$j_0 = \frac{2}{3} \left( \frac{5}{3} \right)^{3/2} \epsilon_0 \left( \frac{e\lambda}{M} \right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{s^{5/2}} \quad (3.43)$$

Man erkennt, daß die Skalierung ganz ähnlich dem Child-Langmuir Gesetz ist. Nur die Abhängigkeit mit der Randschichtdicke  $s$  ist etwas anders, da die Ionendichte im Vergleich zum freien Fall nicht so schnell sinken kann. Ein weiterer Unterschied ist noch die freie Weglänge  $\lambda$  in dem Ausdruck für den Strom. Wird diese klein, so ist auch der Strom über die Randschicht gering.

- **konstante Beweglichkeit  $\nu_m = \text{const.}$**

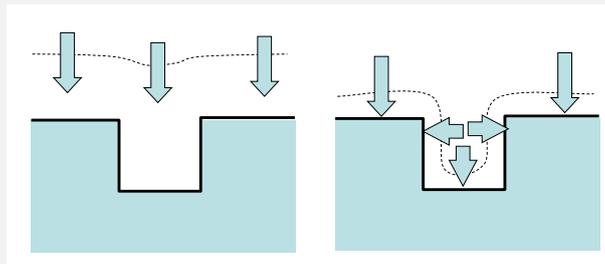
Eine konstante Beweglichkeit impliziert eine geschwindigkeits-unabhängige Stoßfrequenz. Man bekommt somit:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon_0} \mu^{-1} E^{-1} \quad (3.44)$$

Dies löst sich zu:

$$j_0 = \frac{9}{8} \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{s^3} \quad (3.45)$$

Man erkennt, daß je nach Randbedingung und Vorannahme, der Zusammenhang zwischen Potential, Spannung und Schichtdicke unterschiedlich ist. Die Ausbildung einer Randschicht zwischen Plasma und Oberfläche erschwert allerdings die homogene Oberflächenbeschichtung von drei-dimensionalen Werkstücken (Abb. 3.5). Falls die Randschichtdicke groß ist, beleuchtet der senkrecht einfallende Ionenstrom die Oberfläche nicht mehr konform und man erhält eine anisotrope Beschichtung, gerade in kleinen Strukturen (bei der CVD findet die Synthese auf der heißen Oberfläche statt, was nahezu unabhängig von der Form des Werkstückes ist).

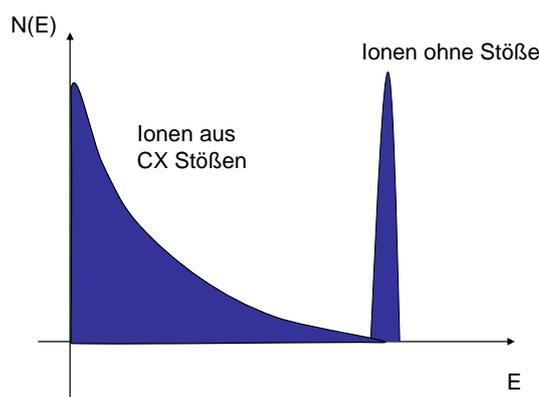


**Abbildung 3.5:** Beschichtung dreidimensionaler Körper gelingt nur bei hoher Elektronendichte.

### 3.1.1 Energie und Strom der auftreffenden Ionen

#### Ionen-Energieverteilung in einer DC-Entladung

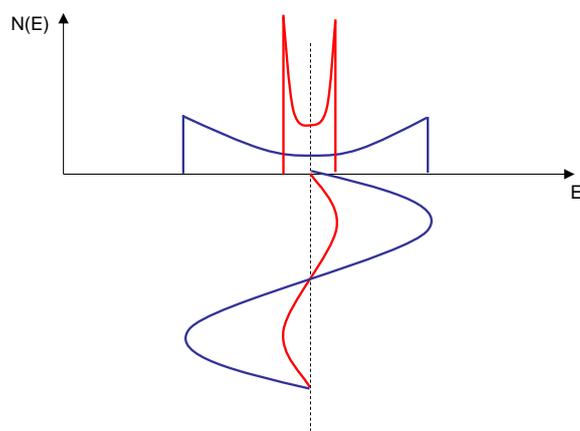
Die Ionenenergieverteilung in einer DC Entladung ist zunächst recht einfach, da alle Ionen die Randschichtspannung  $V$  durchfallen und damit einfach geladene Ionen die Energie  $eV$  besitzen. Ladungsaustauschstöße (CX charge exchange) in der Randschicht können die Verteilung allerdings verändern, da die neu gebildeten Ionen innerhalb der Randschicht ein entsprechend kleineres verbleibendes Potentialgefälle sehen. Dieser Beitrag der Ladungsaustauschstöße führt zu einem exponentiell ansteigenden Beitrag zu niedrigeren Energien an Ionen (siehe Abb. 3.6). Diese exponentielle Abhängigkeit kann man sich leicht veranschaulichen. Die freie Weglänge  $\lambda$  für eine solchen Stoß ändert die Teilchenzahl  $N$  auf einer Flugstrecke  $dx$  gemäß  $dN = 1/\lambda N dx$ . Deshalb nimmt die Anzahl der ursprünglichen Ionen, mit dem Weg  $x$  in der Randschicht exponentiell ab. Gleichzeitig steigt die Zahl der gebildeten Ladungsaustauschneutralen an. Diese neuen Ionen aus den Ladungsaustauschstößen können wiederum weiter Stöße erleiden. In der Summe verbleibt dieser exponentielle Anstieg zu kleinen Energien, da die Wahrscheinlichkeit auf dem Flug von der Randschichtkante zur Oberfläche *keinen* Stoß zu erleiden exponentiell kleiner ist als sehr viele Stöße zu erleiden.



**Abbildung 3.6:** Ionenenergieverteilung aus einer DC Randschicht bei der Ladungsaustauschstöße (CX) zu Ionen beitragen, die bei niedrigeren Energien auftreffen als die Randschichtspannung..

### Ionen-Energieverteilung in einer RF-Entladung

Die Ionen, die durch die Randschicht fallen können je nach Masse dem oszillierenden Feld folgen. Bei sehr leichten Ionen ( $H^+$ ) ist die Ionenenergie-Verteilung dementsprechend breit. Es bildet sich eine charakteristische Doppelpeak-Struktur aus, wie in Abb. 3.7 gezeigt.



**Abbildung 3.7:** Je nach Masse der Ionen können sie dem oszillierenden Feld in der Randschicht mehr oder weniger folgen. Ihre Energie beim Auftreffen auf der Oberfläche hängt von ihrer Phasenlage zum elektrischen Feld im rf-Zyklus ab. Da das E-Feld längere Zeit maximal bzw. minimal bleibt, bildet sich eine charakteristische Doppelpeakstruktur der Ionen-Energie-Verteilung aus.

Die Breite dieser Energieverteilung wird von dem Verhältnis der Transitzeit  $\tau$  durch die Randschicht und der Frequenz der rf bestimmt. Die Transitzeit berechnet sich aus:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{e}{M} \vec{E} \quad (3.46)$$

Bei gegebener Dicke der Randschicht  $s$  ergibt sich somit eine Transitzeit  $\tau$ , bei konstantem E-Feld in der Randschicht zu:

$$\tau = \left( \frac{s2M}{eE} \right)^{1/2} \quad (3.47)$$

Die Breite der Energieverteilung kann man anhand eines Skalierungsfaktors  $\xi = \omega_{rf}\tau$  gut beschreiben. Es gibt zwei Grenzfälle:

- $\tau \gg \omega_{rf}^{-1}$ ,  $\xi \gg 1$ : Bei einer langen Transitzeit mitteln sich die hohen und niedrigen E-Felder, die das Ion auf seiner Trajektorie durch die Randschicht sieht, heraus. Die Energieverteilung wird sehr scharf und ihr Maximum liegt bei der mittleren Randschichtspannung entsprechend dem DC self-bias.
- $\tau \ll \omega_{rf}^{-1}$ ,  $\xi \ll 1$ : Bei einer sehr kurzen Transitzeit sieht das Ion entweder eine hohes oder niedriges E-Feld, je nachdem in welcher Phasenlage zur rf-Periode es in die Randschicht eintritt; die Energieverteilung wird sehr breit. Die Form der Energieverteilung ist in Abb. 3.7 gezeigt. Die Breite ergibt sich gemäß:

$$\Delta E \propto \frac{1}{\xi} \propto \frac{1}{\omega_{rf}} \left( \frac{s2M}{eE} \right)^{-1/2} \propto \frac{1}{\omega_{rf}\sqrt{M}} \quad (3.48)$$

Da bei einer sinus-förmigen Variation der Randschichtspannung das E-Feld längere Zeit maximal bzw. minimal bleibt, bildet sich eine charakteristische Doppelpeakstruktur der Ionen-Energie-Verteilung aus.

Bei Stößen in der Randschicht würde man im einfachsten Fall erwarten, daß die Energieverteilung verbreitert und verschmiert würde. Im Fall von rf-Plasmen macht man allerdings die interessante Beobachtung, daß eine ganze Serie von neuen Peaks auftaucht: findet ein Ladungsaustauschstoß in der Randschicht statt, bekommt man ein neues ruhendes Ion, das von diesem Ort in der Randschicht ausgehend wieder beschleunigt wird und mit einer Energie auftritt entsprechend der Phasenlage zu dem Feld und der verbleibenden Transitzeit. Dieses Verhalten ist in Abb. 3.8 gezeigt.

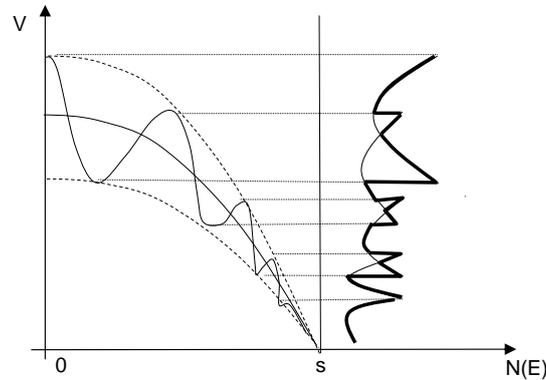
## 3.2 Neutralteilchen

In reaktiven Plasmen wird eine Vielzahl von Radikalen aus dem Quellgas gebildet, die zum Schichtaufbau oder zur Erosion beitragen. Die Flüsse dieser Reaktivteilchen auf die Oberflächen werden im folgenden diskutiert.

### 3.2.1 Diffusion

#### Dichteprofile

Wesentlicher Transportvorgang ist die Diffusion für die Neutralteilchen. Zur Beschreibung der Diffusion geht man zunächst von der Impulsbilanz einer



**Abbildung 3.8:** Bei Ladungs-Austausch-Stößen innerhalb einer rf Randschicht entstehen strukturierte breite Ionen-Energieverteilungen.

Teilchensorte aus. Diese wird erweitert durch einen einfachen Ansatz für den Stossterm, die Relaxations-Näherung. Die Impulsänderung in einem Fluidelement ist gegeben durch den Impuls, der in einem Stoß verloren geht ( $\sim m\vec{v}$ ), mal der Häufigkeit für diesen Prozess ( $\sim n\nu_m$ ). Damit ergibt sich:

$$mn \left[ \frac{\partial}{\partial t} \vec{v} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right] = qn \vec{E} - \nabla p - m\vec{v}n\nu_m \quad (3.49)$$

Im stationären Fall wird die Zeitableitung zu Null gesetzt. Unter der Annahme dass  $\nu_m \gg v$  ist (wir betrachten den Fall hoher Stoßfrequenz) kann auch der zweite Term auf der linken Seite proportional zu  $v^2$  vernachlässigt werden. Damit ergibt sich:

$$\vec{v} = \frac{1}{mn\nu_m} \left( \pm en \vec{E} - \nabla p \right) \quad (3.50)$$

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes ergeben sich zwei Fälle. Bei isothermer Zustandsänderung gilt:

$$\nabla p = kT \nabla n \quad (3.51)$$

bei adiabatischer Zustandsänderung (d.h. die Temperatur bleibt nicht konstant bei einer Druckänderung) gilt die Adiabatengleichung:

$$\frac{\nabla p}{p} = \gamma \frac{\nabla n}{n} \quad (3.52)$$

Hierbei ist  $\gamma$  gegeben durch

$$\gamma = \frac{2 + N}{N} \quad (3.53)$$

mit  $N$  der Zahl der Freiheitsgrade.

Für eine isotherme Zustandsänderung ergibt sich demnach folgender Ausdruck für die Geschwindigkeit der Plasmaspezies im Fluidbild:

$$\vec{v} = \pm \frac{e}{m\nu_m} \vec{E} - \frac{k_B T}{m\nu_m} \frac{\nabla n}{n} \quad (3.54)$$

$$\vec{j} = n\vec{v} = n \frac{\pm e}{m\nu_m} \vec{E} - \frac{k_B T}{m\nu_m} \nabla n \quad (3.55)$$

Der erste Term beschreibt den Teilchenfluss, der durch einen Driftterm getrieben wird, wie z.B. Ionen und Elektronen durch das elektrische Feld. Der zweite Term entspricht einem Teilchenfluss, der durch einen Dichtegradienten getrieben wird, der Diffusion. Dementsprechend ergibt sich die sog. **Beweglichkeit** zur Beschreibung der Drift als:

$$\mu = \frac{|q|}{m\nu_m} \quad (3.56)$$

und die **Diffusionskonstante** als:

$$D = \frac{k_B T}{m\nu_m} \quad (3.57)$$

Die Verknüpfung zwischen Drift und Diffusion ist durch die **Einstein-Beziehung** gegeben:

$$\mu = \frac{|q|}{k_B T} D \quad (3.58)$$

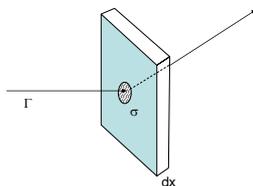
Als Beispiel betrachten wir die Lösung der Kontinuitätsgleichung in ebener Geometrie für ein neutrales Gas (d.h. der Driftterm fällt weg). Die Geometrie ist in Abb.B.1 skizziert.

Als Ansatz ergibt sich:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(-D\nabla n) = 0 \quad (3.59)$$

unter der Annahme, daß  $D$  räumlich konstant ist (z.B. konstantes Temperatur-Profil) ergibt sich:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n \quad (3.60)$$



**Abbildung 3.9:** Geometrie zur Lösung der Diffusionsgleichung im 1-dim

wir machen einen Separationsansatz für die Dichte  $n$  gemäss

$$n = u(t)w(x) \quad (3.61)$$

und separieren die Variablen.

$$\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{1}{w} \nabla^2 w = \text{const.} = -\frac{1}{\tau} \quad (3.62)$$

Da die linke Seite nur von der Zeit und die rechte nur vom Ort abhängt, müssen beide Seiten jeweils eine Konstante ergeben. Wir definieren diese als  $-1/\tau$ . Die Zeitabhängigkeit ergibt sich aus der Lösung von

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} u \quad (3.63)$$

mit

$$u(t) = u_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.64)$$

Die Lösung der Ortsabhängigkeit ergibt sich aus

$$-\frac{1}{D\tau} = \frac{1}{w} \nabla^2 w \quad (3.65)$$

mit der Definition einer Geometriekonstante  $\Lambda = \sqrt{D\tau}$  ergibt sich

$$-\frac{1}{\Lambda^2} w = \nabla^2 w \quad (3.66)$$

mit der Lösung

$$w(x) = w_0 \cos \frac{x}{\Lambda} + \dots \quad (3.67)$$

in ebener Geometrie mit Randbedingung  $n=0$  für  $x = \pm l/2$  ergibt sich als Geometriekonstante  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \frac{l}{\pi} \quad (3.68)$$

Für andere Geometrien wie Zylindergeometrie oder sphärische Probleme ergeben sich entsprechend andere Geometriekonstanten (bei Zylindergeometrie ist die Ortsabhängigkeit z.B. durch Besselfunktionen gegeben). Die Lösung im 1-dimensionalen lautet:

$$n(x, t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \cos\left(\frac{\pi}{l}x\right) \quad (3.69)$$

D.h. das Dichteprofil, das durch Diffusion von Neutralen entsteht entspricht einem Cosinus. Dies bezeichnet man als Grundmode der Diffusion. Dieses Dichteprofil zerfällt in der Zeit exponentiell. Auch wenn eine anfängliche Dichteverteilung von dem Cosinusprofil abweicht, so entsteht sehr schnell durch den Zerfall höherer Moden schließlich die Cosinusverteilung, dessen Amplitude danach exponentiell kleiner wird.

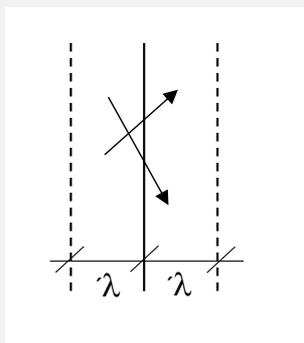
### Diffusionskoeffizienten

Im folgenden gilt die Frage zu klären, wie groß dieser Diffusionskoeffizient ist. Man betrachtet zunächst eine gedachte Grenzfläche in einem Gasvolumen. Die Flüsse, die von beiden Seiten stoßfrei durch diese Grenzfläche treten sind, bei einem Abstand  $\lambda$ , gemäß Abb. 3.10:

$$j_z = \frac{1}{6} \bar{v} n_1(z - \lambda) - \frac{1}{6} \bar{v} n_1(z + \lambda) = \frac{1}{6} \bar{v} \left( -\frac{\partial n}{\partial z} 2\lambda \right) \quad (3.70)$$

Der Faktor  $\frac{1}{6}$  entspricht einer Raumrichtungen von 6 möglichen. Man erhält:

$$j_z = -D \frac{\partial n}{\partial z} = \quad D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad (3.71)$$



**Abbildung 3.10:** Diffusion durch eine Grenzfläche.

mit

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \quad (3.72)$$

Demnach ist der Diffusionskoeffizient gegeben als:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \frac{1}{n\sigma} \quad (3.73)$$

Um den Diffusionskoeffizienten ausrechnen zu können, benötigt man zunächst die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in dem Gasvolumen. Diese berechnet sich aus der Mittelung über die Geschwindigkeitsverteilung.

$$\langle v \rangle = \int v f d^3v \quad (3.74)$$

Bei einer ausreichenden Anzahl von Stößen hat die Verteilungsfunktion  $f$  die Form einer Maxwellverteilung, da sie eine Verteilung maximaler Entropie ist, wie weiter unten gezeigt wird. Die Verteilungsfunktion ergibt:

$$f(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1/2 m v^2}{k_B T}} \quad (3.75)$$

Aus dieser Verteilungsfunktion ergibt sich die mittlere Geschwindigkeit zu:

$$\langle v \rangle = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (3.76)$$

Die mittlere Geschwindigkeit in eine Richtung  $x$  ist:

$$|\langle v_x \rangle| = \left( \frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \langle v \rangle \quad (3.77)$$

Demnach ist der Teilchenfluß auf eine gedachte Grenzfläche in einem Gasvolumen, nachdem z.B. nur die positive  $x$ -Richtung betrachtet wird:

$$\Gamma = n \frac{1}{2} \frac{1}{2} \langle v \rangle = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (3.78)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ergibt sich nach diesen Vorbetrachtungen zu:

$$D = \frac{1}{3} \frac{1}{n\sigma} \langle v \rangle = \frac{1}{3} \frac{1}{n\sigma} \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{1}{n\sigma} \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (3.79)$$

Schließlich muß man noch den Wirkungsquerschnitt für den Stoßprozeß bestimmen. Im allgemeinen nimmt man hier den Stoß zwischen harten Kugeln an, mit einem Abstand  $r_{12}$  als die Summe der Radien. Mit der reduzierten Masse  $\mu$  ergibt sich:

$$D = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \frac{1}{nr_{12}^2 \Omega} \left( \frac{k_B T}{2\mu} \right)^{1/2} \quad (3.80)$$

Hierbei ist  $\Omega$  der Lenard-Jones Parameter, der für viele Kombinationen von Stoßteilchen tabelliert ist. Er entspricht einer Korrektur zu der Annahme harter Kugeln.

### Diffusionsprofil mit Oberflächen-Reaktionen

Bei der Betrachtung von räumlich begrenzten Plasmen ist man bislang von perfekt absorbierenden Wänden ausgegangen. Dies kann man mit einer Randbedingung gemäß einer Dichte  $n = 0$  direkt am Ort der Wand berücksichtigen. Bei unreaktiven Teilchen stellt die Wand keine Senke dar und sie werden einfach reflektiert; es stellt sich keine Variation in der Dichte ein. Bei Reaktivteilchen, hingegen, ist die Wand eines Plasmas nur teilweise eine Senke. Dies wird durch einen Reflektionskoeffizienten  $r$  ausgedrückt, der in einem Bereich  $0 < r < 1$  liegt.

Die Teilchenflüsse über einer Grenzfläche, die innerhalb einer freien Weglänge vor einer Wand liege, sei gegeben durch zwei Komponenten: einem Fluß  $j_{out}$  auf die Wand zu und einem Fluß  $j_{in}$  von der Wand weg. Der Fluß  $j_{loss}$ , der an der Wand verloren geht, entspricht genau der Differenz dieser beiden Anteile gemäß[?, Cha87]:

$$j_{loss} = j_{out} - j_{in} \quad (3.81)$$

Betrachten wir jetzt die Dichte der Teilchen am Ort dieser gedachten Grenzfläche. Diese berechnet sich aus den Flüssen, die durch diese Grenzfläche treten:

$$n = \frac{1}{\langle v_x \rangle} (j_{out} + j_{in}) \quad (3.82)$$

Hierbei ist die mittlere Geschwindigkeit in einer Raumdimension gemäß Gl. 3.77 maßgeblich. Damit bekommt man:

$$n = \frac{1}{\frac{1}{2}\langle v \rangle} (j_{out} + j_{in}) \quad (3.83)$$

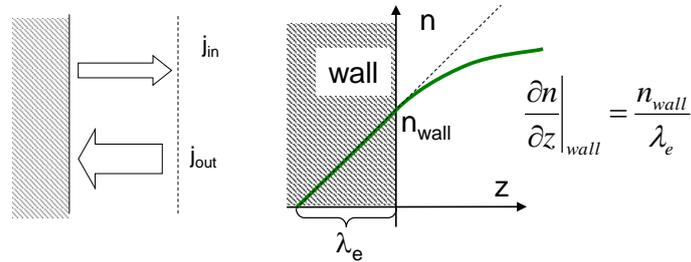
Schließlich führen wir ein, daß die Flüsse  $j_{out}$  und  $j_{in}$  über den Reflektionskoeffizienten verknüpft sind:

$$j_{in} = r j_{out} \quad (3.84)$$

Wir bekommen drei Gleichungen 3.81, 3.83 und 3.84 für die drei Unbekannten  $j_{in}$ ,  $j_{out}$  und  $j_{loss}$ . Diese können eliminiert werden und man erhält als Beziehung für den Fluss  $j_{loss}$ , der an der Oberfläche verloren geht:

$$\boxed{j_{loss} = \frac{1}{2} n v \frac{1-r}{1+r} = \frac{1}{4} n v \frac{\beta}{1-\beta/2}} \quad (3.85)$$

Wir betrachten jetzt die zwei Grenzfälle von großem und kleinem Reflektionskoeffizienten, gemäß Abb. B.6:



**Abbildung 3.11:** Geometrie zur Betrachtung des Diffusionsprofils von Reaktivteilchen.

- **Wand reflektiert nahezu perfekt,  $r \sim 1$**

Falls  $r \sim 1$  wird (d.h. die Teilchen gehen an der Oberfläche nicht verloren), ergibt sich für den Anteil der Teilchen, die über die Grenzfläche treten:

$$j_{loss} \simeq \frac{1}{2}nv \frac{1}{2} \underbrace{(1-r)}_{=s} \quad (3.86)$$

d.h. der Anteil  $s$ , der an der Wand haftet ist  $j = \frac{1}{4}nv$  im Einklang mit der Gaskinetik. Bei einer reflektierenden Wand stellt sich kein Dichteprofil vor der Oberfläche ein. Demnach ist der einfallende Teilchenfluß auf die Grenzfläche einfach der gerichtete Teilchenfluß in einem homogenen Gasvolumen.

- **Wand absorbiert nahezu perfekt,  $r \sim 0$**

Falls  $r \sim 0$  wird (d.h. die Teilchen gehen an der Oberfläche verloren), ergibt sich für den Anteil der Teilchen, die über die Grenzfläche treten:

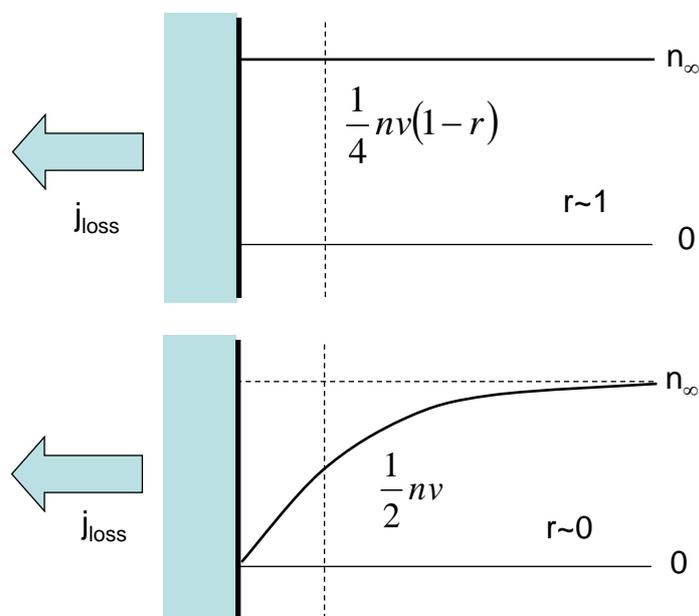
$$j_{loss} \simeq \frac{1}{2}nv \quad (3.87)$$

Bei der Diskussion dieser Abhängigkeit gilt es zu beachten, daß die Dichte in Gl. 3.87 an der Grenzfläche vor der Oberfläche zu nehmen ist.  $n$  ist *nicht* die Dichte im Volumen und *nicht* identisch mit der Dichte in Gl. 3.86. Dies ist in Abb. B.6 verdeutlicht: durch die Tatsache, daß die Wand als Senke wirkt, bildet sich ein Dichtegradient vor der Oberfläche aus, der zur einer geringeren lokalen Dichte führt im

Vergleich zur Dichte im Volumen. Gl. 3.87 läßt sich zusammengesetzt aus zwei Anteilen betrachten:

$$j_{\text{loss}} = \underbrace{\frac{1}{4}nv}_{\text{Gaskinetik}} + \underbrace{\frac{1}{4}nv}_{\text{Gradient getrieben}} = \frac{1}{2}nv \quad (3.88)$$

Der zweite Term entsteht durch die Tatsache, daß der ins Volumen gerichtete Fluß  $\frac{1}{4}nv$  genau durch die Diffusion gemäß dem Dichtegradienten zur Wand hin kompensiert wird. D.h. der Gradient stellt sich so ein, daß *kein* Nettofluß von der Wand weg auftritt.



**Abbildung 3.12:** Je nach Größe des Reflektionskoeffizienten stellt sich ein unterschiedliches Dichteprofil vor der Oberfläche ein. Die Verknüpfung zwischen Fluß an Reaktivteilchen, der an der Oberfläche verloren geht und lokaler Dichte vor der Oberfläche ist durch Gl. 3.87 gegeben.

Über eine zeitaufgelöste Bestimmung der Teilchendichten in einem gepulsten Plasma läßt sich jetzt der Reflektionskoeffizient bestimmen. Idee dieser Messung ist es, die Abklingzeit einer Teilchensorte zu beobachten: ist diese

kurz, so wirken die Oberflächen als Senke und der Reflektionskoeffizient ist dementsprechend klein. Ist er groß, so werden die reaktiven Teilchen an den Oberflächen reflektiert und ihr Reflektionskoeffizient muß dementsprechend groß sein. Die zeitliche Variation einer Teilchensorte ist durch die Kontinuitätsgleichung gegeben:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla j = 0 \quad (3.89)$$

jetzt lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

- **freier Fall**

Im Fall der Vernachlässigung von Stößen, kann die Kontinuitätsgleichung linearisiert werden als:

$$\frac{n}{\tau} = \frac{1}{\Delta x} j_{loss} = -\frac{1}{\Delta x} \frac{1}{2} n v \frac{1-r}{1+r} \quad (3.90)$$

damit ergibt sich für die Abklingzeit  $\tau$  mit  $\frac{1}{\Delta x} = \frac{A}{V}$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{A}{V} \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{\beta}{1-\beta/2} \quad (3.91)$$

- **transport-limitiert**

Nimmt man an, daß die Diffusion den Transport zur Wand entscheidend beeinflußt, ergibt sich die linearisierte Kontinuitätsgleichung zu:

$$\frac{n}{\tau} = D \frac{n}{\Lambda^2} \quad (3.92)$$

Empirisch zeigte sich, daß die charakteristische Länge  $\Lambda$  geschrieben werden kann als:

$$\Lambda^2 = \Lambda_0^2 + \lambda \frac{V}{A} \quad (3.93)$$

Hier ist  $\Lambda_0$ , die Geometriekonstante wie sie aus der Lösung der Kontinuitätsgleichung ohne Berücksichtigung der Wandeffekte resultiert (z.B.  $\pi/l$  bei plan-paralleler Geometrie). Der Wert für  $\lambda$  ergibt sich aus dem Ansatz:

$$j_{loss} = D \nabla n = D \frac{n}{\lambda} = \frac{1}{2} n v \frac{1-r}{1+r} \quad (3.94)$$

Daraus folgt, daß  $\lambda$ :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{D} v \frac{1}{4} \frac{\beta}{1 - \beta/2} \quad (3.95)$$

Somit ergibt sich der Ansatz:

$$\frac{1}{\tau} = D \frac{1}{\Lambda_0^2 + \lambda \frac{V}{A}} \quad (3.96)$$

Der Wert für  $\beta$  steckt hier im Ausdruck für  $\lambda$ .

## Literaturverzeichnis

- [Cha87] P. Chantry. *J. Appl. Phys.*, 62:1141, 1987.
- [CK71] J.W. Coburn and E. Kay. *J. Vac. Sci. Technol.*, 8:738, 1971.
- [HSSJvK00] C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, and A. von Keudell. *J. Appl. Phys.*, 87:2719, 2000.
- [KN95] P. Kae-Nune. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 4:250, 1995.
- [KvdSS00] W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, R. J. Severens, and D. C. Schram. *J. Appl. Phys.*, 87:3313, 2000.
- [NDA94] A. Nuruddin, J. R. Doyle, and J. R. Abelson. *J. Appl. Phys.*, 76:3123, 1994.
- [PJ98] P. Pecher and W. Jacob. *Appl. Phys. Lett.*, 73:31, 1998.
- [PTH<sup>+</sup>89] J. Perrin, Y. Takeda, N. Hirano, Y. Takeuchi, and A. Matsuda. *Surf. Sci.*, 210:114, 1989.
- [SCG99] H. Singh, J.W. Coburn, and D.B. Graves. *J. Vac. Sci. Technol.*, 17:2447, 1999.
- [SCG00] H. Singh, J.W. Coburn, and D.B. Graves. *J. Vac. Sci. Technol.*, 18:299, 2000.

# Kapitel 4

## Neutralteilchen-Festkörper Wechselwirkung

### 4.1 Adsorption

Generell unterscheidet man **Physisorption** und **Chemisorption**. Bei der Physisorption behält das Adsorbat seine chemische Identität, die Bindungsenergie ist  $< 0.5$  eV. Bei der Chemisorption verliert das Adsorbat seine ursprüngliche Identität, da eine neue kovalente oder ionische Bindung zu dem Festkörper gebildet wird. Die Bindungsenergie ist hierbei in der Regel  $> 0.5$  eV.

#### 4.1.1 Physisorption

Bei der Physisorption wird die Bindung durch die induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung bestimmt, die **van der Waals Bindung**. Sowohl im Adsorbat als auch im Substrat wird ein jeweiliges Dipolmoment induziert. Prominentes Beispiel für diesen Bindungstyp ist die Edelgas-Adsorption auf Metallen bei tiefen Temperaturen.

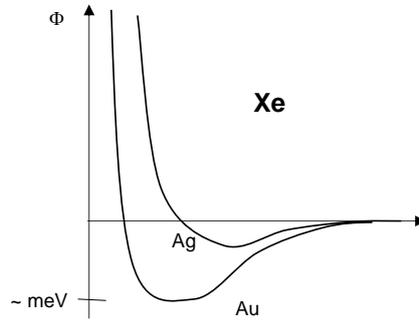
Es gibt zwei Varianten diese induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu berechnen.

- **Lenard-Jones-Potential**

Die potentielle Energie der Wechselwirkung zweier Dipole ist:

$$E_{pot} \propto -\vec{p}_{Adsorbat}\vec{p}_{Substrat} \quad (4.1)$$

Das elektrische Feld eines Dipols skaliert mit dem Abstand  $r$  wie.



**Abbildung 4.1:** Physisorption von Xe auf Silber oder Gold-Oberflächen. Die Bindungsenergie ist in der Regel im Bereich meV und proportional zur Elektronendichte im Metall.

$$\vec{E} \propto \frac{1}{r^3} \quad (4.2)$$

Bei der induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkung erzeugt jetzt das elektrische Feld des Dipols im Adsorbat durch Polarisierung ein Dipolmoment im Substrat. Die Polarisierung des Substrats wird mit der Polarisierbarkeit  $\alpha_{Substrat}$  beschrieben, nach:

$$\vec{p}_{Substrat} = \alpha_{Substrat} \vec{E}_{Adsorbat} \quad (4.3)$$

Hier nehmen wir an, daß das Adsorbat ein Dipolmoment trägt, daß mit einem entsprechenden elektrischen Feld  $\vec{E}_{Adsorbat}$  verknüpft ist. Im umgekehrten Schluss wird das Dipolmoment des Adsorbates durch das elektrische Feld des Substrates zu:

$$\vec{p}_{Adsorbat} = \alpha_{Adsorbat} \vec{E}_{Substrat} \quad (4.4)$$

Nimmt man diese Gleichungen zusammen, so ergibt sich als potentielle Energie der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat durch die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung:

$$E_{pot} \propto -\vec{p}_{Adsorbat} \vec{p}_{Substrat} = -\alpha_{Substrat} \alpha_{Adsorbat} |E|^2 \propto -\frac{\alpha_{Substrat} \alpha_{Adsorbat}}{r^6} \quad (4.5)$$

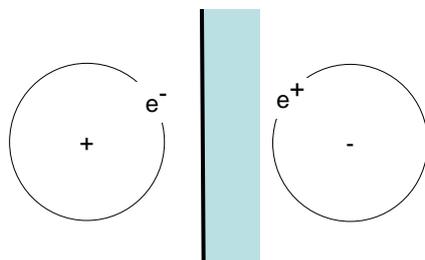
Der abstoßende Anteil der Wechselwirkung entsteht durch das Pauli-Verbot. Dieser Anteil wird willkürlich mit einer Skalierung  $1/r^{12}$  bezeichnet. Daraus ergibt sich das Lenard-Jones-Potential zu:

$$E_{pot} = \frac{c_1}{r^{12}} - \frac{c_2}{r^6} \quad (4.6)$$

Nach dieser Überlegung ist die Bindungsenergie bei van-der-Waals-Wechselwirkung dann besonders groß, wenn die entsprechenden Polarisierbarkeiten groß sind. So hat Xe eine höhere Bindungsenergie, weil durch die hohe Anzahl an Elektronen dessen Polarisierbarkeit groß ist im Vergleich zu He. Die Adsorption auf Metallen mit hoher Elektronendichte wie Au ist größer im Vergleich zu Ag.

- **Bildkraft**

Bei sehr leitfähigen Substraten, kann man den Ansatz machen, daß das sich bewegende Elektron im Adsorbat-Atom ein elektrostatisches Bild seiner selbst im Substrat erzeugt, wie in Abb. 4.2 veranschaulicht.



**Abbildung 4.2:** Bild-Potential.

Die potentielle Energie setzt sich aus den einzelnen Beiträgen der abstoßenden Wechselwirkung zwischen gleichnamigen und der anziehenden zwischen un-gleichnamigen Ladungsträger zusammen:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \left[ -\frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{2(z-r)} + \frac{e^2}{2z-r} + \frac{e^2}{2z-r} \right] \quad (4.7)$$

Der Abstand zwischen Atomkern und Oberfläche sei  $z$  und der Radius der Elektronenbahn  $r$ . Entwickelt man den Ausdruck der potentiellen Energie in kleine Termen  $r/z \ll 1$  so erhält man:

$$E_{pot} = -\frac{1}{8} \frac{e^2 r^2}{z^3} \quad (4.8)$$

Man erkennt, daß die potentielle Energie mit dem Abstand  $z^{-3}$  skaliert und damit eine größere Reichweite hat als das klassische Lenard-Jones-Potential.

Nichts desto trotz bleibt der absolute Wert der Bindungsenergie immer im Bereich meV.

### 4.1.2 Chemisorption

Im Vergleich zur Physisorption entsteht bei der Chemisorption eine direkte chemische Bindung, bei der die Identität des adsorbierenden Moleküls verloren geht. Betrachten wir zunächst die chemische Bindung in einem Molekül.

#### Das $\text{H}_2^+$ Ion

Im Wasserstoffmolekül-Ion  $\text{H}_2^+$  sei der Abstand der Protonen gegeben als  $r$ , der Abstand  $r_1$  des Elektrons zum Proton 1 und  $r_2$  zum Proton 2, wie in Abb. 4.3 illustriert.

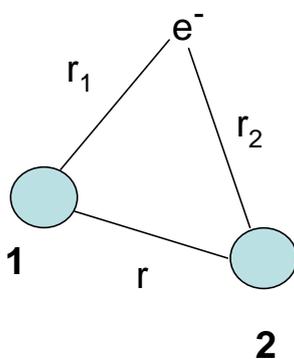
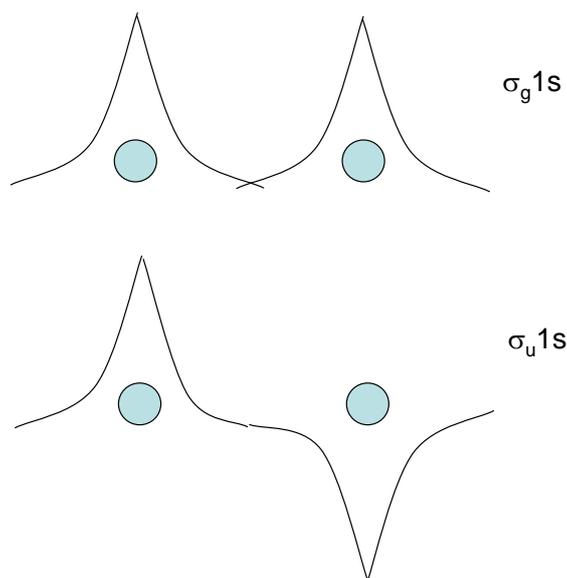


Abbildung 4.3: Koordinatensystem für das  $\text{H}_2^+$ -Ion.

Die potentielle Energie des Systems hat jeweils einen anziehenden Beitrag des Elektrons zu den beiden Protonen und einen abstoßende Anteil der Protonen untereinander.

$$E_{pot} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r} \right) \quad (4.9)$$

Um die Wellenfunktion des Elektrons zu bestimmen machen wir den Ansatz, daß diese durch eine lineare Kombination der atomaren Wellenfunktionen entsteht (**LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals**). Nachdem beide Protonen ununterscheidbar sind, muß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Gesamtwellenfunktion bezüglich der Symmetrieebene des Molekül symmetrisch sein. Hierfür gibt es zwei mögliche lineare Kombination.



**Abbildung 4.4:** Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO. Überlagerung der 1s Wellenfunktionen als gerade und ungerade Gesamtwellenfunktion .

$$\Psi_1 \propto \Phi_A + \Phi_B \quad (4.10)$$

$$\Psi_2 \propto \Phi_A - \Phi_B \quad (4.11)$$

$$(4.12)$$

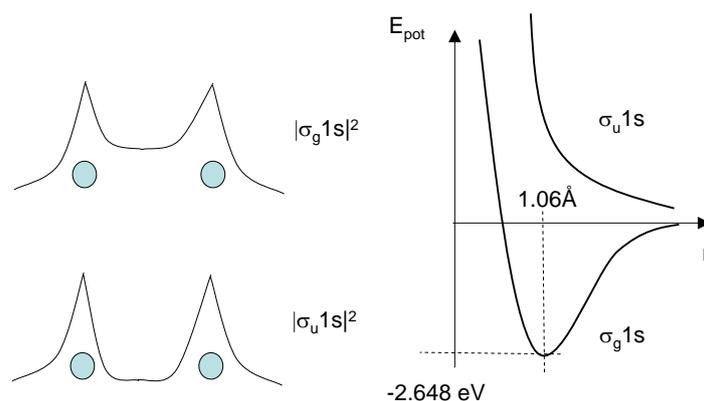
Bei homonuklearen Molekülen hat die Gesamtwellenfunktion ein unterschiedliches Symmetrieverhalten. Man unterscheidet gerade und ungerade Wellenfunktionen für die jeweils gelten muß:

$$\Psi_{\text{gerade}}(\vec{r}) = \Psi_{\text{gerade}}(-\vec{r}) \quad (4.13)$$

$$\Psi_{\text{ungerade}}(\vec{r}) = -\Psi_{\text{ungerade}}(-\vec{r}) \quad (4.14)$$

In Abb. 4.4 ist der Fall der Überlagerung von 2 1s Wellenfunktionen gezeigt. Der Fall der Linearkombination  $\Phi_A(1s) + \Phi_B(1s)$  ergibt eine gerade Wellenfunktion. Der Fall der Linearkombination  $\Phi_A(1s) - \Phi_B(1s)$  ergibt eine ungerade Wellenfunktion. Bildet man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons  $|\Psi^2|$  so erkennt man, daß nur im Fall der geraden Gesamtwellenfunktion eine endliche Elektronendichte *zwischen* den beiden Atomen entsteht. Diese endliche Elektronendichte reduziert die abstoßende Wechselwirkung der beiden Protonen untereinander. Demzufolge beschreibt die Funktion  $\Psi_{gerade}$  den bindenden Molekülzustand und die Funktion  $\Psi_{ungerade}$  den anti-bindenden Zustand. Der energetische Abstand der Molekülniveaus zwischen einem bindenden und nicht-bindenden Zustand hängt vom Überlapp der Wellenfunktion ab.

Eine genauere Analyse ergibt die Variation der Gesamtenergie mit dem Abstand der Protonen  $r$ , einmal für den bindenden Zustand einmal für den anti-bindenden Zustand in Abb. 4.5. Nur beim Zustand  $\Psi_{gerade}$  tritt ein Minimum in der potentiellen Energie auf bei einem Atomkernabstand von  $1.06 \text{ \AA}$ .

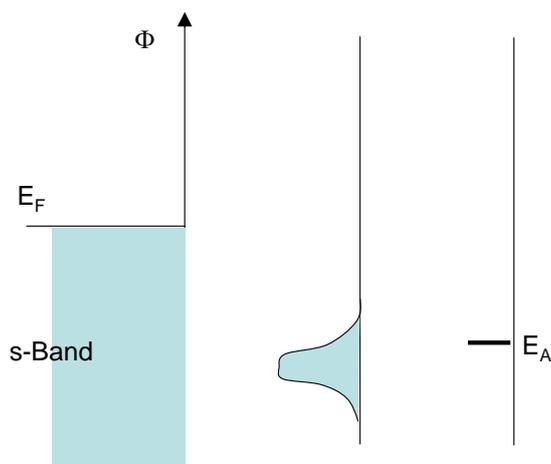


**Abbildung 4.5:** Elektronendichte im  $\text{H}_2^+$ -Ion für die gerade und ungerade Gesamt-Wellenfunktion. Potentielle Energie in Abhängigkeit vom Atomkernabstand  $R$ .

## Bindung Atom-Metalle

Bei der Bindung eines Atoms oder Moleküls mit einem Substrat findet eine Aufspaltung der Niveaus statt, die je nach Überlapp der Wellenfunktionen groß oder klein sein kann. Bei vielen Metallen hat man einerseits die s-Elektronen, die für die chemische Bindung verantwortlich ist, aber auch die

lokalisierten d Elektronen. Beide Zustände tragen unterschiedlich zur Bindung zwischen Atom und Adsorbat bei. Ist das Band im Festkörper breit wie bei s-band Metallen (Na, Mg,...) z.B. so ist der Überlapp klein und das Niveau des Adsorbates verbreitert sich höchstens. Ist das Band im Festkörper allerdings schmal, da die Zustände lokalisiert sind wie z.B. in den d-band Metallen, beobachtet man eine starke Aufspaltung der Niveaus.

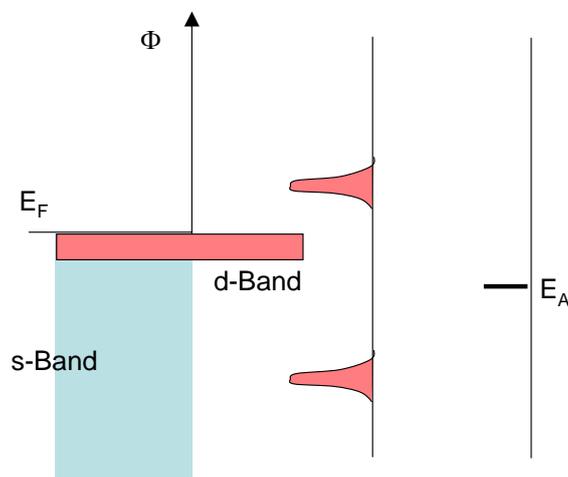


**Abbildung 4.6:** Niveau-Verbreiterung beim Überlapp des Atomniveaus mit dem s Band in Metallen.

Tritt ein Atom oder Molekül in Kontakt mit einer Oberfläche kann ein **Ladungstransfer** stattfinden und Elektronen aus dem Festkörper besetzen die bindenden bzw. nicht-bindenden Zustände des Adsorbatatoms. Die Möglichkeit des Ladungstransfers hängt allerdings von der Lage des Fermi-Niveaus im Verhältnis zur Ionisationsenergie im Adsorbat ab. Falls durch den Ladungstransfer der nicht-bindende Zustand im Atom besetzt wird ist die Bindung dieses Atoms zu dem Substrat schwach. Im Falle eines Moleküls kann dies bedeutend, daß bei einer Besetzung des nicht-bindenden Molekülzustandes, das Brechen dieses Moleküls initiiert wird,

Falls allerdings die Ionisationsenergie im Adsorbat im Vergleich zur Austrittsarbeit im Festkörper nur klein ist, ist die Bindung stark, da durch den Ladungstransfer in der Regel nur der bindenden Zustand besetzt wird.

Eine ähnliche Betrachtung kann man auch für den Vergleich der Bindungsenergien von Adsorbaten auf Edelmetallen im Vergleich zu Übergangsmetallen machen. Bei gefüllten d Bändern ist die Besetzung des nicht-bindenden Niveaus dominant und die Bindung des Adsorbates ist in der



**Abbildung 4.7:** Niveau-Aufspaltung beim Überlapp des Atomniveaus mit dem lokalisierten d Band in Metallen.

Regel schwach. Bei nur halb gefüllten d-Bändern ist die Bindung hingegen stark. Dies ist in Abb. 4.9 verdeutlicht.

### Moleküle, Katalyse

Bei der Bindung von Molekülen an die Oberfläche wird dieses Bild nun komplizierter, da man zum einen die bindenden und nicht-bindende Zustände im Molekül hat als auch deren jeweiliger Überlapp mit den Zuständen des Festkörpers betrachten muß.

Nähert sich ein Molekül der Oberfläche findet eine Aufspaltung sowohl des bindende als auch des nicht-bindende *Molekülzustandes* statt. Der Vergleich der Niveaus mit der Fermienergie, bestimmt dann, ob sich das nicht-bindende Niveau des Moleküls besetzen läßt. Ist dies der Fall, so bricht die Molekülbindung und für die neue Betrachtung müssen die Niveaus des Atoms herangezogen werden. Dieser Verlauf der Adsorption eines Moleküls ist in Abb. 4.10 gezeigt:

### Halbleiter

Bei Halbleitern ist die Ladungsträgerdichte an der Fermi-Kante sehr viel geringe. Demnach ist auch die Reaktivität für die Katalyse sehr gering, da die Induktion von Reaktionen immer mit einem Ladungstransfer verbunden ist.

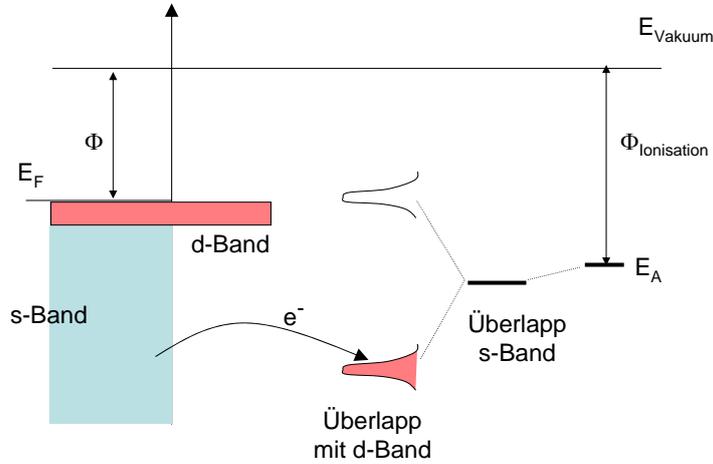


Abbildung 4.8: Aufspaltung der Atomzustände bei einem d-Band Metall

## 4.2 Oberflächen-Prozesse

### 4.2.1 Adsorption, Desorption

Die Bindungsstärke wird sichtbar in einem Experiment, bei dem Teilchen von der Oberfläche adsorbieren oder desorbieren. Zur Berechnung der Raten betrachten wir zunächst die Gesamtzahl  $n_0$  der Teilchen, die im Potentialtopf der Tiefe  $\epsilon$  gebunden sind. Aus der Faltung der Zustandsdichte  $g(\epsilon)$  mit der Besetzung  $f(\epsilon)$  ergibt sich:

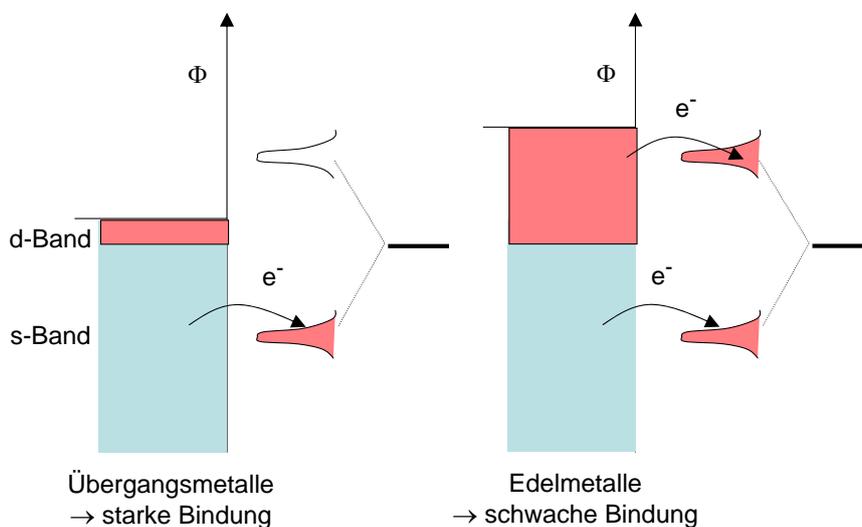
$$n_0(T) = \int_{-E}^0 d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) \quad (4.15)$$

Die Besetzung im Potentialtopf ist gegeben als:

$$f(\epsilon) = Z_{ads} e^{-\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} \quad (4.16)$$

mit  $Z_{ads}$  der Zustandssumme im adsorbierten Zustand, die sich aus den möglichen inneren Freiheitsgraden (Rotation, Vibration) ergibt. Die Zustandsdichte eines harmonischen Oszillators leitet sich aus dessen Energie  $\epsilon$  ab:

$$\epsilon = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.17)$$



**Abbildung 4.9:** Stärke der Bindung hängt von der Breite des d-Bandes ab.

Die Zustandsdichte ist die Zahl der möglichen Zustände zu einer Energie  $\epsilon$  im Energieintervall  $\Delta\epsilon$ . Die Zahl der Zustände ergibt sich unter Vernachlässigung des Faktors  $1/2$  zu:

$$N(E) = \frac{\epsilon}{\hbar\omega_0} \quad (4.18)$$

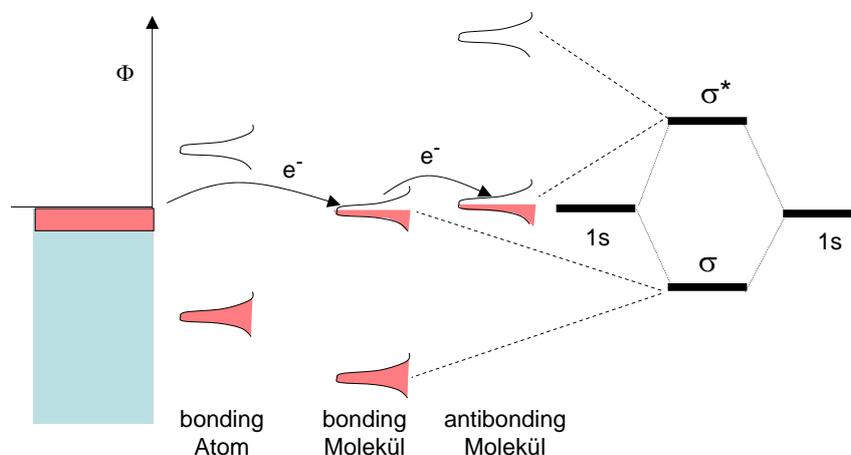
hierbei wird zusätzlich angenommen, daß sich die Frequenz nicht mit der Energie ändert. Da die Zustände nur innerhalb von  $k_B T$  im Minimum des Potentialtopfes besetzt sind, gilt die Parabelnäherung und eine explizite Abhängigkeit  $\omega(\epsilon)$  muß nicht berücksichtigt werden. Die Zustandsdichte ergibt somit:

$$g(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{1}{\hbar\omega_0} \quad (4.19)$$

Durch Integration von Gl. 4.15 ergibt sich die Zahl der Teilchen im Topf zu:

$$n_0(T) = \frac{k_B T}{\hbar\omega_0} Z_{ads} e^{\frac{\mu+E}{k_B T}} \quad (4.20)$$

Der Fluss an Teilchen  $J_{out,1}$ , der desorbiert sei gegeben als Teilchenzahl im Potential  $n_0$  mal einer Rate  $R$ . Diese Rate ist die Desorptionsrate, die wir bestimmen wollen.



**Abbildung 4.10:** Dissoziation eines Moleküls an der Oberfläche gelingt nur wenn das Anti-Bonding Orbital des Moleküls per Ladungstransfer besetzt werden kann.

$$J_{out,1} = n_0(T)R \quad (4.21)$$

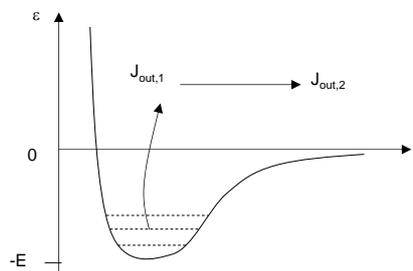
Wenn diese Teilchen sich von der Oberfläche entfernt haben, besetzen sie Zustände im Phasenraum freier Teilchen. Diese Anzahl gegeben als Fluß ( $\frac{\Delta n}{dt}$ ) mal  $dt$  wird dann demnach zu.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n}{\Delta t} dt = J_{out,2} dt &= \int_0^\infty \frac{dx dp}{h} f(\epsilon) \\ &= \frac{1}{h} \int_0^\infty \frac{dx}{dt} dp f(\epsilon) dt \\ &= \frac{1}{h} \int_0^\infty \frac{p}{m} dp f(\epsilon) dt \\ &= \frac{k_B T}{h} Z_{frei} e^{\frac{\mu}{k_B T}} dt \end{aligned} \quad (4.22)$$

Wegen der Teilchenerhaltung müssen die Teilchenflüsse gemäß Gl. 4.21 und Gl. 4.22 gleich sein:

$$J_{out,1} = J_{out,2} \quad (4.23)$$

Damit folgt direkt das **Arrheniusgesetz** für die Desorptionsrate mit:



**Abbildung 4.11:** Desorption durch Anregung von Teilchen aus dem Chemisorptions-Potential

$$R_{Desorption} = R_0 = \frac{\omega_0 Z_{frei}}{2\pi Z_{ads}} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (4.24)$$

Man erkennt, daß die Rate  $R$  einem Exponentialgesetz folgt mit einer Aktivierungsenergie  $E$ . Der Vorfaktor skaliert mit der Schwingungsfrequenz des adsorbierten Atoms. Dies läßt sich anschaulich verstehen, da das Atom sich in jeder Schwingungsperiode einmal von der Oberfläche weg bewegt und somit versucht die Potentialbarriere zu überwinden.

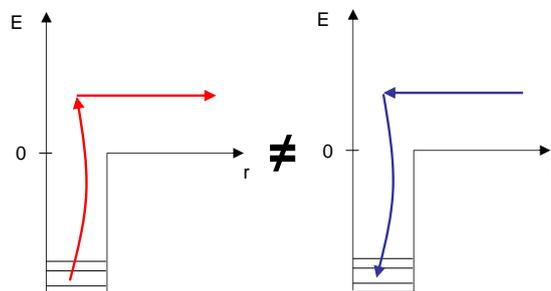
## 4.2.2 Haftkoeffizient

Im Sinne einer Zeitumkehr könnte man auch die Rate der Desorption mit einer Rate der Adsorption gleich setzen. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen mit Energie  $\epsilon$  beim Auftreffen auf die Wand in den Potentialtopf fällt kleiner als 1. Dies beschreibt der sog. **Haftkoeffizient**  $s(\epsilon)$  bzw.  $s(T)$ :

$$R_{Adsorption} = R_0 \underbrace{\int_0^\infty s(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}_{s(T)} \quad (4.25)$$

$s(\epsilon)$  bezeichnet die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen mit der kinetischen energie  $\epsilon$  in dem Potentialtopf eingefangen zu werden.  $s(T)$  berücksichtigt, daß bei einer Temperatur  $T$  nur ein Teil aller Teilchen die energie  $\epsilon$  besitzen.

Wie läßt sich jetzt ein endlicher Haftkoeffizient  $s(\epsilon)$  berechnen? Dazu ist ein Kastenpotential illustrativ. Wir betrachten die Geometrie wie in Abb. 4.13 skizziert. Ein Teilchen der Masse  $M$  und Energie  $E_{kin}$  trifft auf eine



**Abbildung 4.12:** Die Rate von Desorption und Adsorption unterscheiden sich durch den Haftkoeffizienten.

Oberflächenatom der Masse  $m$  und Temperatur  $T_s$ . An der Oberfläche existiert ein Chemisorptionspotential der Tiefe  $\epsilon$ .

Die Geschwindigkeit  $v_h$  des einfallenden Teilchens beim Auftreffen auf das Oberflächenatom ist<sup>1</sup>:

$$v_h = - \left[ \frac{2}{M} (E_{kin} + \epsilon) \right]^{1/2} \quad (4.26)$$

d.h. bei Annäherung des Teilchens an die Oberfläche *erhöht* sich zunächst dessen kinetische Energie im Chemisorptions-Potential. Die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß mit einem Oberflächenatom mit der Geschwindigkeit  $v$  (ausgedrückt durch eine Maxwell-Verteilung  $\propto \exp(-a^2v^2)$ ) ist gegeben als:

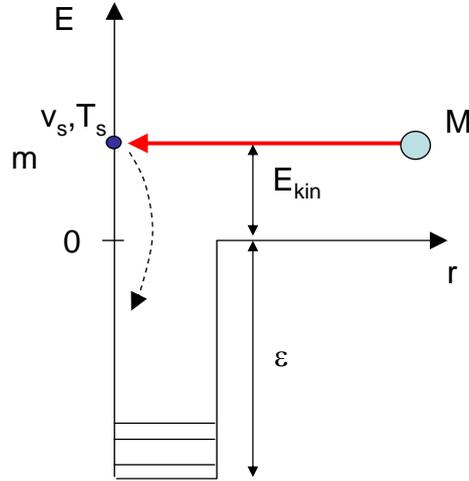
$$p(v)dv = (v_h - v) \exp(-a^2v^2)dv \quad (4.27)$$

Zeigen die Geschwindigkeiten des Substrat-Atoms  $v$  und des Adsorbataatoms  $v_h$  in dieselben Richtung so sind Stöße seltener, als wenn die beiden Geschwindigkeiten entgegengesetzt gerichtet sind.

Für den Haftkoeffizienten ist jetzt entscheidend wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein Teilchen *nach* dem Stoß eine Energie kleiner als  $\epsilon$  hat. Dann bleibt es im Potentialtopf gefangen. Die Kinematik erfordert für die Geschwindigkeit  $v'_h$  nach dem Stoß eines Adsorbat-Teilchens mit dem Oberflächenatom:

$$v'_h = \frac{\mu - 1}{\mu + 1} v_h + \frac{2}{\mu + 1} v \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{M}{m} \quad (4.28)$$

<sup>1</sup>wir betrachten den eindimensionalen Fall, deshalb ist  $v_h$  negativ gemäß dem gewählten Koordinatensystem.



**Abbildung 4.13:** Abschätzung des Haftkoeffizienten auf der Basis eines Kastenpotentials. Das einfallende Teilchen habe die Masse  $M$  und kinetische Energie  $E_{kin}$ . Das Oberflächenatom habe die Masse  $m$  und die Temperatur  $T_s$ .

Der kinematische Faktor  $\gamma$  beschreibt den Anteil der Energie der auf ein Substratatom übertragen werden kann:

$$\gamma = 4 \frac{mM}{(m + M)^2} \quad (4.29)$$

Bei einer kritischen Geschwindigkeit  $v_c$  wird die Energie nach dem Stoß kleiner als  $\epsilon$  sein. D.h.  $\frac{1}{2}mv_c^2 = \epsilon$ . Damit ergibt sich die Bedingung:

$$v_c = \frac{1}{2} \left[ (1 + \mu) \left( \frac{2\epsilon}{M} \right)^{1/2} + (1 - \mu)v_h \right] \quad (4.30)$$

Der Haftkoeffizient  $s(\epsilon)$  ist gegeben als:

$$s = \frac{\int_{-\infty}^{v_c} (v_h - v) \exp(-av^2) dv}{\int_{-\infty}^{\infty} (v_h - v) \exp(-av^2) dv} \quad (4.31)$$

Die Lösung der Integrale ergibt:

$$s(v_h, \epsilon, a) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(av_c) + \exp(-a^2v_c^2) \frac{1}{2av_h\pi^{1/2}} \quad (4.32)$$

Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten 4.32 von den Parametern unseres Modells läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:

- **Tiefe des Potentialtopfes, gemäß  $\epsilon$**

Wird die Tiefe des Potentialtopfes größer, so erhöht sich die kinetische Energie des Teilchens. Bei dem Impulsübertrag wird, entsprechend dem kinematischen Faktor  $\gamma$ , Energie übertragen. Der absolute Betrag dieses Energieübertrags wird größer und die größere Verringerung der potentiellen Energie des Teilchens führt dazu, daß dieses in dem Potentialtopf eingefangen wird. Der Haftkoeffizient nimmt zu mit steigender Tiefe des Potentialtopfes.

- **Höhere Teilchenenergie, gemäß  $v_h$**

Bei einer höheren Teilchenenergie, muß mehr Energie im Oberflächenstoß verloren werden, damit das Teilchen eingefangen wird. Der Haftkoeffizient nimmt ab mit steigender Teilchenenergie.

- **Massenunterschied gemäß  $\mu$**

Der kinematische Faktor  $\gamma$  wird ungünstig bei einem großen Unterschied der beteiligten Massen der Stoßpartner. Demzufolge sind die Haftkoeffizienten für Wasserstoffatome in der Regel sehr klein. Im mikroskopischen Sinne hängt die Möglichkeit des Energieübertrag beim Stoß mit einem Oberflächenatom von der Ankopplung an das Phononen-Spektrum des Festkörpers ab.

- **Substrattemperatur gemäß  $a$**

Bei einer hohen Substrattemperatur nimmt der Haftkoeffizient ab, da gemäß der Maxwellverteilung, die Geschwindigkeit der Oberflächenatome zunimmt. Nachdem Stoßprozesse mit Oberflächenatomen deren Geschwindigkeit entgegen gerichtet ist, häufiger vorkommen, ist der Energieverlust der Adsorbat-Teilchen geringer. Der Haftkoeffizient nimmt ab mit steigender Temperatur.

### 4.2.3 Adsorptions-Isothermen

Die Bestimmung des Haftkoeffizienten kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Am einfachsten ist die direkte Messung durch ein Streuexperiment bei dem ein quantifizierter Strahl der Teilchen an einer Oberfläche reflektiert wird und der Teilchenverlust bzw. die Aufwachsrate gemessen wird. Allerdings ist es auch möglich den Haftkoeffizienten aus einer Bestimmung der Oberflächenbedeckung  $\Theta$  im Gleichgewicht zu bestimmen.

Die Bedeckung einer Oberfläche hängt vom einfallenden Teilchenstrom  $j_{in}$ , dem Haftkoeffizienten  $s$ , der Desorptionsrate  $R$  ab. Im einfachsten Fall ist die Dichte adsorbierter Teilchen an der Oberfläche gegeben als:

$$\frac{dn_{ads}}{dt} = j_{in} \underbrace{s_0(1 - \Theta)}_{s(\Theta)} - \Theta n_0 R \quad (4.33)$$

mit  $n_0$  der Zahl der Oberflächenplätze.  $s_0$  ist der Haftkoeffizient auf der unbedeckten Oberfläche. Die Differentialgleichung für  $\Theta$  ergibt:

$$\frac{dn_0 \Theta}{dt} = j_{in} s_0 (1 - \Theta) - \Theta n_0 R \quad (4.34)$$

### Langmuir-Isotherme

Als Messung betrachtet man jetzt entweder die Änderung der Bedeckung  $\Theta$  als Funktion des Teilchenflusses (Isotherme) oder als Funktion der Substrattemperatur als bestimmende Größe für die Desorptionsrate  $R$ .

Beginnt man mit der Exposition einer Oberfläche bei konstanter Temperatur, so ändert sich die Oberflächenbedeckung zunächst gemäß:

$$\frac{d\Theta}{dt} \propto s_0 j_{in} \quad \Theta \ll 1 \quad (4.35)$$

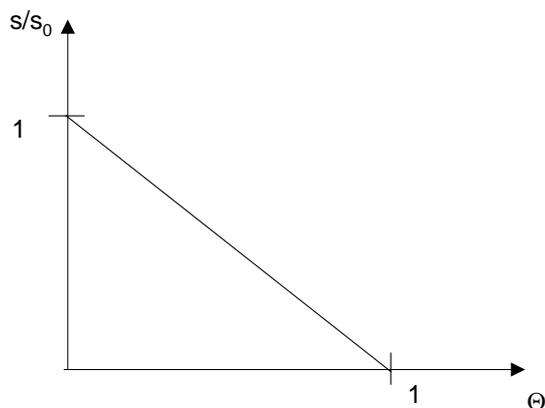
Im Fall einer Langmuir-Isotherme geht man davon aus, daß der Haftkoeffizient  $s(\Theta)$  in einfacher Weise davon abhängt, ob der Oberflächenplatz besetzt ist oder nicht. Dieser Ansatz wurde in Gl. 4.34 gewählt und man bekommt:

$$\frac{s(\Theta)}{s_0} = (1 - \Theta) \quad (4.36)$$

### Hot-Precursor

Bei Adsorptionsprozessen ist es oftmals möglich, daß entweder Oberflächendiffusion stattfindet oder daß mehrere freie Adsorptionsplätze benötigt werden, um z.B. alle Atome eines Moleküls zu chemisorbieren (z.B. dissoziative Chemisorption). Diese Fälle kann man allgemein beschreiben, indem man den Adsorptionsvorgang als eine Abfolge von Reaktionsschritten betrachtet.

Zunächst sei die Wahrscheinlichkeit eines adsorbierten Teilchens zu chemisorbieren als  $p_a$  gegeben. Die Wahrscheinlichkeit zu einem benachbarten Platz zu diffundieren sei als  $p_m$  gegeben. Die Wahrscheinlichkeit zu desorbieren, falls der Oberflächenplatz unbesetzt ist sei  $p_d$ , falls dieser besetzt ist



**Abbildung 4.14:** Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung bei einer Langmuir-Adsorption.

$p'_d$ . Die Summe dieser Wahrscheinlichkeiten ist eins. Man betrachtet jetzt die Adsorption an einem Oberflächenplatz 1:

$$p_a(1) = p_a(1 - \Theta) \quad (4.37)$$

$$p_d(1) = p_a(1 - \Theta) + p'_d\Theta \quad (4.38)$$

$$p_m(1) = 1 - p_a(1) - p_d(1) \quad (4.39)$$

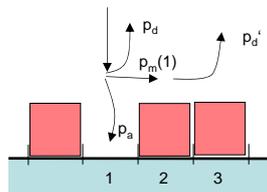
Mit einer Wahrscheinlichkeit  $p_m(1)$  diffundiert das Teilchen zu einem benachbarten Platz 2. An diesem ergeben sich neue Wahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned} p_a(2) &= p_m(1)p_a(1 - \Theta) \\ p_d(2) &= p_m(1)(p_d(1 - \Theta) + p'_d\Theta) \\ p_m(2) &= 1 - p_a(2) - p_d(2) \end{aligned} \quad (4.40)$$

Man erkennt, daß bei gegebener Bedeckung  $\Theta$ , die gesamte Wahrscheinlichkeit zu chemisorbieren (entsprechend dem Haftkoeffizienten) sich ergibt als:

$$s = p_a(1 - \Theta) [1 + p_m(1) + p_m(2) + \dots] \quad (4.41)$$

Dies führt zu einer geometrischen Reihe mit dem Grenzwert:



**Abbildung 4.15:** Wahrscheinlichkeit  $p_a$  beschreibt die Adsorption,  $p_m$  die Diffusion zu einem benachbarten Oberflächenplatz und  $p_d$  für Desorption.

$$s = \frac{p_a(1 - \Theta)}{1 - p_m(1)} \quad (4.42)$$

Dies lässt sich auflösen zum sog. **Kisiuk-Modell**:

$$\frac{s}{s_0} = \left(1 + \kappa \frac{\Theta}{1 - \Theta}\right)^{-1} \quad (4.43)$$

mit

$$s_0 = \frac{p_a}{p_a + p_d} \quad \kappa = \frac{p_d'}{p_a + p_d} \quad (4.44)$$

Die Form des Haftkoeffizienten  $s$  in Abhängigkeit von  $\kappa$  ist in Abb. 4.16 gezeigt. Die Zahl  $\kappa^{-1}$  entspricht der Zahl an Adsorptionsplätzen, die besucht werden bevor Chemisorption stattfindet. Man kann drei Fälle unterscheiden:

- $\kappa^{-1} \gg 1$

Die Zahl der Adsorptionsplätze ist hoch, die ein einfallendes Teilchen besucht bevor Chemisorption stattfindet. Selbst bei hoher Bedeckung ist die Wahrscheinlichkeit zu chemisorbieren hoch, da das adsorbierte Teilchen durch Oberflächendiffusion die wenigen freien Plätze finden kann. Man spricht von *assoziativer Adsorption*.

Diese Form des Modells bezeichnet man auch als *hot precursor* Modell. Bei korrigierten<sup>2</sup> Oberflächen kann sich bei einem einfallenden Teilchen der Senkrecht-Impuls leicht in einen transversalen Impuls umwandeln.

- $\kappa^{-1} = 1$

<sup>2</sup>Korrugation bezeichnet eine starke Variation des potentiellen Energie mit der laterale Position an der Oberfläche

Bei einem Wert für  $\kappa = 1$  reduziert sich die obige Beschreibung auf den einfachen Ausdruck für die Langmuir-Isotherme 4.36:

$$\frac{s}{s_0} = \left(1 + \frac{\Theta}{1 - \Theta}\right)^{-1} = 1 - \Theta \quad (4.45)$$

Die Langmuir-Isotherme entspricht einem Oberflächen-Mechanismus, bei dem ein Teilchen nicht diffundiert, d.h.  $p_m(1) = 0$  und bei dem das Teilchen bei einem besetzten Oberflächenplatz nicht adsorbiert, d.h.  $p'_d = 1$ . Daraus ergibt sich für Gl. :

$$0 = 1 - p_a(1 - \Theta) - p_d(1 - \Theta) - \Theta \quad (4.46)$$

dies aufgelöst ergibt:

$$p_a + p_d = 1 \quad (4.47)$$

Damit bekommt man wegen  $p'_d = 1$  für:

$$\kappa = \frac{p'_d}{p_a + p_d} = \frac{1}{p_a + p_d} = 1 \quad (4.48)$$

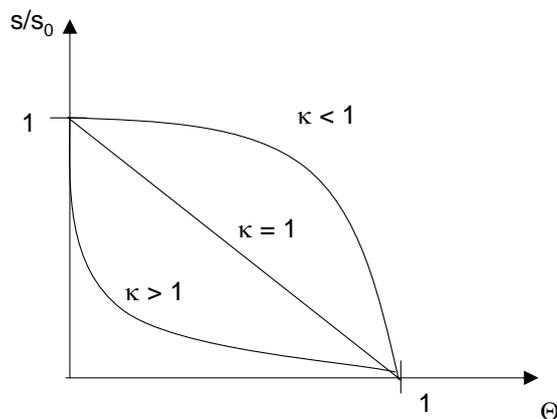
- $\kappa^{-1} \ll 1$

In diesem Fall werden mehrere Oberflächenplätze für die Adsorption eines Teilchens benötigt. Man spricht von *dissoziativer Adsorption*. Beispiel ist die Chemisorption von  $H_2$  oder  $O_2$  auf Metallen.

#### 4.2.4 aktivierte Adsorption

Bei der Betrachtung des Haftkoeffizienten hatten wir eingangs das einfache Modell eines Kastenpotentials für die Chemisorption an der Oberfläche angenommen.

Betrachten wir im folgenden die dissoziative Adsorption eines Moleküls  $A_2$ . An der Oberfläche  $M$  befindet sich zunächst das Chemisorptionspotential. Die Tiefe dieses Potentialtopfes entspricht der chemischen Bindungen  $A - M$  in der Größenordnung von mehreren eV. Allerdings gibt es auch eine Physisorptionspotential, für die Bindung des ganzen Moleküls  $A_2$  an der Oberfläche  $A_2 - M$ . Die Tiefe dieses Potentialtopfes ist sehr viel geringer von der Größenordnung  $< 0.5eV$ . Nähert sich ein Molekül der Oberfläche wird es zunächst in dem jeweiligen Potentialtopf beschleunigt. Falls es genügend



**Abbildung 4.16:** Allgemeine Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung.  $\kappa^{-1}$  beschreibt die Anzahl der Oberflächenplätze die vom einfallenden Teilchen besucht werden bzw. die bei dem Adsorptionsereignis verbraucht werden.

kinetische Energie an den Festkörper abgeben kann, so kann das Teilchen im Potentialtopf eingefangen werden. Es adsorbiert. Jetzt lassen sich zwei Fälle unterscheiden, gemäß Abb. 4.17:

Befindet sich ein Atom zunächst im Physisorptions-Minimum, hängt der Haftkoeffizient davon ab, ob das Teilchen die Schwelle zum Chemisorptions-topf überwinden kann (dies entspricht der Wahrscheinlichkeit  $p_a$ ), oder ob das Teilchen wieder von der Oberfläche desorbiert (dies entspricht der Wahrscheinlichkeit  $p_d$ ). Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten mit den Aktivierungsenergien aus Abb. 4.17 sind:

$$p_a = \nu_a e^{-\frac{\epsilon_A}{k_B T}} \quad (4.49)$$

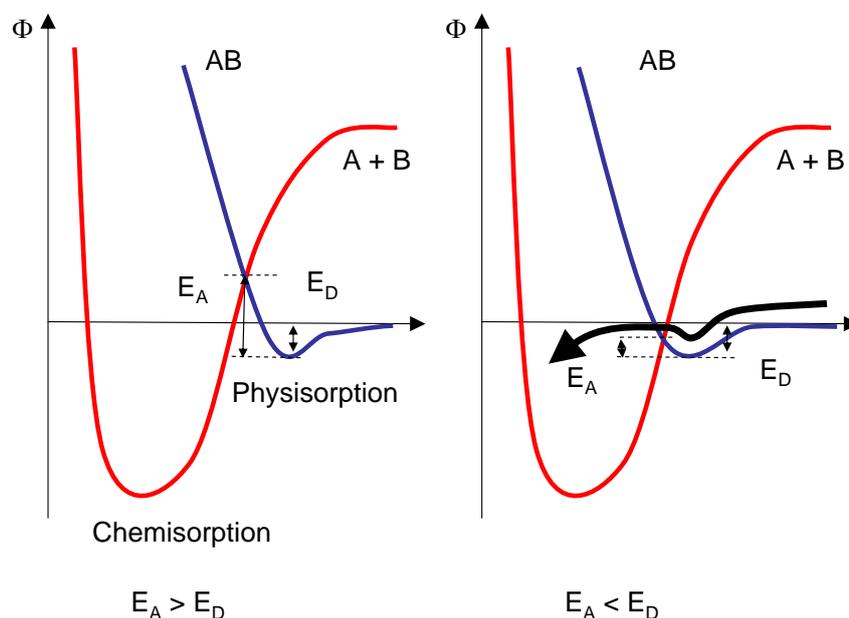
$$p_d = \nu_d e^{-\frac{\epsilon_D}{k_B T}} \quad (4.50)$$

$$(4.51)$$

$\nu_a$  und  $\nu_d$  sind Vorfaktoren. Es ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit für den Haftkoeffizienten  $s_0$  der unbedeckten Oberfläche zu:

$$s_0 = \frac{p_a}{p_a + p_d} = \left[ 1 + \frac{\nu_d}{\nu_a} e^{-\frac{\epsilon_d - \epsilon_a}{k_B T}} \right]^{-1} \quad (4.52)$$

- **Schnittpunkt Chemisorptions-Potential/Physisorptions-Potential > 0 bzw.  $\epsilon_a > \epsilon_d$**



**Abbildung 4.17:** Thermisch aktivierte Chemisorption liegt vor, falls die Aktivierungsenergie zwischen Physisorptionspotential und Chemisorptionspotential größer als die Bindungsenergie des Physisorptionspotentials ist.

Jetzt wird das Molekül  $A_2$  zunächst im Physisorptions-Potentialtopf eingefangen. Bei endlicher Temperatur kann das Teilchen entweder die Potential-Barriere zum Chemisorptions-Potentialtopf überwinden oder desorbiert wieder. Bei der Überwindung der Potential-Barriere findet Dissoziation statt. Man spricht von *thermisch aktivierter Adsorption*.

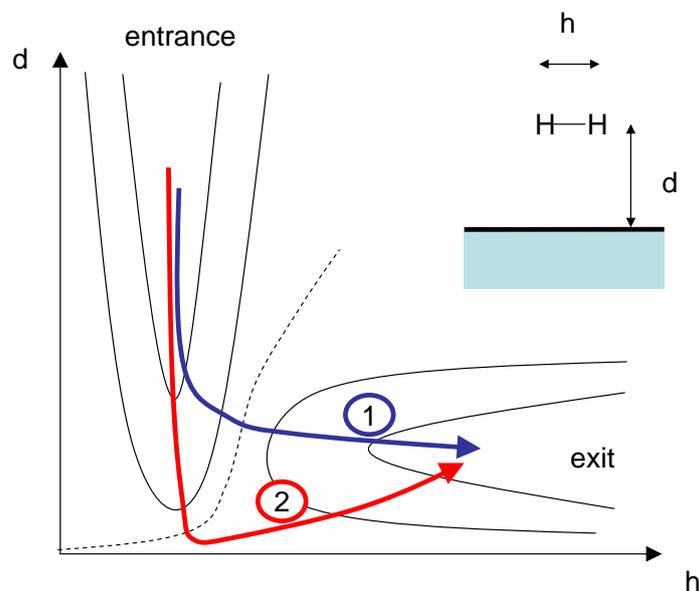
Entgegen der Erwartung aus der Betrachtung von Gl. 4.32 steigt der Haftkoeffizient mit steigender Temperatur.

- **Schnittpunkt Chemisorptions-Potential/Physisorptions-Potential  $< 0$  bzw.  $\epsilon_a < \epsilon_d$**

Jetzt kann das Molekül  $A_2$  direkt in dem Chemisorptions-Potentialtopf eingefangen werden. Beim Annähern an die Oberfläche gelangt das Molekül in den Bereich des Chemisorptions-Potentials für die Konstituenten des Moleküls und Dissoziation findet statt. Dies ist entscheidender Reaktionsschritt in der Katalyse.

Wie beim einfachen Kastenpotential gemäß Gl. 4.32 sinkt der Haftkoeffizient mit steigender Temperatur.

Die bisherige Betrachtung war eindimensional, da nur der Abstand zur Oberfläche direkt eingegangen ist. Im Allgemeinen ist jedoch der Adsorptionsprozeß ein höher-dimensionaler Vorgang, da das System viele Freiheitsgrade haben kann, die die Reaktionsrate beeinflussen können. Die einfachste Erweiterung des obigen Bildes ist die zweidimensionale Betrachtung mit dem Abstand des Moleküls zur Oberfläche und mit dem Abstand der Atome im Molekül untereinander. Jetzt läßt sich die potentielle Energie in Abhängigkeit von diesen zwei Koordinaten beschreiben, wie es in Abb. 4.18 gezeigt ist. Man erkennt zwei Minima, das Physisorptions-Minimum<sup>3</sup> und das Chemisorptions-Minimum<sup>4</sup>. Die Trajektorie durch den Raum der potentiellen Energie bezeichnet man als **Reaktionskoordinate**.



**Abbildung 4.18:** Reaktionskoordinaten im Kontourplot mit den Koordinaten Abstand im Molekül  $h$  und Abstand  $d$  des Moleküls von der Oberfläche.

Nähert sich ein Molekül der Oberfläche, bleibt der Abstand der Atome im Molekül zunächst konstant **entrance channel**, beim Annähern an die Oberfläche, müßte sich der Abstand der Atome im Molekül vergrößern

<sup>3</sup>Abstand zur Oberfläche groß, aber Abstand der Atome im Moleküle wie im freien Molekül

<sup>4</sup>geringer Abstand zur Oberfläche aber großer Abstand der Atome untereinander, das Molekül ist dissoziiert

um für jedes der Atome das Chemisorptions-Potential zu treffen **exit channel**. Der genaue Ablauf der Reaktion hängt davon ab, wo in dem zweidimensionalen Potential-Gebirge der Sattel liegt zwischen Physisorptions- und Chemisorptions-Minimum. Liegt der Sattel im (entrance channel), so hilft eine größere kinetische Energie des Moleküls diesen Sattel zu überwinden. Liegt der Sattel im (exit channel), so hilft eine vibratorische Anregung um durch Variation des Abstandes der Atome im Molekül die Wahrscheinlichkeit für die Überwindung des Sattels zu erhöhen. Dies ist in Abb. 4.19 gezeigt.

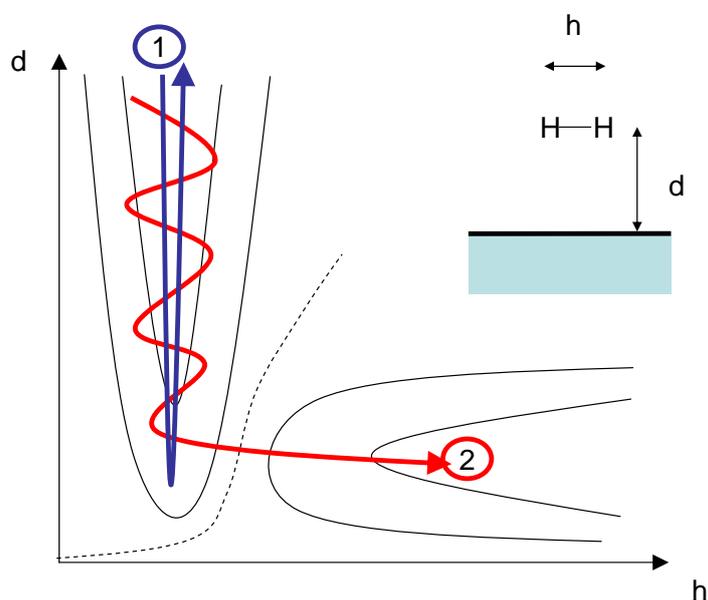


Abbildung 4.19: Vibratorisch assistierte Chemisorption.

#### 4.2.5 Oberflächen-Reaktionen

Reaktionen an Oberflächen sind maßgebliches Ziel in der Anwendung der Oberflächenphysik. Prominentestes Beispiel ist hier die Katalyse, bei der die Wechselwirkung der Reaktanden mit einer Oberfläche den Stoffumsatz katalytisch beschleunigt. Bekanntestes Beispiele ist die Ammoniaksynthese bei der Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak mit Hilfe von Eisenkatalysatoren erzeugt wird. Die katalytische Rolle der Oberfläche ist so definiert, daß sie den Ablauf der Reaktion ermöglicht, in dieser aber nicht verbraucht wird.

Bei der Katalyse ist die wesentliche Rolle der Oberfläche, dass sie zunächst durch dissoziative Chemisorption, die Molekülbindung bricht. Danach wird das neue Molekül assoziiert und kann desorbieren.

Für die Oberflächenreaktionen von zwei Reaktanden A und B zu einem neuen Produkt AB kann man zwei wesentliche Reaktionspfade unterscheiden:

### Eley-Rideal

In einer Eley-Rideal Reaktion wechselwirkt der Reaktand A direkt mit dem adsorbierten Reaktand B auf der Oberfläche und erzeugt das Produkt AB das desorbiert. Die Rate ist demnach:

$$R = kp_A\Theta_B \quad (4.53)$$

$p_A$  ist der Druck von Konstituent A und ist ein Maß für den Fluß an auftreffenden Teilchen.  $\Theta_B$  ist die Bedeckung von Teilchensorte B.  $k$  der Ratenkoeffizient. Die Ratengleichung für  $\Theta_B$  ergibt:

$$\frac{d\Theta_B}{dt} = s_B(1 - \Theta_B)p_B - k_d\Theta_B \quad (4.54)$$

hier ist die  $p_B$  der Druck von Konstituent B als ein Maß für den auftreffenden Fluß.  $s_B$  ist Haftkoeffizient von B.  $k_d$  ist die Desorptionsrate. Man erhält mit

$$\Theta_B = \frac{k_B p_B}{1 + k_B p_B} \quad (4.55)$$

mit  $k_B = \frac{s_B}{k_d}$ . Die Rate ist:

$$R = k \frac{p_A p_B k_B}{1 + k_B p_B} \quad (4.56)$$

Eine Eley-Rideal Reaktion ist durch mehrere Dinge gekennzeichnet:

- **Reaktionsprodukte sind hyperthermisch:**

Nachdem die Reaktion direkt abläuft, kommen die Reaktionsprodukte nicht ins thermische Gleichgewicht mit der Oberfläche. Dies hat zur Folge, daß die desorbierenden Teilchen hyperthermisch sind.

- **kleiner Wirkungsquerschnitt:**

Die direkte Reaktion, z.B. Abstraktion von einem Oberflächenatom durch ein einfallendes Atom, erfolgt auf einer kurzen Zeitskala. Da hierbei eine Bindung gebrochen werden muß, die ist Wahrscheinlichkeit sehr klein und der Wirkungsquerschnittes für die Reaktion gering.

- **Abhängigkeit der Reaktionsrate:**

Nachdem der Reaktand A direkt reagiert, erhält sich die Reaktionsrate 4.56 kontinuierlich mit der Bedeckung von B, bis vollständige Bedeckung erreicht wird und die Rate sättigt (siehe Abb. 4.20).

### Langmuir-Hinshelwood

Bei der Langmuir-Hinshelwood Reaktion adsorbieren beide Bestandteile A und B zunächst auf der Oberfläche und reagieren dort zu einem neuen Molekül AB. Die Rate ist:

$$R = k\Theta_A\Theta_B \quad (4.57)$$

$p_A$  ist der Druck von Konstituent A und ein Maß für den Fluß an auftreffenden Teilchen.  $\Theta_B$  ist die Bedeckung von Teilchensorte B.  $k$  der Ratenkoeffizient. Aus den Ratengleichungen für  $\Theta_B$  und  $\Theta_A$  ergibt sich:

$$\Theta_A = \frac{k_A p_A}{1 + k_A p_A + k_B p_B} \quad \text{und} \quad \Theta_B = \frac{k_B p_B}{1 + k_A p_A + k_B p_B} \quad (4.58)$$

hier ist die  $p_B/p_A$  der Druck von Konstituent B/A als ein Maß für den auftreffenden Fluß.  $k_A = \frac{s_A}{k_d}$  und  $k_B = \frac{s_B}{k_d}$ . Die Rate ist:

$$R = k \frac{k_A k_B p_A p_B}{(1 + k_A p_A + k_B p_B)^2} \quad (4.59)$$

Die Langmuir-Hinshelwood-Reaktion hat folgende Merkmale:

- **Reaktionsprodukte thermisch**

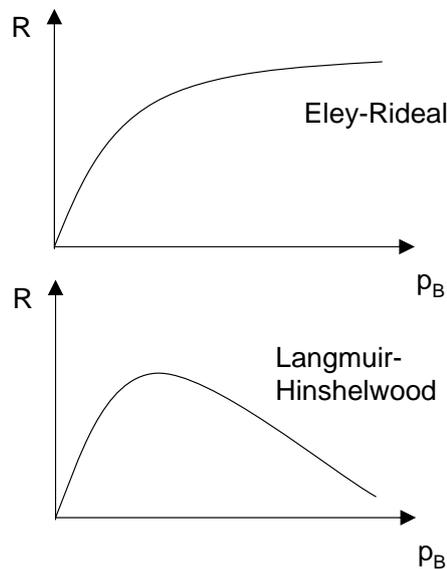
Nachdem die Reaktanden A und B im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche sind, ist die Temperatur der desorbierenden Produkte AB gleich der Substrattemperatur.

- **großer Wirkungsquerschnitt**

Die Wirkungsquerschnitte für die Langmuir-Hinshelwood Reaktion sind in der Regel groß, da die Reaktionszeiten der adsorbierten Reaktanden A und B hinreichend lang werden können.

- **Abhängigkeit der Reaktionsrate**

Die Rate für die Bildung des Produktes AB hängt von der *gleichzeitigen* Bedeckung der Oberfläche mit Reaktand A und B ab. Nur dann bekommt man ein Optimum in der Rate (siehe Abb. 4.20).



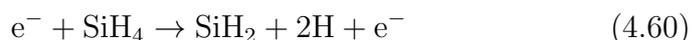
**Abbildung 4.20:** Reaktionsraten in Abhängigkeit vom Druck  $p_B$  des Konstituenten B im Falle eines Eley-Rideal (ER) bzw. Langmuir-Hinshelwood (LH) Mechanismus.

### 4.3 Beispiel: a-Si:H Deposition

Amorphes Silizium ist ein wichtiger Bestandteil der Plasmatechnik, da es das einzige Dünnschichtmaterial ist aus dem man elektronische Bauteile fertigen kann. Reines amorphes Silizium ist zunächst eine Material mit schlechten elektronischen Eigenschaften. Es zeigte sich allerdings, daß die Zumischung von Wasserstoff die Leitfähigkeit sehr stark erhöht [?]. Wasserstoff der in das amorphe Netzwerk eingebaut wird sättigt demnach Defekte in der Bandmitte. Dieses Material kann unterschiedlich hergestellt werden:

- **PECVD in Silan Plasmen**

Das bewährteste Verfahren zur Herstellung von amorphen Silizium-Filmen ist die Beschichtung aus Silanplasmen. Hierbei dominiert zunächst die Elektronenstoß-induzierte Dissoziation von Silan, gemäß:



Bei dieser Dissoziation entsteht zunächst angeregtes Silan, das relaxiert

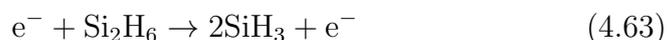
unter *abdampfen* von zwei Wasserstoffatomen. Dies ist im Unterschied zur Dissoziation von Methan, daß direkt zu  $\text{CH}_3$  führt.



Falls der Partialdruck an  $\text{SiH}_4$  hoch genug ist reagiert das sehr reaktive  $\text{SiH}_2$  mit  $\text{SiH}_4$ .



Abschließend wird Disilan schließlich in Silyl-Radikale dissoziiert.



Gemäß dieses Reaktionsschemas können zwei wichtige Reaktionspartner entstehen, die für die Schichtsynthese wichtig sind: (i)  $\text{SiH}_2$  falls der  $\text{SiH}_4$  Partialdruck gering ist (ii)  $\text{SiH}_3$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  falls der Partialdruck von  $\text{SiH}_4$  hoch ist. Im Experiment zeigte sich, daß nur bei letzterem auch Filme mit guten elektronischen Eigenschaften herstellbar sind. Demnach muß man bei der Silizium-Beschichtung darauf achten, das Plasma so betreiben daß nur ein kleiner Teil an  $\text{SiH}_4$  verbraucht bzw. umgesetzt wird. Typischerweise sind dies nur 10%.

- **Reactive Magnetron Sputtering (RMS)**

Im Gegensatz zur PECVD ist es auch möglich a-Si:H Filme in reaktiven Magnetronentladungen zu deponieren. Hierzu wird der Argonentladung Wasserstoff beigemischt. Bemerkenswert bei diesem verfahren ist der Umstand, daß trotz der direkten Deposition von Siliziumatome im Vergleich zu  $\text{SiH}_3$  wie bei der PECVD, der intensive Wasserstofffluß ausreicht um die Defekte in dem Material abzusättigen und tatsächlich einen Film mit guten elektronischen Eigenschaften zu produzieren.

- **Hot filament**

Schließlich gibt es noch die Möglichkeit a-Si:H mit der Hot-Filament Methode zu erzeugen. Hierbei dient das heiße Filament im wesentlichen der Dissoziation von Wasserstoff. Dieser reagiert via:

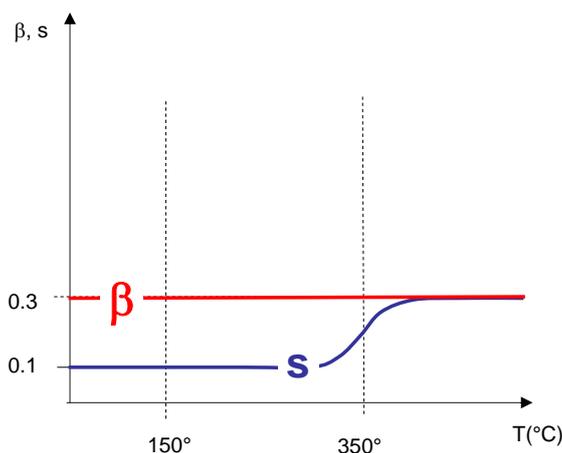


zur Bildung von Silyl-Radikalen. Der Vorteil im Vergleich zur PECVD ist die bessere Skalierbarkeit der Entladungen.

Da die Herstellung von a-Si:H Filmen im wesentlichen in Silan-Plasmen bei kleiner Verarmung durchgeführt wird, haben sich die Wachstumsmodelle im besonderen auf Szenarien zum Einbau von  $\text{SiH}_3$  in eine a-Si:H Oberfläche fokussiert.

Zunächst seien die experimentellen Beobachtungen zusammen getragen:

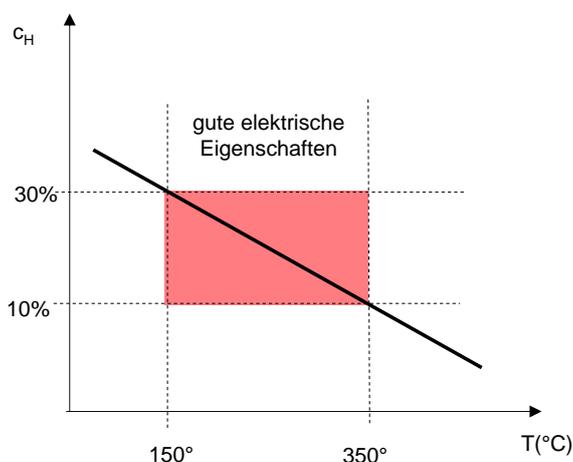
- Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta$  bleibt konstant bei 0.3: Zahlreiche Experimente zeigten, daß die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit für  $\text{SiH}_3$  constant bei 0.3 liegt. Dies ist verwunderlich, da man annehmen sollte, daß mit variabler Substrattemperatur Prozesse wie Oberflächendiffusion stark temperaturabhängig sind.
- Haftkoeffizient  $s$  konstant bei  $s = 0.1$  für Substrattemperaturen kleiner als  $350\text{ }^\circ\text{C}$ : Neben  $\beta$  ist auch  $s$  konstant über einen weiten Temperaturbereich. Erst oberhalb von  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , steigt er auf 0.3 an.



**Abbildung 4.21:** Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit und Haftkoeffizient in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur.

- Wasserstoff-Konzentration: Die Wasserstoffkonzentration in a-Si:H nimmt mit der Substrattemperatur kontinuierlich ab. Die Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche hingegen, bleibt über einen weiten Temperaturbereich hoch, nur die Zusammensetzung bezüglich der Anteil von  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  und  $\text{SiH}_3$  Oberflächengruppen ändern sich.

Vor dem Hintergrund dieser Randbedingung hat sich zunächst ein Modell etabliert, das zum einen einen hohen Haftkoeffizienten aber auch ein



**Abbildung 4.22:** Wasserstoffkonzentration in a-Si:H in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur.

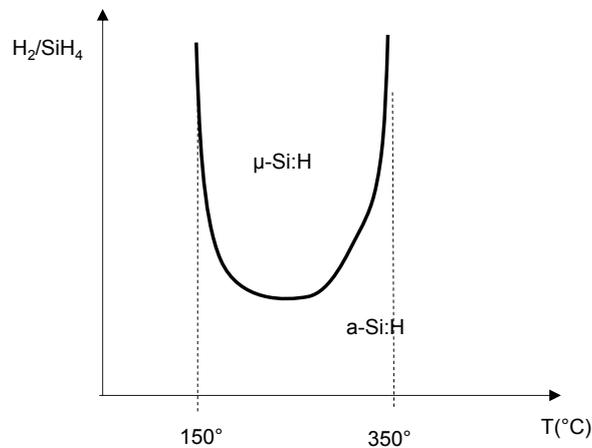
hohe Wasserstoffbedeckung in Einklang bringt. Durch das Postulat eines *hot precursor* Mechanismus kann man erreichen, daß  $\text{SiH}_3$  zunächst adsorbiert auf einer vollständig bedeckten Oberfläche und so lange diffundiert bis es eine freie Bindung als Adsorptionsplatz gefunden hat. Nachdem, die Desorption als unwahrscheinlich klassifiziert wird in diesem Modell erreicht man zusätzlich eine konstante Einbauwahrscheinlichkeit, die unabhängig von der Substrattemperatur ist.

Dieses Modell ist streng von der Forderung abhängig, daß  $\text{SiH}_3$  nur an einer freien Bindung eingebaut werden kann. In der Folge zeigt sich jedoch, daß  $\text{SiH}_3$  auch in *strained bonds* an der Oberfläche eingebaut werden kann gemäß:



Der überschüssige Anteil an Wasserstoff wird dann thermisch per Rekonstruktion der Oberfläche freigesetzt.

Neben der Deposition von amorphen Silizium-Filmen ist es auch möglich bei hoher Wasserstoffverdünnung der Plasmen mikrokristallines Silizium abzuscheiden.



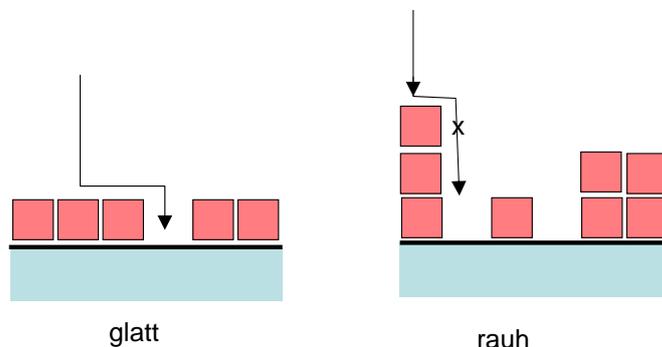
**Abbildung 4.23:** Durch  $\text{H}_2$  Verdünnung ist es möglich in Silanplasmen auch mikro-kristallines Silizium zu deponieren.

## 4.4 Oberflächenrauigkeit

Die Untersuchung von Plasma-Oberflächen Phänomenen wird in der Praxis dadurch erschwert, daß oftmals die Reaktionspartner und Oberflächen schlecht definiert sind. In der reinen Oberflächenphysik, kann man sich in der Regel auf gut charakterisierte Oberflächen beziehen und Adsorbate stützen.

Eine elegante Variante um etwas über Oberflächenprozesse zu lernen ist hingegen die Beobachtung einer Oberflächenrauigkeit und deren zeitlicher Entwicklung während des Filmwachstums. Die Idee besteht dabei, daß je nach Wachstumsvorgang die Oberfläche sehr glatt oder eben rau werden kann. Besitzt ein Wachstumsprecursor zum Beispiel eine große Oberflächen Diffusionslänge so entstehen im Grenzfall epitaktische Filme, während Wachstumsprecursoren mit sehr kurzer Oberflächen-Diffusionslänge zu sehr rauen Filmen führen, wie in Abb. 4.24 illustriert ist.

Das mathematische Rüstzeug, um diese Phänomene zu quantifizieren wird im folgenden beschrieben:



**Abbildung 4.24:** Die Rauigkeit einer Oberfläche gibt Aufschluss über den Bildungsmechanismus des dünnen Films.

### 4.4.1 Grundbegriffe

Die mittlere Schichtdicke im ein-dimensionalen<sup>5</sup> erhält man über eine Mittelung der Höhen  $h(i, t)$  über eine Strecke  $L$  gemäß:

$$\langle h(t) \rangle = \frac{1}{L} \sum_i^L h(i, t) \quad (4.66)$$

Diese Grenzfläche entsteht durch das zufällige Auftreffen von Teilchen, die zu einer Erhöhung der Schichtdicke führt. Falls der Teilchenfluss zeitlich konstant ist muß gelten:

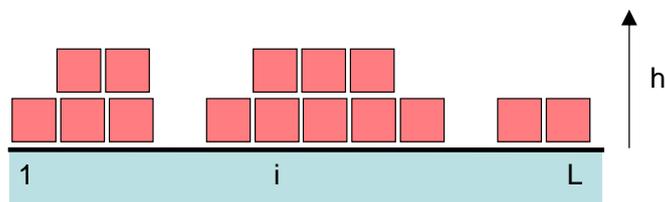
$$\langle h(t) \rangle \propto t \quad (4.67)$$

Die Rauigkeit  $w(L, t)$  wird als quadratische Abweichung vom Mittelwert definiert und man erhält:

$$w(L, t) = (\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2)^{1/2} = \left[ \frac{1}{L} \sum_i^L (h(i, t) - \langle h \rangle)^2 \right]^{1/2} \quad (4.68)$$

Diese Notation einer 1 dimensionalen Grenzfläche ist in Abb. 4.25 illustriert.

<sup>5</sup>Die Dimensionalität einer Grenzfläche (hier die Oberfläche) zwischen dem Film und der Umgebung im Dreidimensionalen ist 2. Im zweidimensionalen wird die Grenzfläche zu einer Linie und die Dimension dieser Grenze ist 1.



**Abbildung 4.25:** Notation zur Beschreibung der Oberflächenkontour.

Läßt man nun eine Schicht (im Computer-Modell) aufwachsen und beobachtet die entstehende Rauigkeit so macht man folgende Beobachtungen (siehe Abb.4.26):

- **dynamischer Wachstumsexponent  $\beta$**

Die Rauigkeit beginnt mit einem charakteristischen Exponenten zuzunehmen, dem dynamischen Wachstumsexponent  $\beta$ :

$$\boxed{w \propto t^\beta \quad L \rightarrow \infty} \quad (4.69)$$

Der genaue wert von  $\beta$  hängt von dem Wachstumsprozess ab, wie weiter unten noch gezeigt wird.

- **statischer Wachstumsexponent  $\alpha$**

Bei einer gegebenen Skala der Beobachtung  $L$ , stellt man fest, daß ab einer bestimmten Beschichtungsdauer, sich die Rauigkeit scheinbar nicht mehr ändert. Dies liegt an der Tatsache, daß z.B. Rauigkeiten mit zunehmendem Wachstum immer großskaliger werden, und die Beobachtungsgröße die Morphologie der Oberfläche ab einem bestimmten Punkt nicht mehr erfasst. Verändert man die Beobachtungsskala  $L$ , so kann man größerskalige Rauigkeiten wieder beobachten und die zeitliche Änderung der Rauigkeit wird wieder sichtbar. Demnach ist der Sättigungswert  $w_{sat}$  der Rauigkeit abhängig von der Größenskala der Beobachtung. Diese Abhängigkeit folgt einer Skalierung gemäß dem statischen Wachstumsexponenten :

$$\boxed{w_{sat} \propto L^\alpha \quad t \rightarrow \infty} \quad (4.70)$$

- **Exponent  $z$  für den Zeitpunkt  $t_x$  an dem Sättigung eintritt:**

Der Zeitpunkt  $t_x$  ab dem Sättigung eintritt, kann auch durch eine Skalierung ausgedrückt werden, die von der Längenskala der Beobachtung  $L$  abhängt:

$$\boxed{t_x \propto L^z} \tag{4.71}$$

Die Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $z$  sind nicht unabhängig voneinander. An dem Punkt an dem Sättigung eintritt, muß die dynamische (4.69) und statische Skalierung (4.70) übereinstimmen. Es muß demnach gelten:

$$w = t_x^\beta = L^\alpha \tag{4.72}$$

Mit Gleichung 4.71 ergibt sich

$$L^{z\beta} = L^\alpha \tag{4.73}$$

daraus folgt:

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \tag{4.74}$$

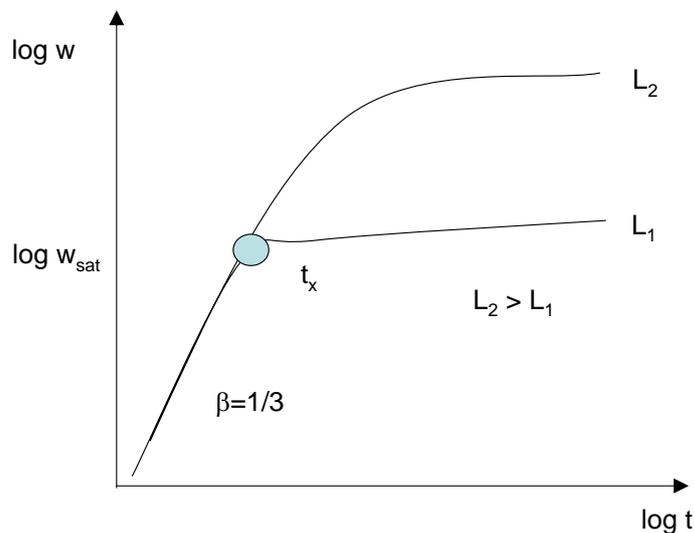
Die Skalierungsgesetze für die Rauigkeit lassen sich zusammenfassend ausdrücken als eine eindeutige Funktion:

$$w(L, t) \propto \underbrace{L^\alpha}_{Skala} \underbrace{f\left(\frac{t}{t_x}\right)}_{Zeitabhaengigkeit} \tag{4.75}$$

### 4.4.2 Wachstums-Mechanismen

Die absolute Größe der Wachstumsexponenten hängt von dem Wachstumsmechanismus dünner Filme ab. Im Experiment beobachtet man demnach die Rauigkeit über die Zeit und vergleicht die Auftragung dieser Größe mit Gl. 4.69. Alternativ dazu kann man auch einen gegebenen Film auf unterschiedlichen Größenskalen beobachten und die jeweilige Rauigkeit bestimmen. Der Vergleich mit Gl. 4.70 liefert dann Auskunft über den statischen Wachstumsexponenten.

Als mögliche Wachstumsmechanismen seien einige heraus gegriffen (siehe Abb. 4.27):



**Abbildung 4.26:** Mittlere Rauigkeit in Abhängigkeit von der Größenskala der Beobachtung  $L$  und der Wachstumszeit  $t$ .

- **Zufällige Deposition**

Bei der zufälligen Deposition, wird das auftreffende Teilchen direkt eingebaut. Nachdem der Auftreffort statistisch verteilt ist, gehorcht dieser Vorgang der Poisson-Statistik (siehe unten). Die Rauigkeit nimmt kontinuierlich zu.

- **Oberflächendiffusion**

Bei der Oberflächen-Diffusion hat das Teilchen die Möglichkeit nach der Adsorption einige Oberflächenplätze weit zu diffundieren um einen geeigneten Adsorptionsplatz zu finden. Dies führt zu glatteren Oberflächen. Prominentes Beispiel ist die Epitaxie, bei der absorbierte Teilchen nur an Stufenkanten eingebaut werden und lagenweises Filmwachstum beobachtet wird.

- **Ballistische Deposition**

Bei der ballistischen Deposition wird ein Teilchen dann eingebaut, wenn es einen nächsten Nachbarn findet. Damit entsteht ein nicht-linearer Effekt, da die Einbau-Wahrscheinlichkeit auch von benachbarten Oberflächenplätzen abhängt.

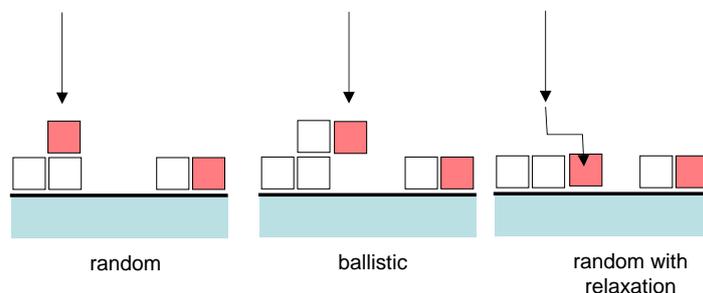


Abbildung 4.27: Unterschiedliche Varianten des Filmwachstums.

### 4.4.3 Einzelteilchen-Modellierung

Für die Modellierung der Wachstumsphänomene gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Vorgehensweisen. Beim Einzelteilchen-Ansatz entwickelt man eine mikroskopische Vorstellung des Wachstumsprozesses bestehend aus Aktivierungsbarrieren für Oberflächendiffusion etc. und berechnet dann die entstehende Rauigkeit in einem Monte-Carlo Computer Programm. Bei dem Kontinuums-Ansatz, versucht man die Physik in eine Gleichung zu kodieren und versucht nachfolgend die Skalierungseigenschaften dieser Gleichung zu bestimmen. Daraus ergeben sich dann die Wachstumsexponenten.

Im Einzelteilchenbild läßt sich die zufällige Deposition noch analytisch beschreiben. Die Wahrscheinlichkeit beim Auftreffen von insgesamt  $N$  Teilchen über einer Strecke  $L$  an einem bestimmten Ort  $i$  eine Höhe  $h_i$  zu erreichen ist durch folgende Wahrscheinlichkeit gegeben:

$$P(h, N) = \binom{N}{h} p_i^h (1 - p_i)^{N-h} \quad (4.76)$$

Die mittlere Schichtdicke ist demnach:

$$\langle h \rangle = \sum_i^N h_i P(h, N) = Np = \frac{N}{L} = t \quad (4.77)$$

Der Mittelwert des Quadrats der Höhe ist:

$$\langle h^2 \rangle = \sum_i^N h_i^2 P(h, N) = Np(1 - p) + N^2 p^2 \quad (4.78)$$

daraus ergibt sich die Rauigkeit zu:

$$w^2 = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = Np(1-p) = \frac{N}{L} \left(1 - \frac{1}{L}\right) = t \left(1 - \frac{1}{L}\right) \quad (4.79)$$

Schließlich erhält man als dynamischen Wachstumsexponenten für die zufällige Deposition  $\beta = 1/2$ . D.h. die Rauigkeit nimmt kontinuierlich zu mit einem Exponenten  $1/2$ . Man bezeichnet dies auch als *runaway roughness*:

$$w^2 \propto t \quad \text{bzw.} \quad w \propto t^{1/2} \quad (4.80)$$

### Vertiefung - Bestimmung der Skalierung über Lösung von Kontinuumsgleichungen

Im Kontinuumsansatz versucht man die Physik der Rauigkeitsentwicklung durch eine Differentialgleichung zu beschreiben. Hierbei beschreibt  $G(h, x, t)$  die Physik des Filmwachstums und  $\eta(x, t)$  beschreibt die Tatsache, daß der auftreffende Teilchenfluss  $F$  eine statistisch fluktuierende Größe ist.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = G(h, x, t) + F + \eta(x, t) \quad (4.81)$$

Die Form von  $G(h, x, t)$  kann man aus mehreren Randbedingungen ableiten. So darf die Gültigkeit der Gleichung nicht vom Vorzeichen von  $x$  und  $h$  abhängen etc. Daraus ergeben sich als führende Terme für  $G$ :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla^2 h + \nabla^4 h + (\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + \dots + \eta(x, t) \quad (4.82)$$

### Zufällige Deposition

Betrachten wir zunächst die zufällige Deposition im Kontinuumsbild. Mit  $F$  sei der mittlere Fluss an einfallenden Teilchen gegeben:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F + \eta(x, t) \quad (4.83)$$

Die statische Natur des einfallenden Flusses bedingt daß:

$$\langle \eta(x, t) \rangle = 0 \quad (4.84)$$

Der auftreffenden Teilchen-Fluss, sei durch unkorreliertes Rauschen gekennzeichnet:

$$\langle \eta(x, t)\eta(x', t') \rangle = 2D\delta^d(x - x')\delta(t - t') \quad (4.85)$$

hierbei ist  $D$  eine Konstante, die ein Maß für dieses Rauschen ist, während  $d$  die Dimension des Problems bezeichnet. Dieser Term liefert nur dann einen endlichen Wert, wenn  $x = x'$  und/oder  $t = t'$  gilt. D.h. Ereignisse, die in Ort oder Zeit voneinander entfernt sind, führen zu  $\langle \eta(x, t)\eta(x', t') \rangle = 0$  und sind deshalb unkorreliert.

Die mittlere Schichtdicke nach einer Zeit  $t$  ergibt wegen  $\langle \eta \rangle$  wieder:

$$\langle h(x, t) \rangle = \int_0^t (F + \eta) dt = Ft \quad (4.86)$$

beziehungsweise das mittlere Quadrat der Höhe:

$$\begin{aligned} \langle h^2(x, t) \rangle &= \left( \int_0^t (F + \eta) dt \right)^2 \\ &= \int_0^t F \int_0^t F + \int_0^t \int_0^t F \eta + \int_0^t \int_0^t \eta \eta \\ &= F^2 t^2 + \int_0^t 2D \\ &= F^2 t^2 + 2Dt \end{aligned} \quad (4.87)$$

Daraus berechnet sich die Rauigkeit zu:

$$w^2 = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = 2Dt \quad (4.88)$$

Man erhält wieder:

$$w = (2Dt)^{1/2} \quad (4.89)$$

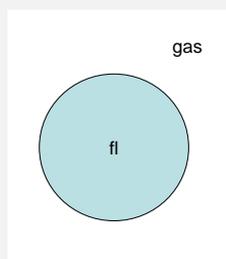
Man sieht, daß wiederum die Rauigkeit mit dem dynamischen Exponenten  $\beta = 1/2$  skaliert, genauso wie beim Einzelteilchen Ansatz.

Bei Filmwachstum durch Kondensation und Verdampfung betrachtet man eine Oberfläche, die im Gleichgewicht mit der Dampfphase ist. Der Übergang von  $N$  Teilchen von einer Phase zur anderen ist gegeben durch die Änderung im chemischen Potential  $\Delta\mu$ , sowie der Änderung der freien Energie der Oberfläche, gegeben durch die Oberflächenspannung  $\gamma$

$$\Delta\mu N = \gamma dA \quad (4.90)$$

Betrachtet man diese Situation für einen hemisphärischen Körper so erhält man als Änderung im chemischen Potential:

$$\Delta\mu = \gamma \frac{4\pi((r+dr)^2 - r^2)}{4\pi r^2 dr \frac{1}{V_{Atom}}} \quad (4.91)$$



**Abbildung 4.28:** Skizze zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht sphärischer Körper.

Dies läßt sich verkürzen zu der **Thomson-Gibbs Formel:**

$$\Delta\mu = 2\gamma \frac{V_{Atom}}{r} \quad (4.92)$$

Demnach ist die Rate der Adsorption proportional zur Änderung im chemischen Potential und umgekehrt proportional zum Krümmungsradius der Oberfläche. D.h. stärker gekrümmte Oberflächen wachsen schneller als schwächer gekrümmte. Anschaulich läßt sich dies erklären, da bei stark gekrümmten Oberflächen, eine Änderung dieser Krümmung einer starken Änderung der Oberflächenspannung entspricht. Dies wird favorisiert.

Der Faktor  $1/r$  entspricht der Krümmung einer Oberfläche. Demnach erhält man als Kontinuumsansatz:

$$\frac{\partial h}{\partial t} \propto \gamma \nabla^2 h \quad (4.93)$$

### Bestimmung der Skalierungsexponenten über die Analyse der Skalierung der Gleichungen

Für die Beschreibung der Entwicklung der Rauigkeit ist es wichtig, die Skalierungseigenschaften der Oberflächen bei einer Änderung der Beobachtungs- bzw. Beschreibungsskala zu definieren. Man unterscheidet selbst-ähnlich und selbst affine Oberflächen:

- **selbst-ähnlich**

Bei selbst-ähnlichen Oberflächen, bleiben die Gleichungen zur Beschreibung der Physik erhalten, wenn man die Größen Ort  $x$ , Höhe  $h$  und Zeit  $t$  wie folgt skaliert.

$$\begin{aligned} x &\rightarrow bx \\ h &\rightarrow bh \\ t &\rightarrow bt \end{aligned}$$

- **selbst-affin**

Bei selbst-affinen Oberflächen hingegen, bleiben die Gleichungen zur Beschreibung der Physik nur erhalten, wenn man die einzelnen Dimensionen des Problems unterschiedlich skaliert. Eine Vergrößerung der Längenskala um den Faktor  $b$  transformiert sich in eine Skalierung der Größen Höhe  $h$  und Zeit  $t$  gemäß:

$$\begin{aligned}x &\rightarrow bx \\h &\rightarrow b^\alpha h \\t &\rightarrow b^z t\end{aligned}$$

Die Eigenschaft der Skalierung der Größen wollen wir jetzt nutzen um die Exponenten zu bestimmen. Dabei werden die Größen  $\alpha$  und  $\beta$  so gewählt, dass die Lösungen *unabhängig* von  $b$  werden. Dies wollen wir an einem einfachen Beispiel illustrieren. Zur Ableitung der Skalierungseigenschaften betrachtet man im Folgenden die Transformation der Gleichung

$$\boxed{\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma \nabla^2 h + \eta(x, t)} \quad (4.94)$$

Wir ersetzen für eine selbst-affine Oberfläche nach folgender Vorschrift die Größen  $x, h$  und  $t$ :

$$\begin{aligned}x &\rightarrow bx \\h &\rightarrow b^\alpha h \\t &\rightarrow b^z t\end{aligned}$$

und gelangen zur transformierten Gleichung:

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \gamma b^{\alpha-2} \nabla^2 h + b^{-\frac{1}{2}(d+z)} \eta \quad (4.95)$$

Hierbei wurde  $\eta$  wie folgt berechnet:

$$\langle \eta(bx, b^z t) \eta(bx', b^z t') \rangle = 2D \delta^d(bx - bx') \delta^2(b^z t - b^z t') = b^{-(d-z)} \langle \eta \eta' \rangle \quad (4.96)$$

hier wurde ausgenutzt daß  $\delta^d(bx) = b^{-d} \delta^d(x)$ . Damit erhält man schließlich:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma b^{(\alpha-2)-(\alpha-z)} \nabla^2 h + b^{-\frac{1}{2}(d+z)-(\alpha-z)} \eta \quad (4.97)$$

Diese Gleichung muß unabhängig von der absoluten Größe von  $b$  sein, da die Gleichung ja die Physik des Mechanismus beschreibt und nicht von der Skala der Betrachtung abhängen soll. Demnach muß gelten:

$$\begin{aligned}(\alpha - z) - (\alpha - 2) &= 0 \\-\frac{1}{2}(d + z) - (\alpha - z) &= 0\end{aligned}$$

Daraus folgt, daß:

$$\alpha = \frac{2-d}{2} \quad (4.98)$$

$$\beta = \frac{2-d}{4} \quad (4.99)$$

### Oberflächendiffusion

Beim Filmwachstum durch Oberflächendiffusion bekommt man eine Kontinuums-Gleichung gemäß:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + F + \eta(x, t) \quad (4.100)$$

Der Exponent  $\nabla^4$  läßt sich wie folgt motivieren. Bei der Oberflächendiffusion findet ein Materialtransport entlang der Oberfläche statt. Dieser Teilchenfluß wird getrieben durch einen Unterschied im chemischen Potential. So diffundieren adsorbierte Atome von einem Bereich mit hohem chemischen Potential in einen Bereich mit niedrigem, entsprechend:

$$j = -\frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (4.101)$$

Die Änderung der Höhe an einem Ort  $x$  durch diese Oberflächendiffusion ist durch die Kontinuitätsgleichung gegeben mit:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0 \quad (4.102)$$

Nachdem das chemische Potential wie  $\nabla^2 h \propto \mu$  skaliert, bekommt man insgesamt:

$$\frac{\partial h}{\partial t} \propto \nabla^4 h \quad (4.103)$$

Um die Skalierungseigenschaften dieser Gleichung bei selbst-affinen Oberflächen abzuleiten, muß man allerdings auch die Skalierungseigenschaften der Vorfaktoren berücksichtigen<sup>a</sup>. Als Ergebnis erhält man:

$$\alpha = \frac{4-d}{2} \quad (4.104)$$

$$\beta = \frac{4-d}{8} \quad (4.105)$$

### nichtlineare Effekte

Der einfachste Fall eines nicht-linearen Effektes ist die ballistische Deposition. Hierbei ist die Umgebung des Auftreffortes bestimmend für die Deposition wie in Abb. 4.27 illustriert.

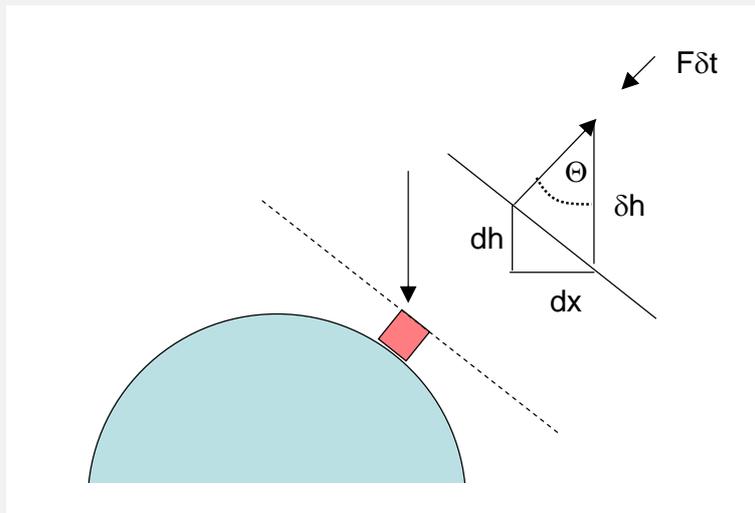
Die Abhängigkeiten in der Kontinuums-gleichung lassen sich an Hand Abb. 4.29 veranschaulichen. Die Änderung der Höhe  $h$  an einem Ort  $x$  durch einen auftreffenden Fluss  $F$  ist gegeben durch:

$$\delta h^2 = (F\delta t)^2 + (F\delta t \tan \Theta)^2 \quad (4.106)$$

$$\delta h^2 = (F\delta t)^2 + (F\delta t \nabla h)^2 \quad (4.107)$$

$$\delta h = F\delta t (1 + (\nabla h)^2)^{1/2} \quad (4.108)$$

für  $\nabla h \ll 1$  erhält man damit:



**Abbildung 4.29:** Nichtlineare Effekte beim Schichtwachstum.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F \frac{1}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x, t) \quad (4.109)$$

Dies bezeichnet man als **KPZ Gleichung**. Im eindimensionalen ist eine analytische Lösung für die Skalierungs-Exponenten bekannt:

$$\alpha = \frac{1}{2} \quad (4.110)$$

$$\beta = \frac{1}{3} \quad (4.111)$$

<sup>a</sup>Dies wird durch die Renormierungs-Gruppen Theorie geleistet

Zusammenfassend haben die einzelnen Wachstumsmechanismen unterschiedliche Skalierungseigenschaften, die in Tabelle 4.1 für den Fall der zweidimensionalen Grenzfläche zusammengefasst sind.

	statisch $\alpha$	dynamisch $\beta$
Zufällige Deposition	sättigt nicht	$\frac{1}{2}$
Verdampfung Kondensation	0	0
Ballistische Deposition	0.38	0.24
Oberflächen-Diffusion	1	$\frac{1}{4}$

**Tabelle 4.1:** Skalierungs-Exponenten für eine 2-dim Oberfläche in Abhängigkeit vom Wachstumsmechanismus

#### 4.4.4 Messmethoden

Als Messmethoden der Skalierungsexponenten gibt es zwei Ansätze. Der dynamische Skalierungsexponent  $\beta$  läßt sich in-situ über optische Methoden, z.B. Ellipsometrie bestimmen, oder ex-situ über Rasterkraftmikroskopie, die an Filmen mit unterschiedlicher Schichtdicke durchgeführt wird.

Der statische Skalierungsexponent  $\alpha$ , läßt sich mit dem AFM bestimmen, bei dem unterschiedliche Scanbereiche gewählt werden.

### Literaturverzeichnis

# Kapitel 5

## Ionen-Festkörper Wechselwirkung

Die Ionen-Festkörper Wechselwirkung kann man für den Fall plasma-typischer Energien und Ionen durch eine Trennung in einen nuklearen und einen elektronischen Anteil separieren. Die Wechselwirkung durch Stöße mit den Targetatomen beschreibt den nuklearen Stoßprozeß, der zu einem Impuls und Energieübertrag führt. Die Wechselwirkung mit den Elektronen im Festkörper wird erst bei hohen Teilchengeschwindigkeiten wichtig und ist in der Regel nur mit einem Energieverlust verbunden.

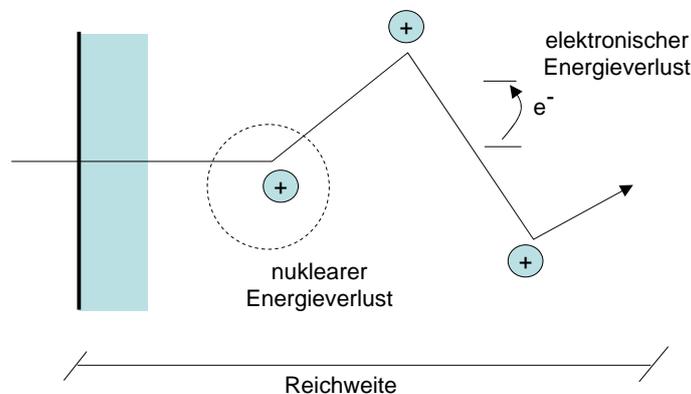
Die Wechselwirkung von Ionen mit den Festkörperatomen kann als Folge von Einzelstößen oder als kollektiver Effekt betrachtet werden [?]:

- **lineare Kaskade**

Betrachten man die Wechselwirkung als Folge unabhängiger Einzelstöße spricht man von einer linearen Kaskade. Die Wahrscheinlichkeit für einen Dreikörper-Stoß bei den betrachteten Energien kommt nicht zum Tragen. Diese Art der Beschreibung bezeichnet man als Theorie der **linearen Kaskade**, bzw. als BCA (binary collision approximation).

- **heat spike**

Bei einem Stoßprozeß, bei dem lokal viel Energie deponiert wird, kann die kollektive Bewegung der Atome im Target wichtig werden. Dies kann man als lokale Aufheizung betrachten und man spricht deshalb von einem **heat spike**. Dies wird allerdings erst wichtig bei großen oder hoch-geladenen Ionen und soll im weiteren nicht betrachtet werden.



**Abbildung 5.1:** Bei der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung unterscheidet man kleine Impulsverluste durch elektronische Anregung, und große Impulsverluste bei Streuung an den Targetatomen.

## 5.1 Neutralisation

Nähert sich ein Ion der Oberfläche, findet in der Regel schon weit vor der Oberfläche Neutralisation statt. Für die weitere Betrachtung ist es unerheblich, ob das Projektil als Ion oder nicht gewertet wird, da bei den Stoßprozessen, die Abschirmung durch die Festkörper-Elektronen entscheidend ist.

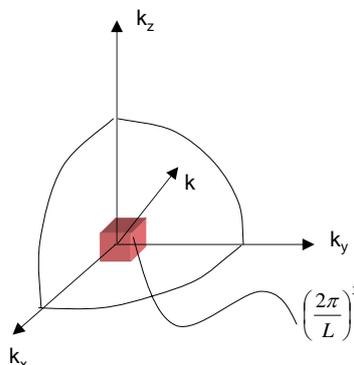
## 5.2 Wechselwirkungspotentiale

Das Potential der Targetatome ist charakterisiert durch ihre Abschirmung durch das umgebende Elektronengas, ähnlich zur Debye-Abschirmung in Plasmen. Beschreibt man die Elektronen in einem Festkörper der Länge  $L$  als ebene Wellen mit einer Energie  $\epsilon$  und einem Wellenvektor  $\vec{k}$  so ergibt sich:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (5.1)$$

Die Zahl  $N$  der Elektronen am Ort  $\vec{x}$  berechnet sich aus dem Abzählen in der Kugel mit Radius  $|\vec{k}|$  im Phasenraum bei Temperatur  $T = 0$  sich damit zu (siehe Abb. 5.2):

$$\underbrace{2}_{\text{Spins}} \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} k^3 \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = N(\vec{x}) \quad (5.2)$$



**Abbildung 5.2:** Phasenraum für elektronische Zustände in einem Festkörper.

Hierbei berücksichtigt man, daß wegen dem Pauli-Verbot jede Welle ein Volumen von  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$  im Phasenraum einnimmt und wir nur in einem Oktanten zählen (Faktor 1/8) da wir stehende Wellen betrachten. Die Verbindung zwischen Energie  $\epsilon$  und Elektronendichte  $n = \frac{N}{L^3}$  wird demnach:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2}{L^3} N \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (5.3)$$

Die Zustandsdichte ist gegeben als:

$$g(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (5.4)$$

Die lokale Variation der kinetischen Energie der Elektronen ist ein Abbild der potentiellen Energie. Nach dem die Gesamtenergie konstant bleibt, erhöht sich die kinetischen Energie  $\epsilon$  in Gebieten in denen die potentielle Energie  $V$  negativ ist. Mit der Ersetzung  $\epsilon = -V$  ergibt:

$$n = \frac{(2m)^{2/3}}{3\pi^2 \hbar^3} (-V)^{3/2} \quad (5.5)$$

Mittels der Poisson-Gleichung ist die potentielle Energie  $V$  und das Potential  $\Phi$  für Elektronen wie  $\Phi = -eV$  verknüpft.

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{e}{\epsilon_0} (n_+ - n_-) \quad (5.6)$$

Bezogen auf die Dichte  $n_+$  der immobilen positiven Ionen bekommen wir durch eine lokale Änderung der Elektronendichte  $n_-$  dann

$$\nabla^2 \Phi = \frac{e}{\epsilon_0} n_- \quad (5.7)$$

bzw. als Ausdruck für die potentielle Energie  $V$ :

$$-\nabla^2 V \propto n \quad (5.8)$$

bzw. als DGL:

$$\nabla^2 V \propto -(-V)^{3/2} \quad (5.9)$$

und einem Ansatz gemäß:

$$V = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \chi \quad (5.10)$$

Setzen wir dies in die radial symmetrische DGL ein, so bekommen wir zunächst:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) \propto -(-V)^{3/2} \quad (5.11)$$

Aus den Gl. 5.5, 5.10 und 5.10 die Abschirmung des Coloumb-Potentials in der Umgebung eines Targetatoms, die sog. **Thomas-Fermi-Gleichung**:

$$\boxed{x^{1/2} \frac{d^2 \chi}{dx^2} = \chi^{3/2}} \quad (5.12)$$

mit der Abkürzung

$$r = a_{TF} x \quad a_{TF} = 0.885 \frac{a_0}{Z^{1/3}} \quad (5.13)$$

für den Fall, daß die beiden Streupartner unterschiedliche Kernladungszahl haben verwendet man:

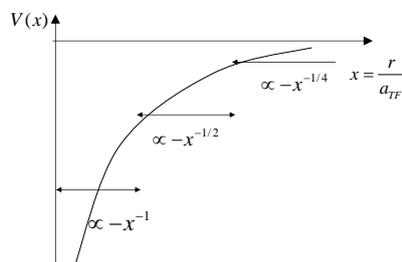
$$a_{TF} = 0.885 \frac{a_0}{Z_{eff}^{1/3}} \quad Z_{eff} = \left( Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^2 \quad (5.14)$$

Die exakte Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung ist aufwendig. Insbesondere eignet sie sich nicht zur numerischen Berechnung von Trajektorien von Projektilen als Abfolge von Streuprozessen an abgeschirmten Potentialen. Um für die Lösung des Streuintegrals, wie es unten beschrieben wird, einfachere Potentiale zu haben, werden unterschiedliche Näherungen benutzt:

- **Potenzgesetz**

Die Abschirmfunktion  $\chi(x)$  läßt sich als Potenzgesetz schreiben mit einem ganzzahligen Exponenten  $s$ . Diese Art von Lösung hat allerdings nur in einem begrenzten Bereich von Abständen Projektil-Targetatom ihre Gültigkeit. Die Lösungen müssen deshalb aneinander gesetzt werden, wie in Abb. 5.3 illustriert.

$$\chi(x) = \frac{k}{s} \left( \frac{a_{TF}}{r} \right)^{s-1} = \frac{k}{s} \left( \frac{1}{x} \right)^{s-1} \quad (5.15)$$



**Abbildung 5.3:** Abschirmfunktion nach der Thomas-Fermi-Gleichung.

mit  $s$  einer ganzen Zahl und  $k$  einer Konstanten.

- **Universelles Gesetz**

Eine allgemeinere Form der Abschirmfunktion wurde von Ziegler, Bier-sack, Littmark (ZBL) entwickelt, die einer empirischen Näherung für die Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung entspricht. Als Abschirmfunktion verwendet man einen Ansatz:

$$\chi(x) = a_0 e^{-b_0 x} + \dots + a_3 e^{-b_3 x} \quad (5.16)$$

mit 8 Koeffizienten  $a$  und  $b$ . Der Abstand  $x$  ist:

$$x = \frac{r}{a_U} \quad (5.17)$$

mit

$$a_U = 0.8854 a_0 \frac{1}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} \quad (5.18)$$

Die genaue Form der ZBL Abschirmung lautet:

$$\chi(x) = 0.1818e^{-3.2x} + 0.5099e^{-0.9423x} + 0.2802e^{-0.4028x} + 0.02817e^{-0.2016x} \quad (5.19)$$

## Wiederholung Physik der Streuung

### Kinematik

Bislang wurde die Art des Streuprozesses nicht spezifiziert. Bei der Lösung des Streuproblems ist es das Ziel die Abhängigkeit zwischen dem Stoßparameter  $b$  und dem Streuwinkel  $\Theta$  zu bestimmen. Hierzu geht man praktischerweise vom **Schwerpunktssystem** aus. Die Schwerpunktschwindigkeit ist:

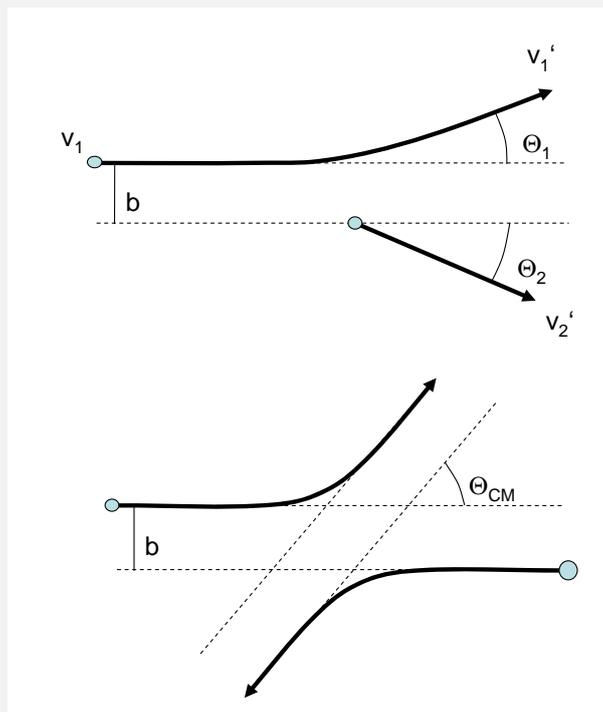


Abbildung 5.4: Laborsystem - Schwerpunktsystem

$$v_{cm} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \quad (5.20)$$

die reduzierte Masse  $m_{cm}$  ist:

$$m_{cm} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.21)$$

die Relativgeschwindigkeit:

$$v_r = v_1 - v_2 \quad (5.22)$$

die Streuwinkel  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  im Laborsystem sind mit dem Streuwinkel im Schwerpunktsystem  $\Theta_{cm}$  gemäß Abb. 5.4 ist:

$$\tan \Theta_1 = \frac{m_2 \sin \Theta_{cm}}{m_1 + m_2 \cos \Theta_{cm}} \quad (5.23)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{2}(\pi - \Theta_{cm}) \quad (5.24)$$

Der Energieverlust ergibt sich aus der Lösung der Energie- und Impulserhaltung für einen gegebenen Streuwinkel. Dies wird als **kinematischer Faktor**  $\gamma$  bezeichnet.

$$\frac{\Delta E}{E} = \gamma = \frac{2m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} (1 - \cos \Theta_{cm}) \quad (5.25)$$

Der kinematische Faktor wird maximal bei einem zentralen Stoß. Man erhält:

$$\gamma = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (5.26)$$

Nach der Einführung dieser neuen Größen für das Schwerpunktsystem gilt es die Energieerhaltung zu lösen auf der Trajektorie:

$$\frac{1}{2} m_{cm} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\Theta}_{cm}^2) + \Phi(r) = \frac{1}{2} m_{cm} v_R^2 \quad (5.27)$$

sowie die Drehimpulserhaltung:

$$m_{cm} v_0 b = m_{cm} r^2 \dot{\Theta}_{cm} \quad (5.28)$$

Die Gleichungen 5.27 und 5.28 können ineinander eingesetzt werden unter Verwendung des Zusammenhangs:

$$\frac{d\Theta}{dr} = \frac{d\Theta}{dt} \frac{1}{\frac{dr}{dt}} \quad (5.29)$$

Man erhält schließlich das sogenannte **Stoßintegral**:

$$\Theta_{cm} = \pi - 2b \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{1}{r^2 \left[ 1 - \frac{\Phi(r)}{\frac{1}{2} m_{cm} v_R^2} - \left( \frac{b}{r} \right)^2 \right]^{1/2}} dr \quad (5.30)$$

Hier werden die Streupotentiale  $V(r)$  entsprechend der Art der Wechselwirkung eingesetzt und das Integral gelöst. Daraus entsteht die Abhängigkeit  $\Theta(b)$  mit der anschließend der differentielle Wirkungsquerschnitt bestimmt wird.

## Wirkungsquerschnitt

Um den Wirkungsquerschnitt für einen Stoß zu beschreiben sei zunächst der differentielle Wirkungsquerschnitt eingeführt als der Anteil am Wirkungsquerschnitt der zur Streuung in ein bestimmtes Raumwinkelement  $d\Omega$  führt:

$$\Gamma 2\pi b db = \Gamma \frac{d\sigma}{d\Omega} \underbrace{2\pi R \sin \Theta}_{\text{Radius Ring}} \underbrace{R d\Theta}_{\text{Raumwinkel } d\Omega} \underbrace{\frac{1}{R^2}}_{\text{Korrektur Abstand}} \quad (5.31)$$

Teilchenerhaltung erfordert, dass der Fluß durch einen Ring der Breite  $db$  und Radius  $b$ , identisch ist mit dem Fluß durch einen Ring mit Öffnungswinkel  $d\Theta$  auf der Oberfläche einer Kugel mit Radius  $R$ . Aufgelöst ergibt sich.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin \Theta} \frac{db}{d\Omega} \quad (5.32)$$

d.h. für die Bestimmung des differentiellen Wirkungsquerschnittes benötigen wir eine Beziehung zwischen dem sog. **Stoßparameter**  $b$  und dem Winkel unter dem das Teilchen gestreut wird.

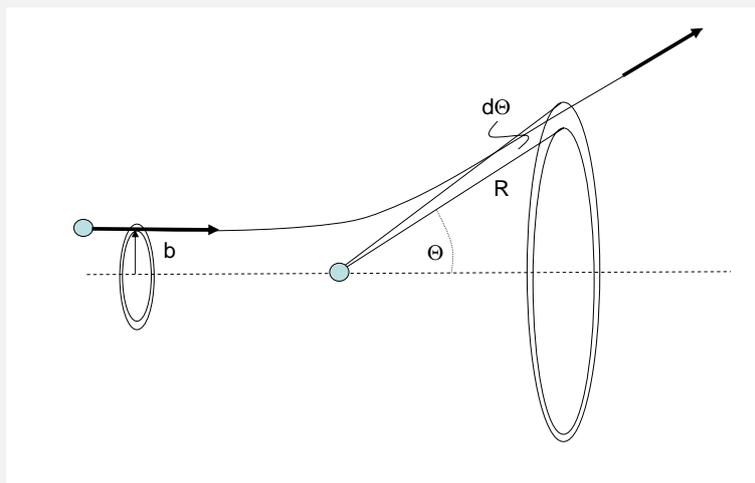


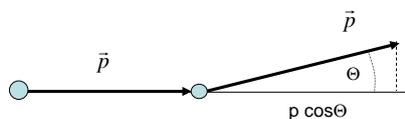
Abbildung 5.5: differentieller Wirkungsquerschnitt

Den totalen Wirkungsquerschnitt erhält man schließlich durch Integration über den ganzen Raumwinkel:

$$\sigma_{sc} = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \Theta d\Theta \quad (5.33)$$

Für den Transport ist allerdings nicht der Verlust des Teilchens interessant bzw. die Wahrscheinlichkeit ob ein Streuprozeß stattgefunden hat, sondern inwieweit dieser Streuprozeß den Impuls reduziert hat. Der entsprechende Wirkungsquerschnitt für Impulsübertrag muß korrigiert werden um den Faktor:

$$dp = p - p \cos \Theta \quad (5.34)$$



**Abbildung 5.6:** Wirkungsquerschnitt für Impulsverlust

$$\frac{dp}{p} = 1 - \cos \Theta \quad (5.35)$$

damit ergibt sich:

$$\sigma_m = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \Theta) \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \Theta d\Theta \quad (5.36)$$

d.h. wird das Teilchen kaum abgelenkt d.h.  $\Theta \sim 0$  wird  $\cos \Theta$  zu null und der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_m$  verschwindet.

## 5.3 Energieverlust

Der Energieverlust eines Ions auf seiner Trajektorie im Festkörper wird durch zwei Größen charakterisiert:

- **Stopping Power**

Die sog. Stopping Power bezeichnet den Energieverlust eines Projektils pro Weglänge in einem Festkörper:

$$B = \frac{dE}{dx} [\text{eVm}^{-1}] \quad (5.37)$$

- **Stopping Wirkungsquerschnitt**

Bezieht man diese Stopping Power auf die Teilchendichte  $n$  so läßt sich der Stopping Wirkungsquerschnitt angeben:

$$\sigma = \frac{1}{n} \frac{dE}{dx} [\text{eVm}^2] \quad (5.38)$$

### 5.3.1 nuklearer Energieverlust

Der nukleare Energieverlust bezeichnet, wie eingangs erwähnt, den Energie und Impulsverlust bei einer Streuung an den Targetatomen, Die Wahrscheinlichkeit für Streuung eines Teilchens mit Energie  $E$  auf einer Wegstrecke  $dx$  ist gegeben als:

$$p(E) = n\sigma(E)dx \quad (5.39)$$

Der Anteil der Stöße bei denen eine Energie  $T$  auf das Targetatom übertragen wird ist:

$$\frac{dp(E)}{dT}dT = n dx \frac{d\sigma(E)}{dT}dT \quad (5.40)$$

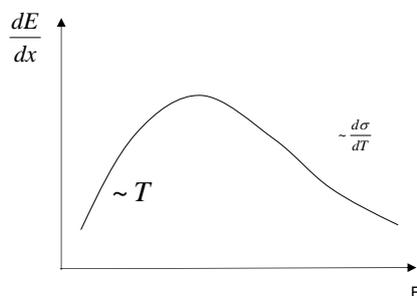
Jetzt muß noch über alle möglichen Energieverluste  $T$  integriert werden und man erhält den mittlere Energieverlust  $\langle dE \rangle$  auf einer Wegstrecke  $dx$  mit:

$$\langle dE \rangle = \int_T T \frac{dp(E)}{dT}dT = n \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT}dT dx \quad (5.41)$$

Demnach wird die Stopping Power zu:

$$\left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle = n \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT}dT \quad (5.42)$$

Bei kleine Energien steigt der Energieverlust an, da  $T$  linear zunimmt. Bei hohen Energien wird der Wirkungsquerschnitt für Streuung klein und der Energieverlust nimmt wieder ab (siehe Abb. 5.7).



**Abbildung 5.7:** Verlauf der Stopping Power beim Nuklearen Energieverlust.

### 5.3.2 elektronischer Energieverlust

Beim elektronischen Energieverlust ist die Anregung der Elektronen durch das Projektil maßgeblich. Die Art der Näherung wird bestimmt durch die Geschwindigkeit  $v$  des Projektils:

- $v \gg$  und  $\Theta \simeq 0$

Bei hohen Teilchenenergien ist die Ablenkung gering und der Energieverlust wird nach der **Bethe-Bloch-Formel** berechnet. Zunächst ist der Impulsverlust durch die Bewegung im Feld der Coloumbkraft gegeben als:

$$\Delta p = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{F} dt \quad (5.43)$$

Nachdem der Impulsverlust klein ist, kann man die Geschwindigkeit  $v$  des Projektils als nahezu konstant annehmen und nähern zu:

$$\Delta p = \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{F} dx \quad (5.44)$$

Der geringe Impulsverlust bedeutet zudem, daß sich die Richtung des Projektils kaum ändert und somit eine Änderung in  $b$  nicht vorliegt, d.h. die Integration in  $dt$  kann direkt in die Integration in  $db$  umgesetzt werden. Die Kraft im Coulomb-Potential ist gegeben als:

$$\vec{F} = -\frac{d\Phi(r)}{db} \quad (5.45)$$

Bei einem Elektron als Stoßpartner ist die Richtungsänderung des Projektils gering und  $b$  bleibt konstant auf der Trajektorie (siehe Abb. 5.8). Das ergibt:

$$\Delta p = -\frac{1}{v} \frac{d}{db} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi((x^2 + b^2)^{1/2}) dx \quad (5.46)$$

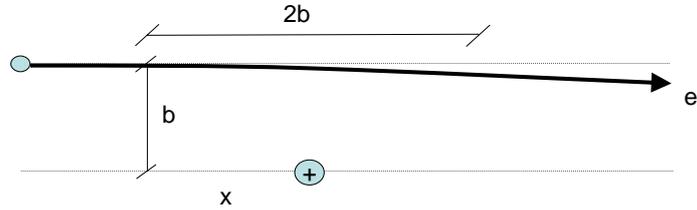
bzw.

$$\Delta p = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{v 4\pi \epsilon_0 b} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{b^2}{(x^2 + b^2)^{3/2}} dx}_{\approx 2} \quad (5.47)$$

und schließlich:

$$\Delta p = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 v b} \quad (5.48)$$

mit  $Z_2 = 1$



**Abbildung 5.8:** Beim elektronischen Energieverlust findet keine Ablenkung des Projektils statt, da der Stoßpartner das Elektron im Festkörper ist.

$$T = \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{2Z_1^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 v^2 b^2 m} \quad (5.49)$$

Die Stopping Power erhält man aus einer Mittelung über alle möglichen Energieverluste, wie in Gl. 5.42 erläutert:

$$\left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle = n_e \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT dx = n_e \int_{b_{min}}^{b_{max}} T 2\pi b db \quad (5.50)$$

bzw.

$$-\left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 n_e}{(4\pi\epsilon_0^2) m_e v^2} \ln \frac{b_{max}}{b_{min}} \quad (5.51)$$

Jetzt benötigt man noch die Integrationsgrenzen, gegeben als minimale bzw. maximale Stoßparameter. Die maximal übertragene Energie entspricht dem zentralen Stoß auf ein Elektron gegeben als:

$$T_{max} = 4\frac{1}{2} m_e v^2 = 2m_e v^2 \quad (5.52)$$

mit Gl. 5.49 ergibt sich:

$$b_{min} = \frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v^2} \quad (5.53)$$

Die minimale übertragene Energie entspricht dem Ionisierungspotential was aufgebracht werden muß, um ein Elektron des Targetatoms überhaupt anregen zu können.

$$T_{min} = \langle \text{Anregungsenergie} \rangle = I \quad (5.54)$$

bzw.

$$b_{max} = \frac{2Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2m_e v^2 I}} \quad (5.55)$$

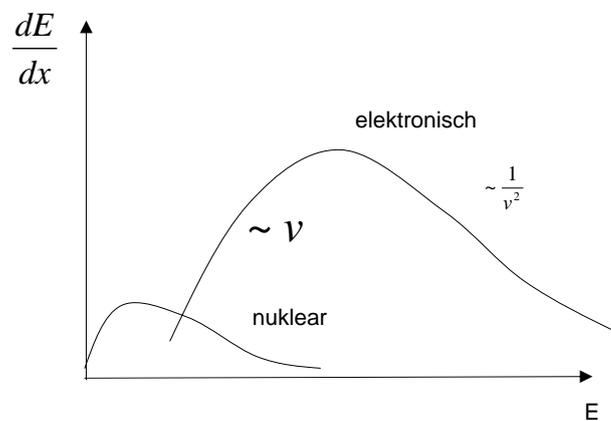
Zudem kann der maximale Stoss-Parameter nicht größer sein als der halbe Abstand zwischen den Festkörperatomen.

$$-\langle \frac{dE}{dx} \rangle = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 n_e}{(4\pi\epsilon_0)^2 m_e v^2} \ln \frac{2m_e v^2}{I} \quad (5.56)$$

- $v \simeq v_F$  und  $\Theta \ll$

Bei kleinen Energien, wird der Energieübertrag dadurch begrenzt, daß nicht mehr alle Elektronen an der Streuung teilnehmen können, da sie im Fermi-See gebunden sind.

$$\Delta E = m_e v_F \Delta v \quad (5.57)$$



**Abbildung 5.9:** Verlauf der Stopping Power für den elektronischen Energieverlust.

## 5.4 Zerstäubung

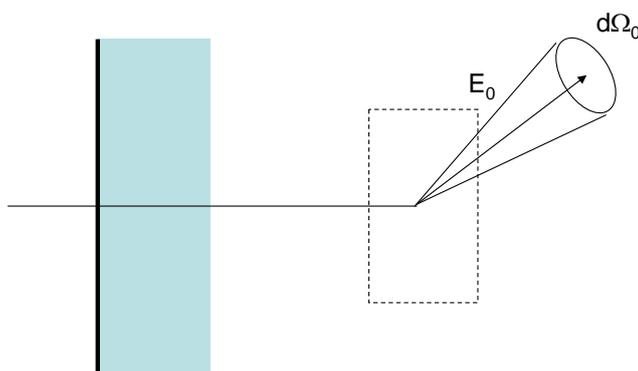
Bei der Zerstäubung eines Festkörpers betrachtet man den Fall, daß in einer Stoskaskade Oberflächenatome angestoßen werden, die unter Umständen den Festkörper verlassen können. Dies wird durch eine Zerstäubungsausbeute  $Y$  ausgedrückt:

$$Y = \frac{N_{zerstaebt}}{N_{einfallend}} \quad (5.58)$$

mit  $N_{zerstaebt}$  der Zahl der herausgelösten Atome und  $N_{einfallend}$  der Zahl der einfallenden energetischen Ionen. Diese Zerstäubungsausbeute ist im allgemeinen eine Funktion der Energie der einfallenden Ionen und des betrachteten Materials. Die Zerstäubung produziert wiederum Teilchen, die mit einer charakteristischen Energie- und Winkelverteilung die Oberfläche verlassen. Dies soll im folgenden diskutiert werden.

Betrachten wir den Zerstäubungsprozeß, bei dem ein Ion in den Festkörper eindringt und dort durch nuklearen Energieverlust die Festkörperatome anstößt. Die Zahl  $N$  der angestoßenen Festkörperatome (= **Recoils**) mit einer Energie größer als  $E_0$  ist bei gegebener Gesamtenergie des Projektils  $E$ , gegeben als:

$$N(E, E_0) \sim \Gamma \frac{E}{E_0} \quad (5.59)$$



**Abbildung 5.10:** In der Stoskaskade werden Sekundärteilchen der Energie  $E_0$  in einem Raumwinkel  $d\Omega_0$  erzeugt.

$\Gamma$  ist eine Funktion des Wechselwirkungspotentials für die spezifische Kombination aus Projektil und Target. Dies ist eine lineare Abschätzung

bei der man annimmt, daß die Energie  $E$  zu gleichen Teilen auf Recoils der Energie  $E_0$  aufteilt (ein 1000 eV Ion kann wegen der Energieerhaltung nur 5 recoils der Energie 200 eV erzeugen, etc.). Die Zahl der Recoils  $n(E, E_0)$  innerhalb des Energie-Intervalls  $dE_0$  ist gegeben als:

$$n(E, E_0) = \frac{dN(E, E_0)}{dE_0} \sim \Gamma \frac{E}{E_0^2} = F(E, E_0) \quad (5.60)$$

Die gesamte Zahl  $G(E, E_0)$  an Teilchen die pro Zeiteinheit bewegt werden und sich im Energieintervall  $dE_0$  befinden ist gegeben aus dem Fluß der einfallenden Projektile  $\Phi$  mal der Zahl der dadurch erzeugten recoils  $n(E, E_0)$  und der Zeiteinheit  $dt_0$ .

$$G(E, E_0)dE_0 = \Phi n(E, E_0)dt_0 \quad (5.61)$$

$dt_0$  wird formal ersetzt durch:

$$dt_0 = \frac{dE_0}{\left| \frac{dE_0}{dt} \right|} = \frac{dE_0}{v_0 \left| \frac{dE_0}{dx} \right|} \quad (5.62)$$

Somit ergibt sich:

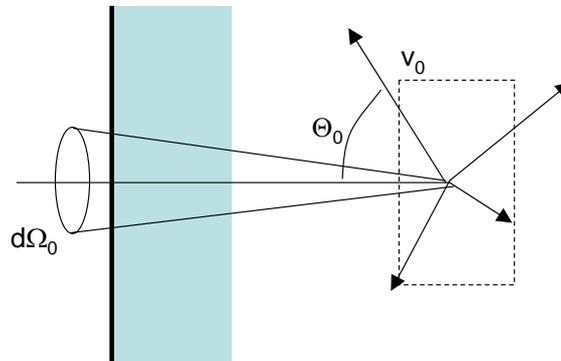
$$G(E, E_0)dE_0 = \Phi \Gamma_m \frac{E}{E_0^2} \frac{dE_0}{v_0 \left| \frac{dE_0}{dx} \right|} \quad (5.63)$$

Dies sind die herausgelösten Teilchen *innerhalb* des Festkörpers. Jetzt benötigen wir allerdings nur die Recoils, die sich in Richtung Oberfläche bewegen, da nur diese die Möglichkeit haben den Festkörper zu verlassen. Der Fluß an Teilchen  $J$  ist gegeben durch das Produkt von Recoils  $G(E, E_0)$  mal Geschwindigkeit  $v_0$ . Zudem muß dieser Fluß in Richtung der Oberfläche projiziert werden durch Multiplikation mit  $\cos \Theta$ , wie in Abb. 5.11 illustriert. Damit bekommt man schließlich:

$$J(E, E_0)dE_0d\Omega = G(E, E_0)dE_0d\Omega v_0 \cos \Theta = \Phi \Gamma_m \frac{E}{E_0^2} \frac{dE_0}{v_0 \left| \frac{dE_0}{dx} \right|} v_0 \cos \Theta d\Omega \quad (5.64)$$

Beim Durchtritt der Recoils durch die Oberfläche des Festkörpers muß noch die Barriere entsprechend der Oberflächenbindungsenergie  $E_{SB}$  überwunden werden. Dies läßt sich im Rahmen einer elastischen Streuung beschreiben.

Aus der Impulserhaltung für die Geschwindigkeitskomponente parallel zur Oberfläche, die unverändert bleibt, ergibt sich folgende Bedingung:

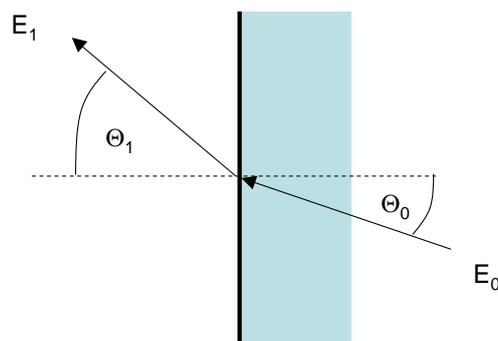


**Abbildung 5.11:** Der auswärts gerichtete Fluss an Sekundärteilchen erhält man durch Projektion auf eine Richtung.

$$v_0 \sin \Theta_0 = v_1 \sin \Theta_1 \quad (5.65)$$

bzw.

$$E_1 \sin^2 \Theta_1 = E_0 \sin^2 \Theta_0 \quad (5.66)$$



**Abbildung 5.12:** Barrierenmodell der Zerstäubung.

Die Energieerhaltung ergibt:

$$E_1 = E_0 - E_{SB} \quad (5.67)$$

Aus der Ableitung der Impulserhaltung nach dem Raumwinkel kann man ableiten:

$$E_1 2 \sin \Theta_1 \cos \Theta_1 d\Theta_1 d\Phi_1 = E_0 \sin \Theta_0 \cos \Theta_0 d\Theta_2 d\Phi_2 \quad (5.68)$$

mit dem Raumwinkel  $d\Omega = 2\pi \sin \Theta d\Theta d\Phi$  ergibt sich somit die Beziehung:

$$E_1 \cos \Theta_1 d\Omega_1 = E_0 \cos \Theta_0 d\Omega_0 \quad (5.69)$$

Demnach kann man den Fluß an gerichteten Teilchen  $J$  umrechnen in eine Ausbeute  $Y = J/\Phi$  als:

$$dY = \Gamma_m \frac{E}{E_0^2} \frac{dE_1}{\left|\frac{dE_0}{dx}\right|} \frac{E_1}{E_0} \cos \Theta_1 d\Omega_1 \quad (5.70)$$

ersetzt man jetzt noch  $E_0$  durch  $E_1 + E_{SB}$  so bekommt man

$$dY = \Gamma_m E \frac{dE_1}{\left|\frac{dE_0}{dx}\right|} \frac{E_1}{(E_1 + E_{SB})^3} \cos \Theta_1 d\Omega_1 \quad (5.71)$$

Die differentielle Zerstäubungsausbeute ist damit [?]:

$$\boxed{\frac{dY}{dE_1 d\Omega_1} = \Gamma_m \frac{E}{\left|\frac{dE_0}{dx}\right|} \frac{E_1}{(E_1 + E_{SB})^3} \cos \Theta_1} \quad (5.72)$$

Dies bezeichnet man als **Thompson-Verteilung**. Diese Abhängigkeit in der Zerstäubungsausbeute zeichnet sich durch mehrere Besonderheiten aus:

- **Energieverteilung**  $E_1$

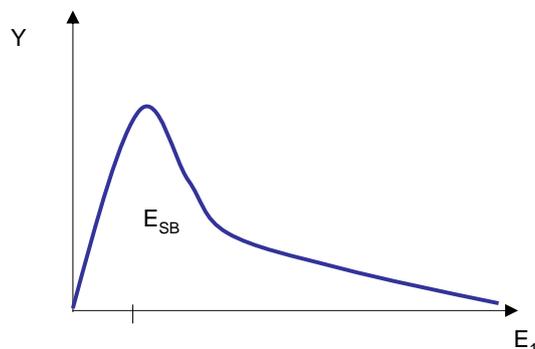
Betrachtet man das Maximum der Energieverteilung der zerstäubten, so stellt man fest daß dieses nicht von der Energie der einfallenden Ionen  $E$  abhängt. D.h durch die Messung des Maximums kann man die Oberflächenbindungsenergie  $E_{SB}$  bestimmen.

- **Winkelverteilung**  $\Theta_1$

Die Emission der Teilchen folgt in erster Näherung einer Cosinusverteilung. D.h. die Zerstäubung verhält sich wie eine emittierende Fläche. Dies kann man erklären mit dem Umstand, daß man die Erzeugung der Teilchen im Volumen als isotrope Erzeugung von Recoils annimmt.

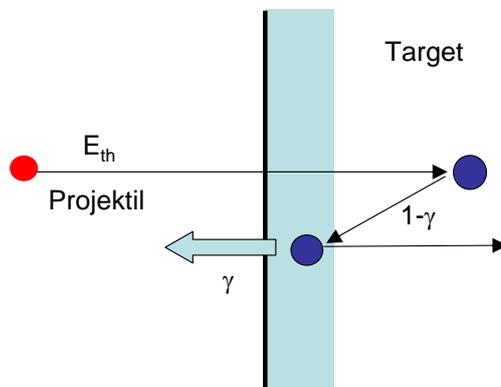
- **Energieabhängigkeit**  $E$

Die Zerstäubungsausbeute steigt linear mit der Energie der Ionen  $E$  an. Diese einfache Aussage muß an zwei Punkten korrigiert werden. Zum einen sinkt die Zerstäubungsausbeute bei sehr hohen Energien wieder



**Abbildung 5.13:** Energieverteilung der zerstäubten Teilchen.

ab, da die Ionen tief in das Material eindringen und die Recoils erst in großer Tiefe erzeugen, von wo sie kaum noch die Oberfläche erreichen können. Zum anderen ist die Zerstäubung ein Schwellwertprozeß, da die Kinematik der Stoßpartner eine Mindestenergie der Ionen vorgibt, oberhalb derer erst Zerstäubung auftreten kann.



**Abbildung 5.14:** Zerstäubung als Schwellwertprozeß.

Diese Schwellenenergie läßt sich anschaulich ableiten. Betrachten wir dazu ein Ion der Energie  $E$ , das auf die Oberfläche fällt. Dieses Ion muß in einem ersten Stoß zunächst seine Richtung ändern. Dabei überträgt ein Prozentsatz  $\gamma$  an Energie, den kinematischen Faktor, auf das Targetatom. D.h. das rückgestreute Ion hat nur noch einer Energie von  $E(1 - \gamma)$ . Diese zurück gestreute Ion muß jetzt seine Energie an ein

Oberflächenatom übertragen. Der Prozentsatz ist diesmal direkt der kinematische Faktor  $\gamma$ . Dieser Energieübertrag muß mindestens die Oberflächenbindungsenergie  $E_{SB}$  übertragen, damit Zerstäubung statt findet, bzw.:

$$E(1 - \gamma)\gamma > E_{SB} \quad (5.73)$$

Das ergibt somit einen Schwellwert  $E_{SB}$  für die Zerstäubung von:

$$E_{th} > \frac{E_{SB}}{(1 - \gamma)\gamma} \quad (5.74)$$

Diese Gleichung gilt nur für Projektile die leichter als das Target sind, da im ersten Schritt Rückstreuung stattfinden musste. Bei schwereren Projektilen ist der erste Schritt komplizierter, da nur durch eine Vielfachstreuung, das Projektil schließlich seinen Impuls umkehren kann (Impulsumkehr). Die Schwellenergien liegen typischerweise im Bereich 10 eV bis mehreren hundert eV, je nach Projektil/Target Kombination.

- **Winkel der einfallenden Ions  $\alpha$**

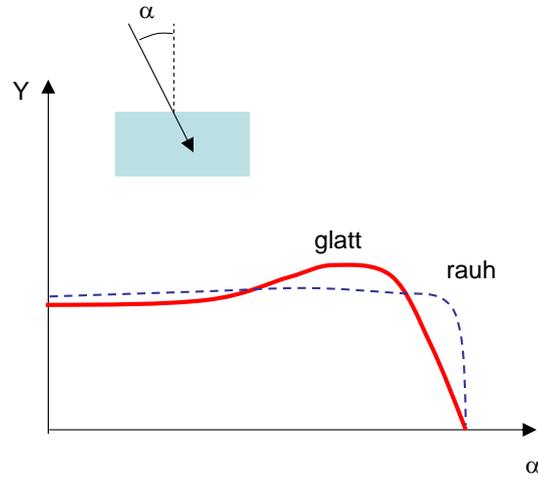
Die Zerstäubung des Targets hängt zudem vom Winkel des einfallenden Ions ab. Hier bekommt man zwei Beiträge. Zum einen erhöht sich die Zerstäubungsausbeute mit flacherem Einfallswinkel, da die Kaskade der Recoils näher zur Festkörperoberfläche gelangt. D.h. mehr Teilchen haben die Gelegenheit die Oberfläche zu erreichen. Bei sehr flachen Winkeln wird allerdings, die Zahl der Targetatome innerhalb derer das Projektil abgebremst wird sehr klein. Und die Zerstäubungsausbeute wird zu Null bei  $\alpha = 90^\circ$ .

- **rauhe Oberflächen**

Bei rauen Oberflächen verschwindet die Winkelabhängigkeit nahezu, da der Einfallswinkel  $\alpha$ , wie auch der Emissionswinkel  $\Theta_1$  nicht mehr eindeutig definiert sind.

### 5.4.1 Faustformeln für die Zerstäubung

Prinzipiell gilt die Empfehlung die Zerstäubungsausbeute mit den betreffenden Computer-Codes (z.B. *TRIM.SP*?) zu berechnen. Als Näherungsformel hat sich die sog. Bohdansky-Formel etabliert, die wie folgt aufgebaut ist. Die Zerstäubungsausbeute in Abhängigkeit von der Energie der Ionen bei senkrechtem Einfall auf die Oberfläche ist:



**Abbildung 5.15:** Winkelabhängigkeit der Zerstäubung mit  $\alpha$  dem Winkel des einfallenden Ions zur Oberflächennormalen.

$$Y(E_{ion}, \alpha = 0) = Q s_n(\epsilon) \left( 1 - \left( \frac{E_{th}}{E_0} \right)^{2/3} \right) \left( 1 - \frac{E_{th}}{E_0} \right) \quad (5.75)$$

Der Absolute Wert wird durch den anzupassenden Parameter  $Q$  bestimmt. Die Energieabhängigkeit kann direkt aus dem Massenverhältnis von Projektil und Target abgeleitet werden. Die einzelnen Parameter sind die reduzierte Ionenenergie  $\epsilon$ :

$$\epsilon = \frac{E_{ion}}{E_{TF}} \quad (5.76)$$

mit der Thomas-Fermi Energie  $E_{TF}$ :

$$E_{TF} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a_L} \frac{M_1 + M_2}{M_2} \quad (5.77)$$

mit der Längenskala  $a_L$

$$a_L = \left( \frac{9\pi^2}{128} \right)^{1/3} a_B \left( Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{-1/2} = 0.4685 \left( Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{-1/2} [\text{\AA}] \quad (5.78)$$

und dem Parameter für das nukleare Stopping  $s_n$

$$s_n(\epsilon) = \frac{3.441\sqrt{\epsilon} \ln(\epsilon + 2.718)}{1 + 6.355\sqrt{\epsilon} + \epsilon(6.882\sqrt{\epsilon} - 1.708)} \quad (5.79)$$

Die Schwellenenergie  $E_{th}$  bei gegebener Oberflächenbindungsenergie  $E_{SB}$  hängt schließlich davon ab ob das Projektil leichter oder schwerer als das Target ist:

$$E_{th} = \begin{cases} \frac{E_{SB}}{\gamma(1-\gamma)} & M_1 < 0.2M_2 \\ 8E_{SB} \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{0.4} & M_1 > 0.2M_2 \end{cases} \quad (5.80)$$

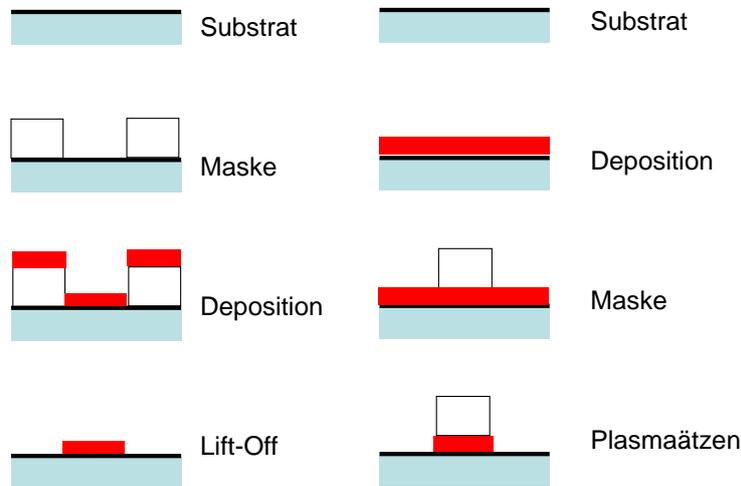
## 5.5 Chemische Zerstäubung

### 5.5.1 Grundlagen

Das Ätzen mittels Plasmen ist eine wesentliche Anwendung in der Halbleiterindustrie. Für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen ist es notwendig lateral Strukturen auf einem Silizium-Wafer zu erzeugen. Teilweise ist es zudem nötig auch Gräben oder Löcher mit hohem Aspektverhältnis, d.h. großer Tiefe im Vergleich zum Durchmesser, zu erzeugen. Für die Herstellung von Strukturen gibt es eine *additive* bzw. *subtraktive* Methode, wie in Abb. 5.16 illustriert: (i) bei der additiven Methode wird zunächst eine Maske auf dem Siliziumwafer aufgebracht. Diese Maske besteht aus einem Polymer, das belichtet werden kann (Lithographie). Das belichtete Polymer kann anschließend mittels eines Ätzprozesses entfernt werden. Auf diese strukturierte Oberfläche wird ein Film deponiert. Anschließend löst man die Maske ab, die dabei die abgedeckten Stellen des Siliziumwafers frei legt (lift off); (ii) bei der subtraktiven Methode wird zuerst der Film deponiert und danach die Maske aufgebracht. In einem Ätzschritt wird jetzt der Film entfernt, der nicht von der Maske abgedeckt war.

Diese beschriebene Strukturierung kann für laterale Strukturen mit naßchemischen Verfahren realisiert werden. Um jedoch Löcher oder Gräben mit hohem Aspektverhältnis zu erzeugen, benötigt man eine hohe Anisotropie des Ätzprozesses. Dies gelingt nur durch Plasma-Ätzen (wird auch als Trockenätzen bezeichnet). Bei dem herkömmlich naßchemischen Ätzen erfolgt der Materialabtrag isotrop, was das Übertragen einer Maske auf ein Siliziumsubstrat limitiert.

Die Strukturierung von Nanometer großen Strukturen in der Halbleiterindustrie ist zentraler Bestandteil der Technologie und findet für viele Bauteile auf der  $\mu\text{m}$  Skala wie z.B. MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems)



**Abbildung 5.16:** Typischer Prozeßablauf beim Ätzen von Strukturen in der Halbleitertechnik.

Anwendung: prominentes Beispiel sind die Mikrospiegel, wie sie in Projektionsgeräten zum Einsatz kommen. Aber auch Mikropumpen und Sensoren.

Die Kombination aus Material und reaktive Plasma ist für einige typische Beispiel in Tabelle ?? zusammen gestellt.

An ein Plasmaverfahren werden im wesentlich die Anforderung gestellt anisotrop zu sein und selektiv, d.h. daß ein Material wie  $\text{SiO}_2$  sehr viel stärker geätzt wird im Vergleich zu Si. Plasmaverfahren haben den Vorteil, daß zudem die Maskenherstellung damit auch die minimale Strukturgröße definiert, daß der Einsatz von Chemikalien gering ist. Der Nachteil im Vergleich zu naßchemischen Prozessen ist allerdings die Notwendigkeit einer Vakuumanordnung.

Beim Ätzen von Silizium oder Siliziumoxid werden generell fluorhaltige Plasmen eingesetzt. In dem Plasma wird Fluor dissoziiert und reagiert mit Silizium zur Bildung von  $\text{SiF}_4$ . Die Selektivität und die Anisotropie des Ätzprozesses kann man besser steuern, wenn man nicht reines Fluor verwendet  $\text{F}_2$  sondern Fluor-Kohlenstoffe  $\text{C}_x\text{F}_y$ . Zudem ist es möglich bis zu 20 %  $\text{O}_2$  zur Bildung von stabilen flüchtigen Verbindungen wie  $\text{COF}_2$  etc. Zudem steigt die Ätzrate da  $\text{O}_2 + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{F}$ .

Eine Besonderheit beim Ätzen in fluorhaltigen Plasmen ist die deutliche Abhängigkeit der Ätzrate von der Dotierung. n dotiertes Silizium wird wesentlich schneller geätzt als p-dotiertes. Dieser Effekte wird zunächst dadurch

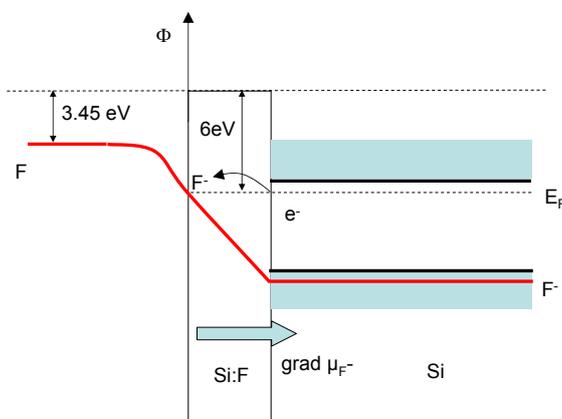
Material	Ätzplasma	Ätzprodukt
Al	$\text{BCl}_3 + \text{Ar, He}$	$\text{AlCl}_3, \text{Al}_2\text{Cl}_6$
	$\text{CCl}_4$	$\text{AlCl}_3, \text{Al}_2\text{Cl}_6$
	$\text{Cl}_2$	$\text{AlCl}_3, \text{Al}_2\text{Cl}_6$
	$\text{SiCl}_4$	$\text{AlCl}_3, \text{Al}_2\text{Cl}_6$
	$\text{CHCl}_3$	$\text{AlCl}_3, \text{Al}_2\text{Cl}_6$
Si	$\text{CF}_4 + \text{O}_2$	$\text{SiF}_4$
	$\text{SF}_6 + \text{O}_2$	$\text{SiF}_4$
	$\text{XeF}_2$	$\text{SiF}_4$
	$\text{F}_2$	$\text{SiF}_4$
	$\text{Cl}_2$	$\text{SiF}_4$
$\text{SiO}_2$	$\text{CF}_4$	$\text{SiF}_4 + \text{CO}_2$
	$\text{C}_2\text{F}_6$	$\text{SiF}_4 + \text{CO}_2$
	$\text{C}_3\text{F}_8$	$\text{SiF}_4 + \text{CO}_2$
W	$\text{CF}_4, \text{SF}_6$	$\text{WF}_6$
Ta	$\text{NF}_3, \text{F}_2$	$\text{WF}_6$
Nb	$\text{NF}_3, \text{F}_2$	$\text{WF}_6$
Mo	$\text{NF}_3, \text{F}_2$	$\text{WF}_6$

**Tabelle 5.1:** Ausgewählte Beispiele für gebräuchliche Ätzplasmen

initiiert indem adsorbierte Fluoratome durch ihre starke Elektronegativität die hohe Elektronendichte in n-dotiertem Silizium leicht polarisieren kann. Es erfolgt ein Ladungstransfer und die Bildung eines  $\text{F}^-$ -Ions an der Oberfläche. Durch die Bildladung, die in dem leitfähigen Silizium entsteht, wird das  $\text{F}^-$ -Ions tiefer in das Material hineingezogen (siehe Abb. 5.17).

### 5.5.2 Anisotropes Ätzen

Die Anisotropie wird beim Plasmaätzen dadurch gewährleistet, daß die Reaktionsrate auf einer gegebenen Oberfläche nur dann hoch ist, wenn Reaktivteilchen und Ionen gleichzeitig auftreffen, wie in Abb. 5.18 illustriert. In diesem berühmten Experiment wurde eine Siliziumoberfläche mit selektiven Teilchenstrahlen aus energetischen Argon Ionen und thermischen Fluoratommen geätzt: (i) Treffen nur Fluoratome auf, so findet eine geringe chemische Ätzung statt. An der Oberfläche bildet sich ein Si:F-Polymer, das eine passivierende Wirkung hat; (ii) Fügt man das Ionenbombardement hinzu, so wird das Si:F Polymer effizient zerstäubt und die Erosionsrate erhöht sich dramatisch. Der Fluß an Fluoratommen ist immer noch wesentlich, da die flüchtigen Verbindung  $\text{SiF}_4$  gebildet werden muß; (iii) ohne die Zugabe von



**Abbildung 5.17:** Dotierungsabhängigkeit des Ätzens von Silizium.

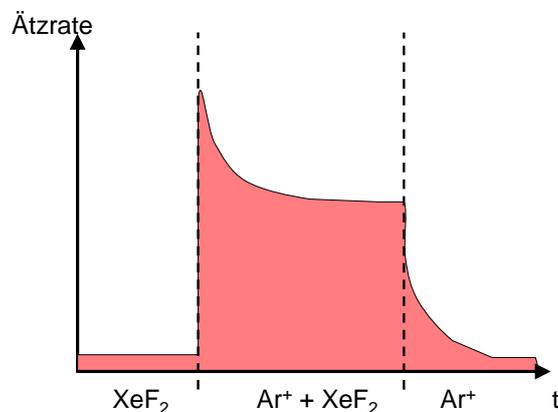
Fluoratomen hat man nur die physikalische Zerstäubung. Diese ist nicht sehr effizient im betrachteten Energiebereich. D.h. man erkennt, daß nur dann die Erosionsrate hoch ist, wenn Ionen und reaktive Atome *gleichzeitig* auf die Oberfläche treffen.

Man erkennt, daß für das Erosionsverhalten die Bildung der Si:F Oberflächenschicht wesentlich ist. Je nach dem Verhältnis aus Fluß an F Atomen auf die Oberfläche und dem eingestellten Ionenbombardement, beobachtet man das Aufwachsen dieses Fluor-Polymers oder die effiziente Erosion des Substrates, wie in Abb. 5.19 illustriert.

Da die Ionen durch die Randschicht eine Vorzugsrichtung haben, gewährleisten sie nicht nur eine effiziente Erosionsrate sondern auch die Anisotropie des Ätzprozesses. Für die Herstellung integrierter Schaltkreise ist es notwendig enge laterale Strukturen zu erzeugen. Die einzelnen Speicherzellen werden vertikal angeordnet anstatt planar. Dadurch wird es notwendig Gräben mit hohem Aspektverhältnis fertigen zu können. Die Anisotropie des Plasmaätzens kann genau dies leisten. Herkömmliche naßchemische Ätzverfahren mit einer isotropen Ätzrichtung sind ungeeignet.

Betrachtet man einen Graben, so treffen die Ionen und die neutralen Atome nur auf dem Boden dieses Grabens gleichzeitig auf. An den Seitenwänden ist das Ionenbombardement stark reduziert. Dort bildet sich ein stabiles Si:F Polymer und reduziert signifikant die Erosion der Seitenwände.

Diese Seitenwandpassivierung hängt empfindlich von der Wahl der Prozessparameter ab. Betrachtet man zum Beispiel das Ätzen von Aluminium in Chlorplasmen, so ist die Ätzwirkung in reinem Chlor noch recht isotrop. Erst



**Abbildung 5.18:** Synergismus beim Ätzen von Silizium in  $\text{XeF}_2$  und Argon-Ionen.

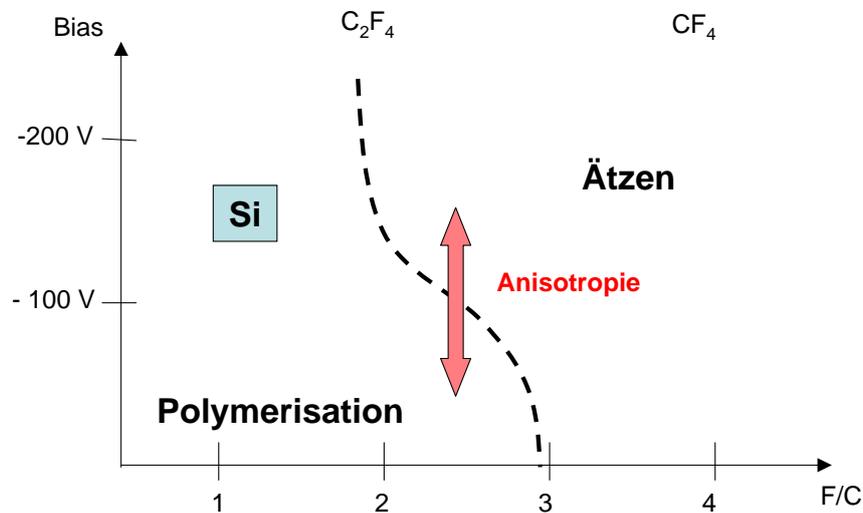
bei der Verwendung von  $\text{CCl}_4$  bildet sich auf den Seitenwänden eine stabiles Al:C:Cl Polymer. Nur am Boden des Grabens erhält man dann wieder die preferentielle Ätzwirkung.

Die Bildung der Oberflächen-Polymere ist ein selbst limitierender Prozeß. Dies liegt im wesentlichen an der effizienten Impulsumkehr der einfallenden Ionen. Die auftreffenden Ionen können wegen dem ungünstigen Massenverhältnis zu den Fluoratomen ihren Impuls nicht umkehren. Dies geschieht sehr viel effizienter an Siliziumatomen. D.h. ein z.B. ein Argonion dringt in das Si:F Polymer ein und wird erst an der Grenzfläche Si:F reflektiert. Die Umkehr des Impulses erhöht dann die Zerstäubungswirkung und stellt somit eine selbst-limitierung der Si:F Schichtdicke dar.

### 5.5.3 Selektivität

Das Plasma-Ätzen kann zusätzlich noch selektiv wirken, in dem Sinne daß Si geätzt wird, während  $\text{SiO}_2$  nicht angegriffen wird. Dies ist insbesondere wichtig, da bei unterschiedlichen Strukturgrößen ein gleichmäßiger Fluß an Reaktivteilchen auf alle Oberflächen nicht gewährleistet werden kann. Demnach ist es wichtig, daß in Strukturen die z.B schon von  $\text{SiO}_2$  befreit sind, keine weiter Ätzung des Si auftritt, damit währenddessen andere Strukturen auf dem Wafer vollständig strukturiert werden können.

Je nach Substratmaterial, erhält man unterschiedliche Grafiken gemäß Abb. 5.18. Durch die geschickte Wahl des Arbeitspunktes kann man errei-



**Abbildung 5.19:** Anisotropes Ätzen durch das Gleichgewicht aus Erosion und Polymerisation.

chen, daß entweder nur SiO<sub>2</sub> oder nur Si geätzt wird.

#### 5.5.4 Grenzen des Plasmaätzens

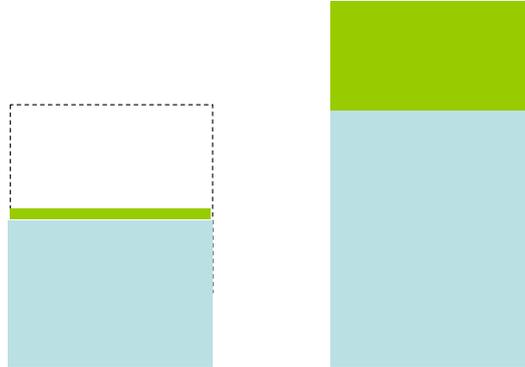
Beim Ätzen von Mikrostrukturen gilt es allerdings folgende Sachverhalte zu beachten:

- **Loading**

Optimiert man einen Ätzprozeß für einen gegebenen Reaktor mit einem einzigen Silizium-Wafer, so ergeben sich große Unterschiede, wenn man denselben Prozeß auf einen Reaktor mit mehreren Wafern übertragen möchte. Da jetzt die exponierte Siliziumoberfläche der Wafer um ein Vielfaches größer ist, wird mehr Reaktivgas verbraucht. Dementsprechend reduziert sich die Ätzrate pro Wafer. Dies bezeichnet man als Loading.

- **Damaging**

Hochenergetischen Ionen, die während des Ätzens auftreffen führen zu Gitterfehlstellen und reduzieren damit die Leitfähigkeit in den Materialien. Dies wird durch einen thermischen Ausheilsschritt kompensiert.



**Abbildung 5.20:** Bildung einer Polymerschicht an der Oberfläche.

Das Problem der Schädigung ist besonders wesentlich für den Bereich des Gates in einem Feldeffekttransistor, wo in einem kleinen Volumen der Stromtransport ungestört ablaufen muß.

- **Microtrenching**

Die Auftreffenden Ionen haben beim Plasmaätzen einen kleinen aber endlichen Öffnungswinkel. Ionen, die auf die Seitenwände treffen, werden unter kleinem Winkel gestreut. Damit erhöht sich lokal der Fluß auf die Ecken in dem Graben: eine inhomogene Ätzrate entsteht, wie in Abb. 5.23 veranschaulicht.

- **Notching**

Bei dem Ätzen von Strukturen in Isolatoren kann eine Aufladung entstehen, da die Elektronen aus einem größeren Raumwinkel auftreffen im Vergleich zu den Ionen. Damit lädt sich das obere Ende eines Grabens negativ und der Boden positiv auf. Die dadurch entstehenden Felder lenken die einfallenden Ionen ab, was zu einer Flußüberhöhung an den Seitenwänden am Boden des Grabens führt, wie in Abb. 5.24 veranschaulicht ist.

- **Etch Lag**

Beim Plasmaätzen ist ein ausreichender Fluß an Ionen und an neutralen Reaktivteilchen notwendig. Nachdem die Reaktivteilchen aus allen Raumrichtungen auf die Oberfläche treffen, ist der Fluß innerhalb eines

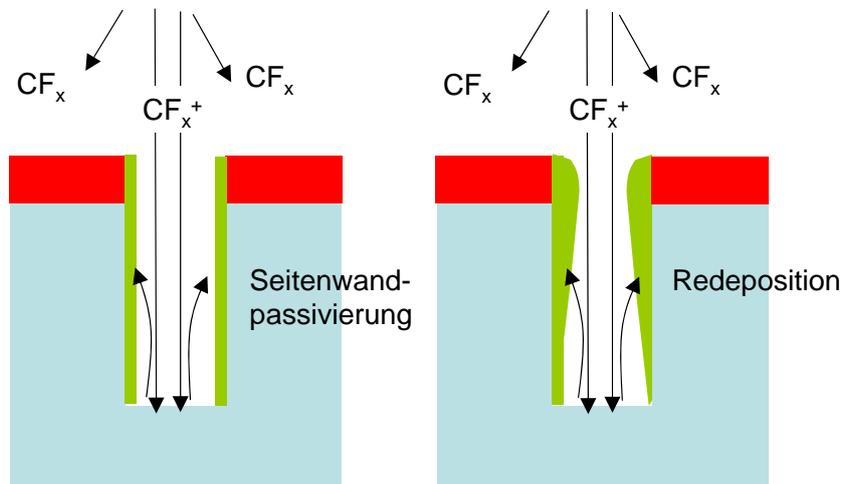


Abbildung 5.21: Seitenwandpassivierung.

schmalen Grabens wesentlich kleiner als innerhalb eines breiten Grabens. Damit wird ein breiter Graben sehr viel schneller geätzt als ein schmaler. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Tiefen der Strukturen nach einer vorgegebenen Prozeßdauer. Dies kann nur kompensiert werden, durch ein Überätzen. Dies erfordert allerdings, daß der Ätzschritt in den breiten Gräben durch eine Grenzfläche in dem Material gestoppt wird. Dies ist in Abb. 5.25 veranschaulicht.

- **Staubbildung in Plasmen**

In vielen Prozessen der Halbleitertechnik werden reaktive Precursoren verwendet. Bei ungünstigen Prozessparametern bilden sich allerdings negative Ionen in dem Plasma, die in dem einschließenden Plasmapotential gefangen bleiben. Diese negativen Ionen durchlaufen Ionen-Molekül-Reaktionen und es bilden sich schließlich makroskopische Staubpartikel. Fallen diese Staubpartikel auf die Waferoberfläche, so können sie dort die entsprechenden Strukturen zerstören.

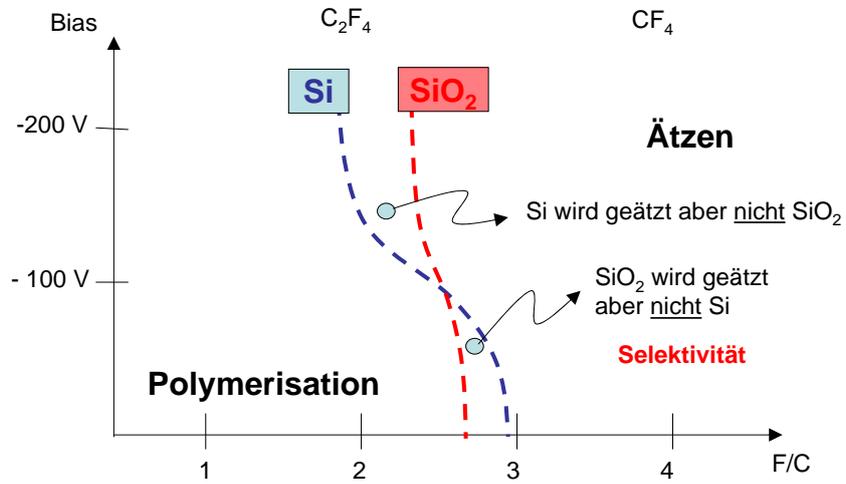


Abbildung 5.22: Selektives Ätzen durch Wahl des Arbeitspunktes

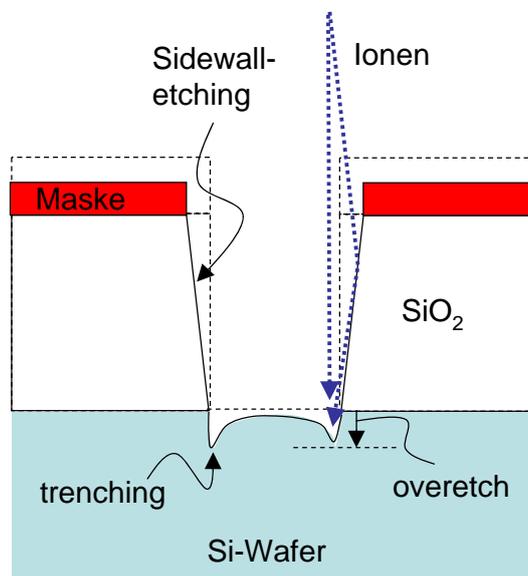


Abbildung 5.23: Microtrenching: durch die Reflektion von Ionen an den Seitenwänden eines Grabens entsteht am Boden eine Ätzüberhöhung.

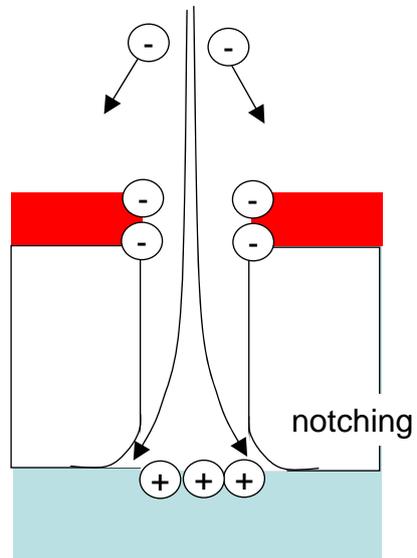


Abbildung 5.24: Notching.

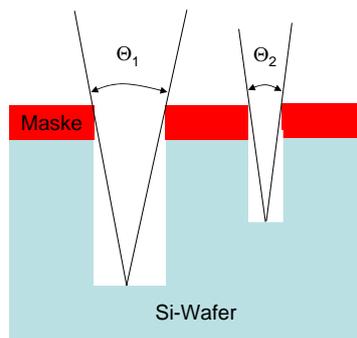


Abbildung 5.25: Ätztiefe hängt vom Aspektverhältnis der Löcher ab.

## 5.6 Sekundärelektronenemission

### 5.6.1 Sekundärelektronenemission durch Ionen

Auftreffende Ionen auf Oberflächen führen nicht nur zur Zerstäubung und Materialabtrag sondern schlagen auch Elektronen aus dem Festkörper heraus, man spricht von Sekundärelektronenemission durch Ionen. Hierbei wird elektronische Anregung im Festkörper durch die Emission eines Elektrons, das aus der Oberfläche austritt sichtbar. Der Energieeintrag ist dabei zunächst der elektronische Energieverlust des einfallenden Ions, bzw. die Neutralisation des Ions direkt vor der Oberfläche. Ähnlich können Sekundärelektronen auch durch auftreffende Elektronen oder andere angeregte Spezies ausgelöst werden. Die Rate und Energie der Sekundärelektronen wird im wesentlichen durch die Zustandsdichten der beteiligten Zustände bestimmt. Im folgenden wird das klassische Hagstrum-Modell [?] diskutiert.

Betrachten wir zunächst das Energieschema eines Ions vor einer Oberfläche in Abb. 5.26. Hierbei kann man zwei Skalen betrachten. Zum einen bezogen auf das Vakuumniveau  $E_{Vakuum}$  bzw. auf den Boden des Fermipotfes, der das Metall beschreibt.

#### Auger Neutralisation

#### Rate der Sekundärelektronenemission

Bei der so genannten Auger Neutralisation, wird das Ion an der Oberfläche neutralisiert durch ein Elektron am Zustand  $\epsilon'$ . Die frei werdende Energie wird an ein Elektron im Zustand  $\epsilon''$  abgegeben. Die kinetische Energie des Elektrons, das die Oberfläche verlässt ist  $E_k$  bezogen auf das Vakuumniveau:

$$E_k = \epsilon' + \epsilon'' - 2\epsilon_0 + E_i \quad (5.81)$$

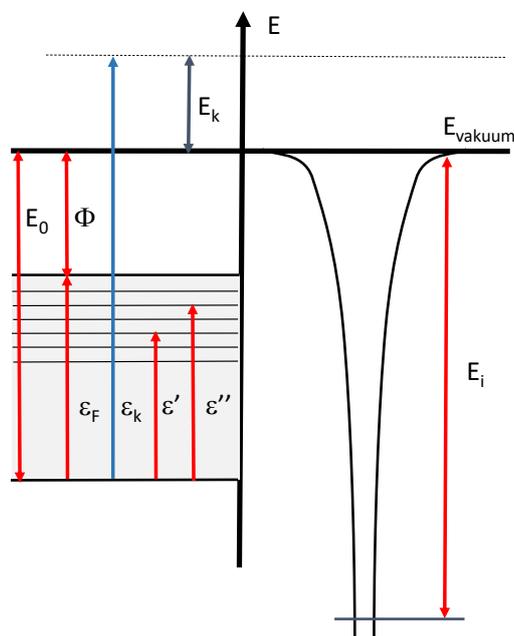
bzw.  $\epsilon_k$  bezogen auf den Boden des Fermipotfes:

$$\epsilon_k = \epsilon' + \epsilon'' - \epsilon_0 + E_i \quad (5.82)$$

Die Rate der Erzeugung dieser Sekundärelektronen wird mit Fermis Goldener Regel bestimmt.

$$\text{Rate}_i = \frac{2\pi}{\hbar} \langle i|H|f \rangle^2 N(\epsilon_k)N(\epsilon')N(\epsilon'')d\epsilon_k d\epsilon' d\epsilon'' d\Omega \quad (5.83)$$

Hierbei sind die Zustandsdichten der beteiligten Zustände  $N(\epsilon_k)$ ,  $N(\epsilon')$ ,  $N(\epsilon'')$  wichtig für die Energie-Abhängigkeit der Rate. Insbesondere zu höheren Energien werden mehr Zustände zugänglich und der Se-



**Abbildung 5.26:** Energieschema der Erzeugung von Sekundärelektronen. Die Energien im Fermipotf der Tiefe  $\epsilon_F$  mit dem Boden  $E_0$  unterhalb des Vakuumsniveaus und  $E_i$  der Ionisationsenergie des Ions.

kundärelektronenemissionskoeffizient steigt. Die absolute Größe beim Vergleich unterschiedlicher Metalle wird durch die Unterschiede in den Zustandsdichten bedingt. Um die Rate für alle möglichen Zustände auszurechnen die zu einem Elektron bei Energie  $\epsilon_k$  führen, muss über alle Zustände  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  integriert werden.

$$Rate_{\epsilon_k} = \int \int \int \frac{2\pi}{\hbar} \langle i | H | f \rangle^2 N(\epsilon_k) N(\epsilon') N(\epsilon'') d\epsilon' d\epsilon'' d\Omega \quad (5.84)$$

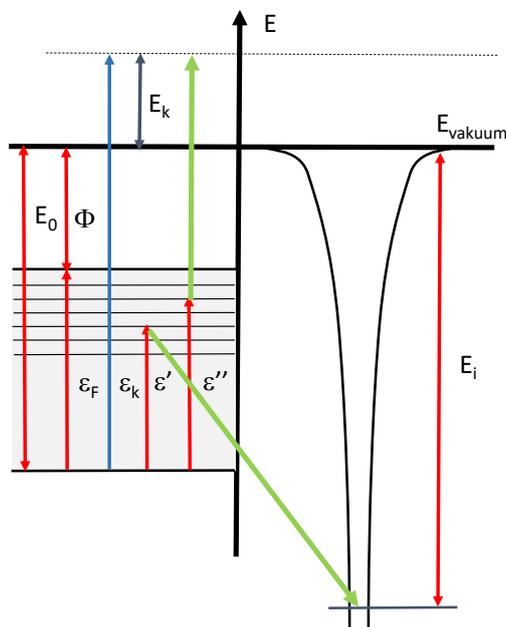
$$\delta(\epsilon' + \epsilon'' + E_i - \epsilon_0 - \epsilon_k) P_\Omega(\theta, \epsilon_k)$$

Dies Integral lässt sich einfacher ausrechnen, indem man folgende Substitution verwendet.

$$\epsilon'' = \epsilon + \Delta \quad (5.85)$$

$$\epsilon' = \epsilon - \Delta \quad (5.86)$$

$$(5.87)$$



**Abbildung 5.27:** Augerneutralisation: Ein Ion mit Ionisationsenergie  $E_i$  überträgt seine Energie bei Neutralisation auf das elektronische System des Festkörpers unter Einfang eines Elektrons bei Energie  $\epsilon'$

D.h. bei einer Integration über  $\Delta$  bleibt die Summe von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  gleich (siehe eq. 5.81), damit ist auch die Energie des Elektron  $\epsilon_k$  festgelegt. Das Integral über die mittlere Energie  $\epsilon$  wird auf zwei Teile aufgeteilt. Einmal zwischen 0 und  $\epsilon_F/2$  und zwischen  $\epsilon_F/2$  und  $\epsilon_F$ . Die passenden Integrationsgrenzen für  $\Delta$  sind dann jeweils 0 bis  $\epsilon$  und einmal von 0 bis  $\epsilon_F - \epsilon$ . Durch Einsetzen erkennt man, dass dadurch alle Zustände  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  zwischen 0 und  $\epsilon_F$  liegen.

$$\begin{aligned}
 Z &= \int_0^{\epsilon_F/2} \int_0^{\epsilon} N(\epsilon - \Delta) N(\epsilon + \Delta) \delta(2\epsilon + E_i - \epsilon_0 - \epsilon_k) d\Delta d\epsilon \quad (5.88) \\
 &+ \int_{\epsilon_F/2}^{\epsilon_F} \int_0^{\epsilon_F - \epsilon} N(\epsilon - \Delta) N(\epsilon + \Delta) \delta(2\epsilon + E_i - \epsilon_0 - \epsilon_k) d\Delta d\epsilon \quad (5.89)
 \end{aligned}$$

Dies läßt sich verkürzt schreiben als:

$$Z = \int_0^{\epsilon_F} T(\epsilon) \delta(2\epsilon + E_i - \epsilon_0 - \epsilon_k) d\epsilon = T \left[ \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_0 - E_i) \right] \quad (5.90)$$

mit der so genannten **Auger Transform**  $T$ . Das Argument dieser Funktion entspricht genau dem Wert für  $\epsilon$  bei dem das Argument der Deltafunktion  $\delta(2\epsilon + E_i - \epsilon_0 - \epsilon_k)$  Null ergibt und damit  $\delta = 1$ .

$$T(\epsilon) = \int_0^\epsilon N(\epsilon - \Delta)N(\epsilon + \Delta)d\Delta \quad \epsilon < \epsilon_F/2 \quad (5.91)$$

$$T(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F - \epsilon} N(\epsilon - \Delta)N(\epsilon + \Delta)d\Delta \quad \epsilon_F/2 < \epsilon < \epsilon_F \quad (5.92)$$

Hier sind die Größen  $N(\epsilon)$  die Besetzung der Zustände in dem Festkörper bei der Energie  $\epsilon$  und ergibt sich aus dem Produkt von Zustandsdichte mal Fermi-Dirac Verteilung. Bei diesen Anregungen bei hohen Energien durch die Neutralisation, kann man allerdings die Temperaturabhängigkeit vernachlässigen und es genügt die Zustandsdichte bis zur Fermienergie zu berücksichtigen. Im einfachsten Modell eines freien Elektronengases wäre dies nur:

$$N(\epsilon) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \sqrt{\frac{\epsilon}{E_F}} \quad (5.93)$$

Die gesamte Rate der angeregten Elektronen pro Ion bekommt man jetzt durch die Integration über alle Zustände. Der Koeffizient  $C$  fasst die Vorfaktoren bzw. das Matrixelement zusammen. Hier ist die Energieabhängigkeit sehr klein.

$$\text{Rate}_{\text{gesamt}} = C \int \int N(\epsilon_k)T \left[ \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_0 - E_i) \right] P_\Omega(\theta, \epsilon_k) d\Omega d\epsilon_k \quad (5.94)$$

Die Wahrscheinlichkeit ein Elektron auf die Energie  $\epsilon_k$  anzuregen ist für  $\epsilon_k > \epsilon_F$ :

$$P_k(\epsilon_k) = \frac{N(\epsilon_k)T \left[ \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_0 - E_i) \right]}{\int_{\epsilon_F}^{\infty} N(\epsilon_k)T \left[ \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_0 - E_i) \right] d\epsilon_k} \quad (5.95)$$

Die endgültige Anzahl der Elektronen, die im Festkörper entstehen, muss noch die Wahrscheinlichkeit  $P_t(s, v_0)$  der Absorption der Energie des Ions mit der Geschwindigkeit  $v_0$  am Ort  $s$  berücksichtigen, sowie die Winkelverteilung der Emission  $P_\Omega(\theta, \epsilon_k)$

$$N_i(\epsilon_k) = \int_s^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi P_t(s, v_0)P_k(\epsilon_k, s)P_\Omega(\theta, \epsilon_k) \sin \theta d\theta d\phi ds \quad (5.96)$$

## Winkelverteilung der Emission

Schließlich benötigt man noch die Wahrscheinlichkeit, dass das freigesetzte Elektron den Festkörper verlässt. Hierbei muss nur über einen Teil der Winkelverteilung integriert werden bis zu einem kritischen Winkel  $\theta_c$  wie in Abb. 5.28 illustriert ist.

$$P_e(\epsilon_k) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_c} P_\Omega(\theta, \epsilon_k) \sin \theta d\theta d\phi \quad (5.97)$$

Der Sekundärelektronenemissionskoeffizient  $\gamma$  ist schließlich:

$$\gamma = \int_0^\infty N_i(\epsilon_k) P_e(\epsilon_k) d\epsilon_k \quad (5.98)$$

Durch den Durchgang eines Elektrons der Energie  $\epsilon_k$ , das unter einem Winkel  $\theta$  emittiert wird durch die Oberflächenbarriere mit der Höhe  $\epsilon_0$  bekommt man ein Elektron bei der Energie  $\epsilon_k - \epsilon_0$  und Winkel  $\theta'$  im Vakuum.

$$\epsilon_k \cos^2 \theta = \epsilon_0 + (\epsilon_k - \epsilon_0) \cos^2 \theta' \quad (5.99)$$

Experimente zeigen, dass die Winkelverteilung der Emission nicht homogen über  $4\pi$  verteilt ist.

$$\frac{P_\omega(\theta < \theta_c)}{P_\omega(\theta > \theta_c)} = f^2 \quad (5.100)$$

für  $f = 1$  bekommt man aus der Betrachtung der Zustandsdichte für freie Teilchen  $\propto \sqrt{\epsilon}$

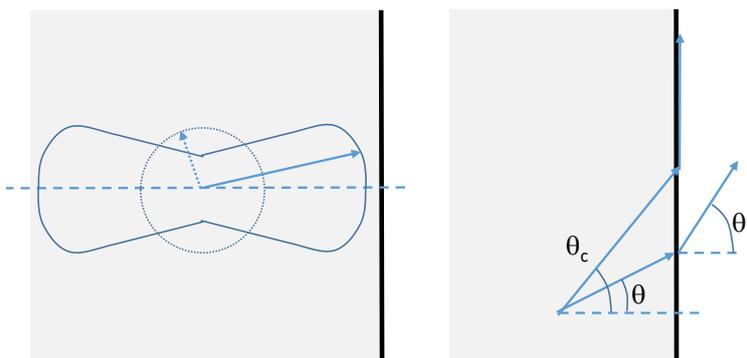


Abbildung 5.28: Winkelverteilung der Emission

$$P_e = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_k} \right)^{1/2} \right] \quad (5.101)$$

D.h. für  $\epsilon_k = \epsilon_0$  wird  $P_e = 0$  und für  $\epsilon_k \rightarrow \infty$  wird  $P_e = 1$ . Durch die Bevorzugung der Vorwärtsstreuung wird dieser Ausdruck modifiziert:

$$P_e = \frac{1}{2} \left[ \frac{1 - \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_k} \right)^{1/2}}{1 - \left( 1 - \frac{1}{f^2} \right) \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_k} \right)^{1/2}} \right] \quad (5.102)$$

Für  $f = 1$  d.h. eine isotrope Verteilung bekommt man wieder den einfachen Ausdruck 5.101

### Energieverlust der Ionen in Abhängigkeit von der Tiefe $s$

$$P_t(s, v_0) = R(s) \frac{1}{v_0} ds \exp \left( - \int_s^\infty R_s \frac{ds}{v_0} \right) \quad (5.103)$$

### Energieverteilung der emittierten Elektronen

Die endgültige Anzahl der erzeugten freien Elektronen außerhalb des Festkörpers bei Energie  $\epsilon_k$  ist

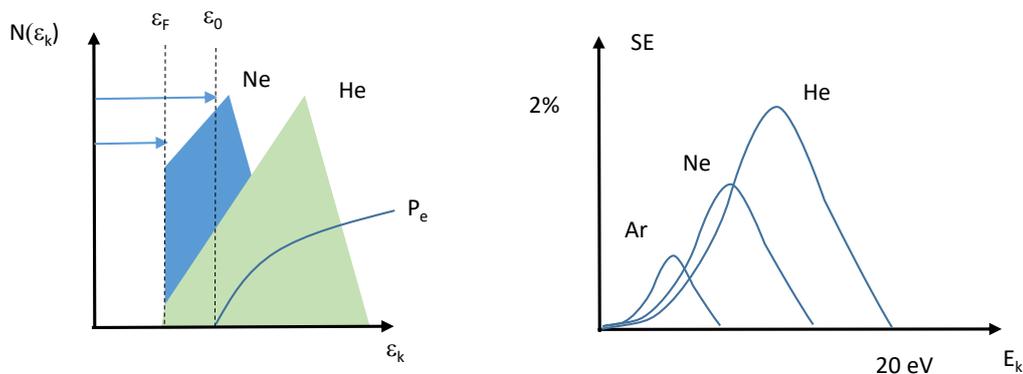
$$N_0(\epsilon_k) = N_i(\epsilon_k) P_e(\epsilon_k) \quad (5.104)$$

Der Sekundärelektronenkoeffizient  $\gamma$  ist dann das Integral über alle möglichen Energien der freien Teilchen  $E_k$ :

$$\gamma = \int_0^\infty N_0(E_k) dE_k \quad (5.105)$$

Die Energieverteilung der emittierten Elektronen ist in Abb. 5.29 gezeigt. Man erkennt, dass diese Verteilung eine charakteristische Form haben, die für größere Ionisationsenergien zu höheren Energien verschoben werden. Die Energieverteilung der emittierten Elektronen erhält man mit der Faltung der Zustandsdichte der freien Teilchen.

Abb. 5.30 zeigt die Energieverteilung der Sekundärelektronen für den Fall von Argonionen auf Kupfer. Die Energieskala beginnt mit dem Boden des Fermiropfes. Gezeigt ist die Verteilung der Elektronen im Festkörper sowie die Austrittswahrscheinlichkeit.

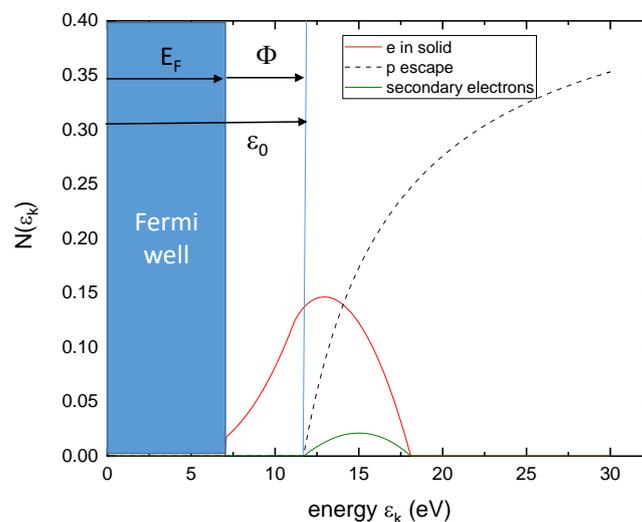


**Abbildung 5.29:** Schematische Energieverteilung der Elektronen im Innern des Festkörpers bezogen auf den Boden des Fermipotentialtopfes (links). Energieverteilung der emittierten Elektronen.

Abb. 5.31 zeigt die Abhängigkeit der Sekundärelektronenemission von der Ionisationsenergie der auftreffenden Ionen.  $\gamma$  steigt generell mit  $E_i$  an. In diesem Parameter steckt auch eine kleine Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Ionen. Im Bereich bis 100 eV, findet zum Beispiel bei hohen Energien, die Neutralisation näher an der Oberfläche statt. Hierbei wird das untere Niveau des Ions leicht nach oben verschoben, so dass  $E_i$  um z.B. ca. 2 eV bei Heliumionen sinken kann und damit auch  $\gamma$ .

### Auger Abregung

Neben der Augerneutralisation existiert noch der Prozess der Augerabregung. Hier ist der erste Schritt der Übergang eines Elektrons aus dem Festkörper in ein unbesetztes Niveau in dem Ion, siehe Abb. 5.32 (grüner Pfeil). Dabei wird eine Energie  $E_x$  frei beim Übergang in den Grundzustand des Ions, die Neutralisation. Die frei werdende Energie  $E_x$  wird dann zum Auslösen eines Elektrons des Festkörpers oder des Adsorbatatoms aufgewendet. Der Prozess der Augerabregung hat nur einen kleinen Beitrag im Vergleich zur Augerneutralisation.



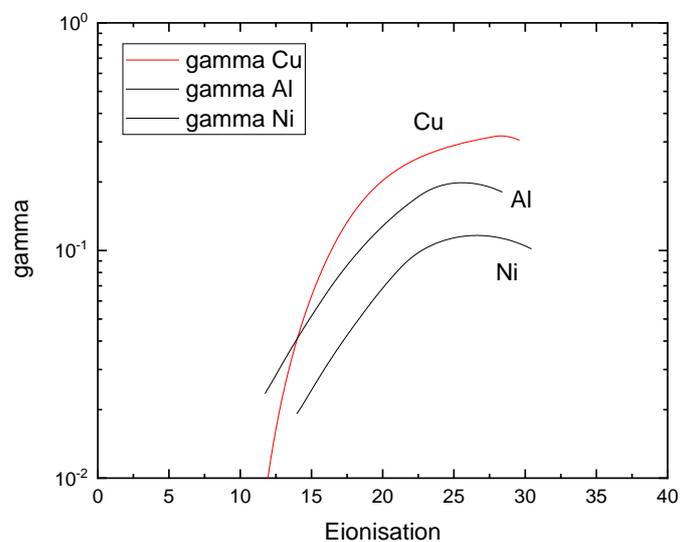
**Abbildung 5.30:** Berechnete Energieverteilung der Elektronen im Innern des Festkörpers bzw. außerhalb für Argonionen auf Kupfer.

### 5.6.2 Sekundärelektronenemission durch Metastabile Teilchen

Die Sekundärelektronenemission durch das Auftreffen von metastabilen Teilchen ist sehr ähnlich der ionen-induzierten Sekundärelektronenemission. Hierbei wird in einem ersten Schritt zunächst ein Ion erzeugt. Es gibt den Prozess der resonanten Ionisation und der Auger Abregung:

- *Resonante Ionisation:* Bei der so genannten resonanten Ionisation, ist der Überlapp, des angeregten Zustandes des Metastabilen Teilchens mit einem freien Zustand im Festkörper sehr groß. Als Resultat, wird das metastabile Teilchen schnell ionisiert. Nachfolgend wird diese Ion dann per Auger Neutralisation wieder neutralisiert und ein freies Elektron entsteht. Dieser Prozess hat einen großen Wirkungsquerschnitt.
- *Auger Abregung:* Bei der Auger-Abregung wird der Grundzustand erzeugt, weil ein Elektron aus dem Festkörper in den Zustand des Metastabilen Teilchens wechselt. Es entsteht ein negatives Ion. Dieses neutralisiert sich sofort unter Emission eines Elektron. Dieser Prozess hat einen kleinen Wirkungsquerschnitt.

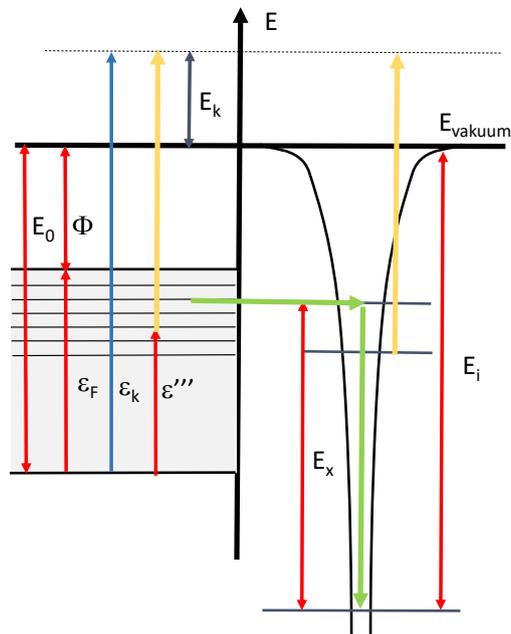
Die beiden Prozesse hängen von der Relation der Energie des oberen angeregten Zustandes und der Fermienergie ab. Als Beispiels ist die Reaktion von



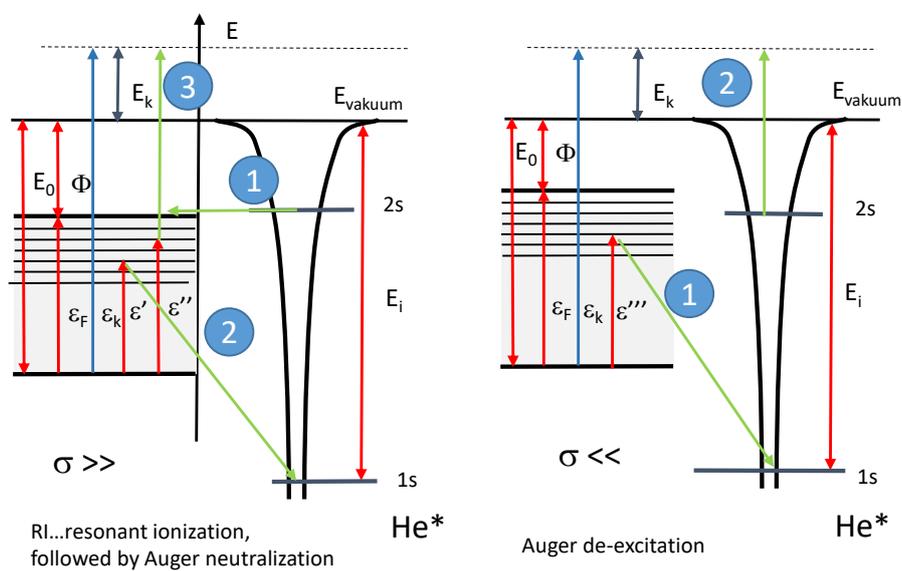
**Abbildung 5.31:** Abhängigkeit von  $\gamma$  von der Ionisationsenergie der Ionen für Kupfer, Aluminium und Nickel.

Helium Metastabilen in Abb. 5.33 gezeigt. Die Ionisationsenergie sind 24.8 eV und das obere Niveaus ist bei ca. 20 eV. D.h. bei Austrittsarbeiten größer als 4.8 eV, resonante Ionisation findet statt, bei kleineren Austrittsarbeiten Auger Abregung.

## Literaturverzeichnis



**Abbildung 5.32:** Auger Abregung. Die Energie bei der Abregung kann entweder durch Emission eines Elektrons des Adsorbats erfolgen (self-excitation) oder eines Elektrons des Festkörpers.



**Abbildung 5.33:** Energieverteilung der Elektronen im Innern des Festkörpers bezogen auf den Boden des Fermipotfes (links). Energieverteilung der emittierten Elektronen.

# Kapitel 6

## Messmethoden Grenzflächenflüsse

### 6.1 Messung von Ionen

#### 6.1.1 Messung von Ionen mittels Sonden

Die Ströme durch eine Randschicht auf eine Oberfläche hängen vom Potential dieser Oberfläche ab und von der Elektronentemperatur gemäß der Bohm-Geschwindigkeit. D.h. durch das Aufnehmen einer Strom-Spannungs-Charakteristik sollte es möglich sein, Information über die Verteilungsfunktion der Ladungsträger und deren Dichte zu bekommen. Diesen Umstand nutzt eine Sonden-Messung aus:

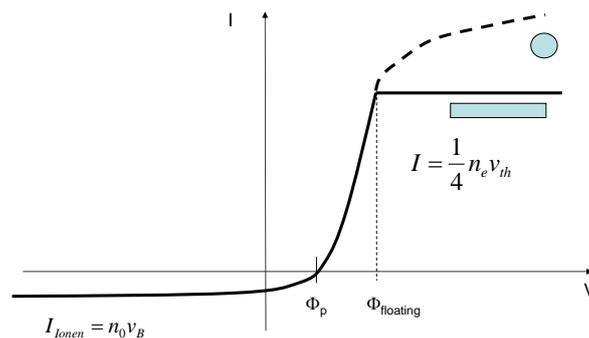


Abbildung 6.1: Sondenkennlinie

Drei Bereiche in der Strom-Spannungs-Charakteristik lassen sich unterscheiden (Sonde sei planar) (siehe Abb. 6.1).

- **Ionensättigungsstrom**

Bei stark negativer Vorspannung der Oberfläche werden die Elektronen zurück gedrängt und der Strom wird im wesentlichen von den Ionen getragen. Aus diesem Bereich wird im allgemeinen die Ladungsträgerdichte bestimmt. Die Stromdichte ist gegeben durch.

$$j_{\text{Ionen}} = -en_0v_B \quad (6.1)$$

- **Anlaufbereich**

Bei mittleren Spannung werden die Elektronen nicht mehr vollständig zurück gedrängt und der Elektronenstrom kann den Ionenstrom teilweise kompensieren. Beim floating potential ist dies wegen  $j_e = j_{\text{Ionen}}$  exakt erfüllt. Erreicht das Potential, das Plasmapotential, so werden die Elektronen nicht mehr zurück gedrängt. Der Elektronenstrom ist proportional zu:

$$j_e = \frac{1}{4}en_0v_{e,th} \exp\left(\frac{V - \Phi_P}{k_B T_e}\right) \quad (6.2)$$

Der Gesamtstrom den die Sonde sieht ist natürlich der Ionenstrom plus der Elektronenstrom, d.h. um den Elektronenstrom korrekt zu bestimmen muß im Anlaufbereich der Ionenstrom noch abgezogen werden.

- **Elektronen-Sättigungsstrom**

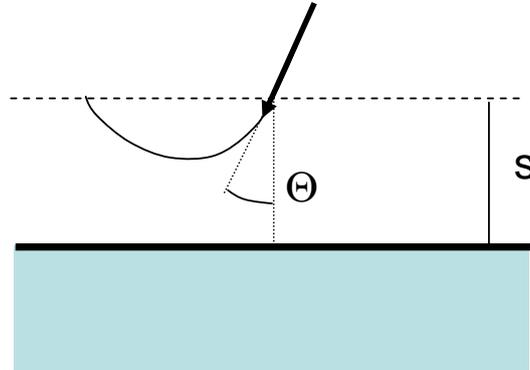
Bei Spannungen oberhalb des Plasmapotentials werden alle Elektronen aufgesammelt und man erhält als Strom

$$j_e = \frac{1}{4}en_0v_{e,th} \quad (6.3)$$

Im Allgemeinen kann man aus dem Anlaufbereich nicht nur die Elektronentemperatur bestimmen sondern natürlich auch die Verteilungsfunktion der Elektronen. Mit zunehmender Spannung  $V$  werden immer weniger Elektronen zurück gedrängt. Demnach trägt aus dem Geschwindigkeitsraum der Elektronen ein immer größeres Volumen im Phasenraum zum Strom bei:

$$j_e = e \int_{v_{min}}^{\infty} v^2 f(v) dv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\Theta_{min}} \underbrace{v \cos \Theta}_{z\text{-Projektion}} \sin \Theta d\theta \quad (6.4)$$

Die Verknüpfung von Azimuthal-Winkel und minimaler Geschwindigkeit ist:



**Abbildung 6.2:** Die Randschicht als Geschwindigkeitsfilter der einfallenden Ionen od. Elektronen

$$\cos \Theta_{min} = \frac{v_{min}}{v} \quad (6.5)$$

Damit ergibt sich:

$$j = e\pi \int_{v_{min}}^{\infty} v^3 \left(1 - \frac{v_{min}^2}{v^2}\right) f(v) dv \quad (6.6)$$

Wir betrachten jetzt die Verteilungsfunktion nicht als Funktion der Geschwindigkeit, sondern in Abhängigkeit von der Energie  $\epsilon$  mit

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6.7)$$

Desweiteren betrachten wir die minimale Geschwindigkeit  $v_{min}$ , ausgedrückt durch die Potentialdifferenz  $V$ , die zwischen Sonde und Plasma ( $V = \Phi_p - V_{Sonde}$ ) abfällt und die die Elektronen mit Geschwindigkeiten kleiner als  $v_{min}$  zurück hält. Durch diese Koordinatentransformation erhält man:

$$I = \frac{2\pi}{m^2} A \int_V^{\infty} \epsilon \left(1 - \frac{V}{\epsilon}\right) f(\epsilon) d\epsilon \quad (6.8)$$

Die Ableitung nach der Potentialdifferenz  $V$  ergibt:

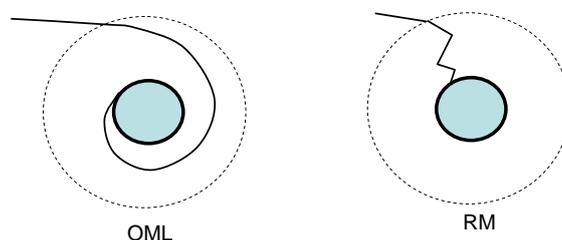
$$\frac{dI}{dV} = -\frac{2\pi}{m^2} A \int_V^{\infty} f(\epsilon) d\epsilon \quad (6.9)$$

beziehungsweise:

$$\frac{d^2 I}{dV^2} = \frac{2\pi}{m^2} Af(\epsilon) \quad (6.10)$$

D.h. die zweite Ableitung der Kennlinie ist direkt proportional zur Verteilungsfunktion der Elektronen. In der Praxis wird diese Bestimmung der Verteilungsfunktion erschwert durch die Notwendigkeit (i) den Ionenstrom vom gemessenen Gesamtstrom abzuziehen, (ii) das Plasmapotential zu bestimmen, (iii) der Bildung der zweiten Ableitung bei verrauschten Daten.

Neben diesen Aspekten der Auswertung gilt es noch zu beachten, daß oftmals eine kleine zylindrische Sonde gewählt wird, um das Plasma nicht zu stören. Bei einer zylindrischen Sonde allerdings muß man bei der Betrachtung des Elektronen- und Ionenstroms die Drehimpulserhaltung und die Ausdehnung der Randschicht mit steigender negativer Spannung der Sonde berücksichtigen. Hier können zwei Fälle unterschieden werden: (i) beim stoßfreien Fall ergeben sich die Ströme aus der OML (orbital motion limited) Theorie, während im Fall mit Stößen in der Randschicht der Strom durch den radialen Transport bestimmt. Diese beiden Fälle sind in Abb. 6.3 illustriert.

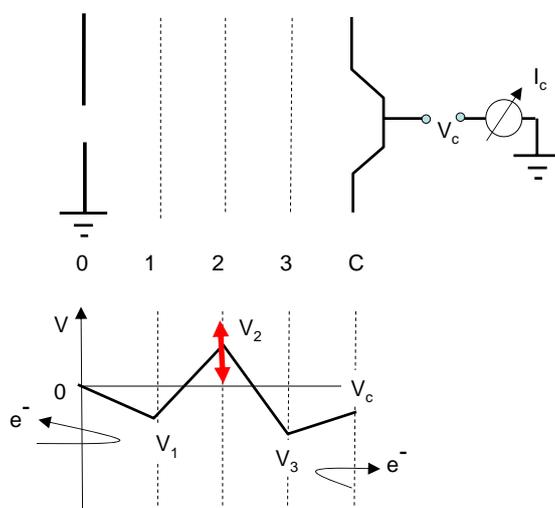


**Abbildung 6.3:** Orbital-Motion-Limited (OML) Strom, Radial-Motion-Limited (RML) Strom

### 6.1.2 Gegenfeldanalysator (GFA)

Bei der Messung einer Sondenkennlinie ist das Signal dominiert vom Elektronenstrom. Demnach wird mit den Sondenmethoden die Energieverteilung der Elektronen bestimmt. Die Energieverteilung der Ionen wird stattdessen besser mit einem Gegenfeldanalysators (GFA) gemessen. Bei diesem werden Ionen aus dem Plasma extrahiert und müssen gegen ein Gegenfeld anlaufen. Die Ableitung der Strom-Spannungscharakteristik ergibt dann die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen. Zudem hat man damit den Gesamtionenfluß

bestimmt. Der Aufbau eines GFA ist schematisch in Abb. 6.4 gezeigt: Durch eine geerdetes Gitter oder eine kleine Öffnung treten die Ionen ein (0). Ein erstes Gitter (1) dient der Rückhaltung der Plasmaelektronen. Ein zweites Gitter (2) wird in seinem Potential variiert und dient als Barriere für die eindringenden Ionen. Ein drittes Gitter (3) vor dem Kollektor (C) dient der Rückhaltung der Sekundärelektronen, die an dem Kollektor ausgelöst werden. Bei der Konstruktion eines Gegenfeldanalysators gilt es folgende Dinge zu beachten [BP93, WRMA96, WRM<sup>+</sup>97] :



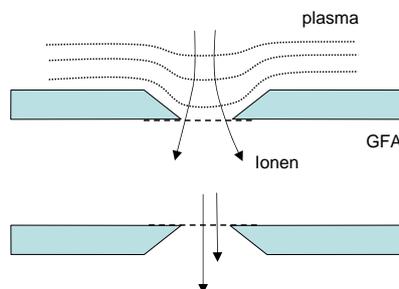
**Abbildung 6.4:** Beschaltung eines Gegenfeldanalysators. Gitter 0 zum Plasma. Gitter 1,2 und 3 innerhalb des GFA und Fläche C als Kollektor.

- **Eintritts-Öffnung:**

Die Eintritts-Öffnung des GFA sollte kleiner als die Debyelänge sein, um die Energie der Ionen nicht durch eine lokale Störung der elektrischen Feldverteilung in der Randschicht vor der Eintritts-Öffnung zu stören.

Verwendet man ein Gitter (0), so muß einerseits die Maschenweite kleiner sein als die Debyelänge. Zudem sollte von der Montage her, das Gitter plan mit der Oberfläche abschließen. Andernfalls würde eine lokale Feldverbiegung auftreten und die Ionen werden nicht axial in den GFA injiziert. Dies führt zu einer Verbreiterung der Energieverteilung. Die Feldverbiegung am Gitter (0) ist bestimmender Faktor für die Energieauflösung des GFA (siehe Abb. 6.5). Diese Feldverbiegung

kann durch die ungünstige Montage des Gitters gegeben sein als auch durch die Feldinhomogenitäten in den Maschen des Gitters selbst.



**Abbildung 6.5:** Die Feldverbiegung am Eintritt in den GFA ist entscheidend für die Energieauflösung.

- **Plasmaelektronen:**

Hinter der Eintritts-Öffnung benötigt man ein negativ vorgespanntes Gitter (1), um die Elektronen von den Plasma-Ionen separieren zu können. Nimmt man eine Elektronen-Temperatur von 4 eV an, so benötigt man ca. -55 V um 99.98 % der Elektronen zurück zu halten.

Werden diese Elektronen nicht zurückgedrängt, so können Elektronen in den Bereich von Gitter (2) vordringen und werden von diesem angezogen. Die führt zu einer hohen Elektronendichte im GFA zwischen Gitter (1) und (3) was eine Ionisation des Restgases im GFA bedingt. Diese zusätzlichen Ionen tragen auf zusätzlichen Energiekanälen zum Spektrum bei.

- **Kollektor:**

Beim Auftreffen der Ionen auf den Kollektor können Sekundärelektronen ausgelöst werden. Diese erhöhen scheinbar den einfallenden Ionenstrom. Um dies zu vermeiden, muß zwischen dem Kollektor (C) und dem letzten Gitter (3) ein Potentialdifferenz herrschen, die die Elektronen immer wieder zum Kollektor zurückdrängt. Die Energie der Sekundärelektronen kann sehr grob abgeschätzt werden zu:

$$E_{\text{Sekundärelektron}} = E_{\text{Ionisation}} - 2\Phi_a \quad (6.11)$$

mit  $\Phi_A$  der Austrittsarbeit aus dem Kollektor. Diese Sekundärelektronen Erzeugung wird im wesentlichen durch den Neutralisationsprozeß des Ions ausgelöst (Potential-Emission), deshalb ist hier die potentielle Energie des Ions (Ionisationsenergie) maßgeblich. Erst bei kinetischen Energien im keV Bereich werden Sekundärelektronen gemäß dem elektronischen Energieverlust des eindringenden Ions ausgelöst.

Die Spannung am Gitter (3) vor dem Kollektor sollte negativer als alle anderen sein, damit auch Sekundärelektronen, die an den unterschiedlichen Gittern erzeugt werden, wieder ins Plasma zurückgedrängt werden.

Ist der Einfang der Sekundärelektronen durch den Kollektor (C) durch geeignete Beschaltung nicht gewährleistet, beobachtet man einen Signal-Offset selbst bei großer Gegenspannung, bei der kein Ion mehr den Kollektor erreichen sollte. Dieses Signal wird durch Sekundärelektronen hervorgerufen, die durch Photonen oder Metastabile ausgelöst werden, die den Kollektor ungehindert erreichen können (siehe Abb. 6.6).

- **Transmission der Gitter:**

Verwendet man Gitter, so muß die Transmission dieser berücksichtigt werden. Die Maschenweite sollte zudem klein sein im Vergleich zum Abstand  $l$  der Gitter, um optimale abbremsende oder beschleunigende Potentialverläufe zu realisieren. Ansonsten führt der Feld-Durchgriff zu Ablenkung der Ionen-Trajektorien. Dieser Einfluss auf die Breite der Energieverteilung skaliert wie:

$$\frac{\Delta E}{E} \propto l^{-1} \quad (6.12)$$

- **plan-parallele Gitter:**

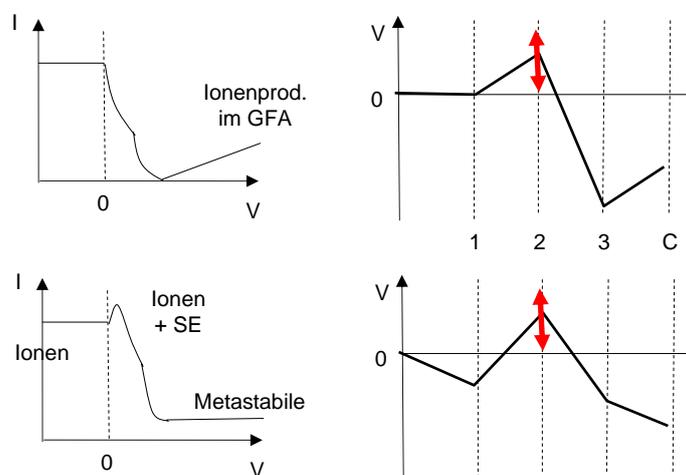
Die Gitter sollen möglichst parallel zueinander sein, um schmale Energieverteilungen messen zu können.

- **freie Weglänge im GFA:**

Die freie Weglänge in einem GFA sollte größer als dessen Dimension sein, da ansonsten durch Stöße zwischen den Gittern die Energieauflösung verschlechtert wird. Dies kann durch zwei Maßnahmen erreicht werden: (i) zum einen kann man den Gegenfeldanalysator differentiell pumpen und zum anderen (ii) kann man versuchen den GFA so

zu verkleinern, daß die Dimension kleiner als die freie Weglänge wird. Letzteres ist gerade durch die Mikrostrukturtechnik möglich geworden. Allerdings ist es dabei nicht mehr möglich mit Gittern zu arbeiten, sondern man benutzt einfache Löcher in einer leitfähigen Siliziumschicht. Für die Analyse der gemessenen Energieverteilungen muß man dann allerdings eine detaillierte Beschreibung der Ionen-Trajektorien in dem gegebenen Potentialverlauf durchführen.

Falls man die genannten Kriterien für die Beschaltung des GFA nicht berücksichtigt, werden einige Artefakte sichtbar wie in Abb. 6.6 gezeigt ist.

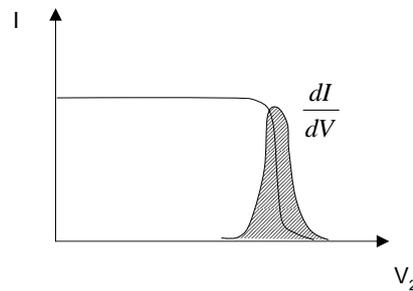


**Abbildung 6.6:** Artefakte in der GFA Messung entstehen einerseits durch ungenügende Unterdrückung der Plasmaelektronen (oben): Elektronen die in den GFA eindringen können dort ionisieren und tragen somit zum Ionenfluß bei. Im gleichen Maße führt die mangelhaft Unterdrückung der Sekundärelektronen am Kollektor zu einem Untergrund von Sekundärelektronen-Erzeugung durch Metastabile.

Bei der GFA-Messung wird ein Strom gemessen, der sich aus einer Geschwindigkeitsverteilung  $f(v)$  ergibt zu:

$$I = e \int v f(v) dv = \frac{e}{M} \int f(v) dE \quad (6.13)$$

mit  $E = \frac{1}{2} M v^2$ . D.h. die Ableitung der Stromkurve nach der Spannung bzw. Energie der Ionen ist:



**Abbildung 6.7:** Bestimmung der IED durch Ableitung der Kennlinie.

$$\frac{dI(E)}{dE} = \frac{e}{M} f(v) \quad (6.14)$$

Die Auftragung von  $\frac{dI(V)}{dV}$  gegenüber der Spannung  $V$  entspricht demnach der Auftragung einer Geschwindigkeitsverteilung  $f(v)$  gegenüber einer Energie (entsprechend  $v^2$ ).

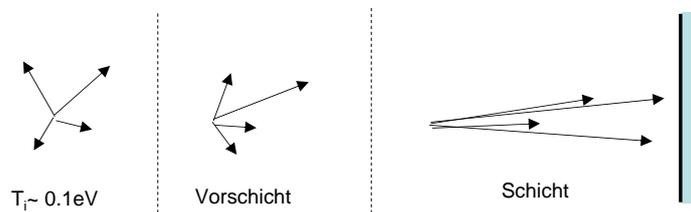
Die Energieverteilung wird durch die Ableitung der Strom-Spannungskennlinie gewonnen. Da es sich um verrauschte Daten handelt führt eine punktweise Ableitung nicht zu sinnvollen Daten. Besser ist es, die Ableitung mittels der Faltung mit einer abgeleiteten Gaussfunktion durchzuführen:

$$\frac{dI(V_0)}{dV_0} = \int_{V=0}^{\infty} I(V) \frac{V_0}{\sigma^2 \sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(V - V_0)^2}{2\sigma^2}\right) dV \quad (6.15)$$

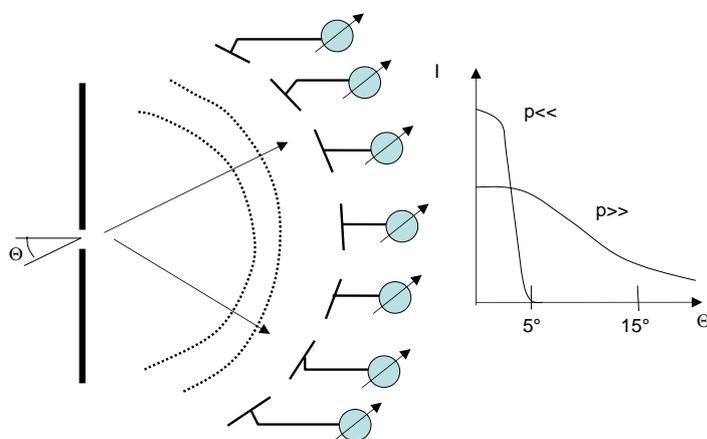
Hierbei kann man mit dem Parameter  $\sigma$  das Maß der Mittelung über die Daten einstellen.

Generell haben die auftreffenden Ionen eine Winkelverteilung, bezüglich der Oberflächennormalen. Während die Winkelverteilung im Plasma noch isotrop ist, wird sie durch die Beschleunigung in der Vor- und Randschicht stark eingengt. Die Breite dieser Verteilung hängt von dem Verhältnis der Ionentemperatur im Plasma und der Randschichtspannung ab wie in Abb. 6.8 illustriert. Diese enge Winkelverteilung kann sich durch Stöße in der Randschicht verbreitern. Eine schmale Winkelverteilung ist die Grundvoraussetzung für das anisotrope Ätzen von Strukturen in der Halbleitertechnik.

Eine Messung dieser engen Winkelverteilung ist möglich durch die Verwendung eines GFA dessen Kollektor in einzelne Elemente unterteilt ist. Dies erfordert zudem aber auch die einzelnen Gitter hemisphärisch zu gestalten. Dies ist in Abb. 6.9 skizziert.



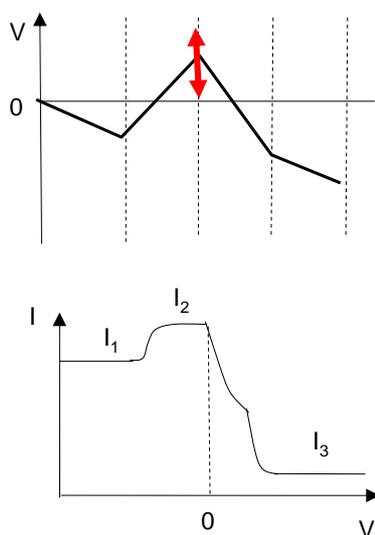
**Abbildung 6.8:** Verengung der Winkelverteilung durch Beschleunigung in der Randschicht.



**Abbildung 6.9:** Messung der Winkelverteilung durch einen sphärischen Gegenfeldanalysator.

Die Entstehung von Sekundärelektronen an den unterschiedlichen Punkten im GFA kann auch ausgenutzt werden, um den Sekundärelektronen-Emissions-Koeffizienten zu bestimmen. Hierzu wird das Gitter 2 und 3 gleich geschaltet. Man beobachtet eine Strom-Spannungs-Charakteristik, die sich in drei Bereiche unterteilen läßt (i) nur Ionen werden als Strom  $I_1$  gemessen. Durch die negative Vorspannung werden Sekundärelektronen zum Kollektor zurückgedrängt. (ii) Jetzt werden immer noch alle Ionen aufgesammelt aber die Gegenspannung reicht nicht mehr aus um die Sekundärelektronen zum Kollektor zurückzudrängen. Ein zusätzlicher Sekundärelektronen-Strom wird als *scheinbar* höherer Ionenstrom  $I_2$  sichtbar. Demnach ist der Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient  $\gamma_i$  gegeben als:

$$\gamma_i = \frac{I_2 - I_1}{I_1} \quad (6.16)$$



**Abbildung 6.10:** Bestimmung der Sekundär-Elektronen-Emissionskoeffizienten durch Ableitung der Kennlinie.

### 6.1.3 Plasma-Monitor

Bei einem GFA erhält man die Energieverteilung nur durch die Ableitung einer Strommessung. Diese Messung ist sehr viel genauer zu erzielen durch die Verwendung eines Energiefilters. In der Regel wird dieser zusätzlich noch mit einem Massenfilter kombiniert, so daß man ein energie-dispersives Massenspektrometer erhält, den *Plasmamonitor* [ZNM97b, ZNM97a].

Ein Plasmamonitor besteht aus mehreren Elementen, wie in Abb. 6.11 gezeigt ist: (i) einer Einzellinse, um die Ionen in den Energiefilter zu injizieren, (ii) einen Energiefilter, der nur Ionen einer bestimmten Energie passieren läßt, (iii) einen Massenfilter, in der Regel ein Quadrupolfilter, (iv) und ein Detektor, entweder ein Faraday-Cup oder kontinuierlicher (Channeltron) oder diskreter Sekundärelektronenvervielfacher (Dynoden). Diese Elemente werden im folgenden diskutiert.

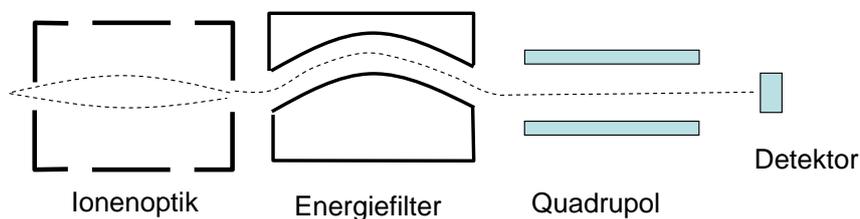


Abbildung 6.11: Beschaltung eines Plasmamonitor.

### Ionenoptik der Einzel-Linse

Die Ablenkung eines geladenen Teilchens in einem elektrischen Feld, daß auf den Raum zwischen zwei Gittern begrenzt (Halbraum links und rechts sei feldfrei, siehe Abb. 6.12) ist ergibt sich aus der Energieerhaltung:

$$\frac{m}{2}v_2^2 = \frac{m}{2}v_1^2 + eU \quad (6.17)$$

mit  $\sin \alpha = \frac{v_{1x}}{v_1}$  und  $\sin \beta = \frac{v_{2x}}{v_2}$  ergibt sich wegen  $v_{1x} = v_{2x}$ :

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_2}{v_1} \quad (6.18)$$

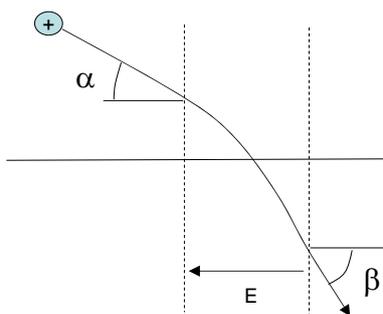


Abbildung 6.12: Durchgang eines Teilchens durch einen Bereich mit konstanter Feldstärke  $\vec{E}$ .

Man erhält das Brechungsgesetz für Ladungsträger, ähnlich zum Gesetz der Lichtbrechung. Das Abbildungsgesetz einer elektrostatischen Linse, läßt

sich einfach berechnen, wenn man die Annahme parabolischer Potentialverläufe macht. Die Achse der Linse verlaufe in  $z$ -Richtung, und das Potential habe die Form:

$$\Phi(r, z) = a(z^2 - \frac{1}{2}r^2) \quad (6.19)$$

Da jetzt  $\Phi(0, z) = az^2$  und  $\Phi''(0, z) = 2a$  folgt somit:

$$\Phi(r, z) = \Phi(0, z) - \frac{1}{4}\Phi''(0, z)r^2 \quad (6.20)$$

d.h. um das Potential für beliebiges  $r$  zu bekommen ist es nur notwendig, den Verlauf des Potentials auf der Achse ( $z = 0$ ) zu kennen. Die Bewegungsgleichungen ergeben demnach:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = e \frac{\partial \Phi}{\partial r} = -\frac{e}{2}\Phi''(0, z)r \quad (6.21)$$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = e \frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\frac{e}{2}\Phi'(0, z)r \quad (6.22)$$

Für eine elektrostatische Linse gilt:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} = \frac{1}{r_m} \left[ \frac{dr}{dz}_{z=z_1} - \frac{dr}{dz}_{z=z_2} \right] \quad (6.23)$$

Die Brennweite einer Linse ergibt dann

$$f = \frac{4\sqrt{\Phi_0}}{\int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{\sqrt{\Phi}} \frac{d^2 \Phi}{dz^2} dz} \quad (6.24)$$

Um in einem Plasmamonitor die aufgesammelten Ionen optimal in den Energie und Massenfilter einzuschießen ist es notwendig, die Optik dieser Einzellinse so einzustellen, daß beim Auftreffen auf den Energiefilter die Ionen trajektorien alle möglichst parallel laufen. Eine Einzellinse ist typischerweise wie in Abb. 6.13 gezeigt aufgebaut.

Der Energiefilter ist in der Regel auf eine konstante Passenergie eingestellt, so daß das transmittierte Ion auch mit konstanter Energie in den Massenfilter injiziert wird. Ionen, die mit beliebiger Energie in den Plasmamonitor eindringen, müssen demnach zuerst auf diese konstante Passenergie abgebremst oder beschleunigt werden. Dies geschieht entweder in dem Raum vor der ersten Einzellinse oder in der ersten Einzellinse. Bei letzterem Konzept wird das erste Linsenelement auf Masse gelegt und das Potential der restlichen Linsenelemente verfahren. Erfolgt diese Verschiebung der Potentiale nicht koordiniert, ändert sich die Fokussierungsbedingung dieser ersten

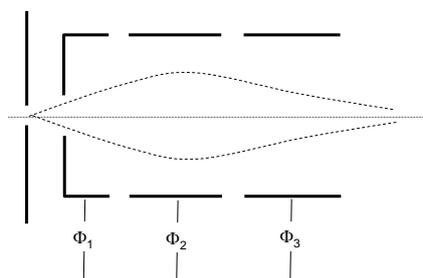


Abbildung 6.13: Aufbau einer Einzellinse.

Einzellinse und die Einschubbedingungen ändern sich mit der eingestellten Abbrems- bzw. Beschleunigungsspannung in der ersten Linse. Chromatische Aberration tritt auf. Für einen gegebenen Plasmamonitor ist es deshalb ratsam die Ionenoptik mit entsprechenden Codes (SIMION) zu optimieren.

### Energiefilter

In einem Energiefilter werden die Ionen in einem elektrischen Feld mit definierter Geometrie abgelenkt. Für diese Filterung gibt es mehrere Anordnungen:

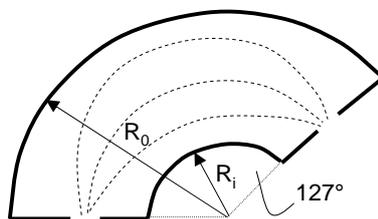
- **Sektorfeld**

In einem elektrischen Sektorfeld, bestehend aus zwei konzentrischen Zylindern, wird ein Ion abgelenkt. Liegen die Eintritts- und Austrittsöffnung unter einem Winkel von  $127^\circ$  zueinander so wirkt dieses Element fokussierend, wie in Abb. 6.14 gezeigt. Die Bedingung für die Abbildung des Eintritts- auf den Austrittsspalt lautet:

$$2eV = E_0 \frac{R_o}{R_i} \quad (6.25)$$

mit  $V$  der Potentialdifferenz zwischen den beiden Zylindern,  $E_0$  der Energie des einfallenden Ions und  $R_o$  und  $R_i$  dem äußeren bzw. inneren Radius des konzentrischen Zylinders. Diese Anordnung liefert eine sehr gute Auflösung aber geringe Transmission. Die Transmission kann erhöht werden, wenn man einen hemisphärischen Kugelkondensator verwendet.

Bei der technischen Realisierung eines Sektorfeldes in einem Plasmamonitor ist es allerdings oftmals räumlich nicht möglich die  $127^\circ$  zu



**Abbildung 6.14:** Ein Sektorfeld fokussiert Ionen falls Austritts- und Eintrittsspalt unter  $127^\circ$  zueinander angebracht sind.

realisieren, da sich an den Energiefilter noch der Massenfilter und die Ionendetektion anschließen. Bei  $127^\circ$  Ablenkwinkel würden diese Komponente in der Regel wieder in die Plasmakammer ragen. Deshalb wird typischerweise ein Ablenkwinkel von nur  $45^\circ$  gewählt.

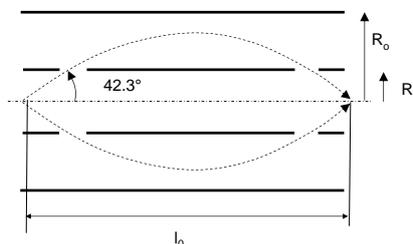
- **CMA**

Eine weitere Variante des Energiefilters ist der zylindrische Spiegelanalysator (CMA Cylindrical Mirror Analysator). Hierbei wird von einer axialen Position ausgehend, die Ionen unter  $42.3^\circ$  in einen Zylinderkondensator eingeschossen, wie in Abb. 6.15 gezeigt. Die Ionen werden abgelenkt und gelangen zu einem zweiten Fokus. Die Bedingung für die Fokussierung des Eintritts- zum Austrittspunkt ist gegeben als:

$$eV = E_0 \ln \frac{R_o}{R_i} \quad (6.26)$$

Diese Form des Analysators hat den Vorteil einer kompakten Bauweise und einer hohen Transmission, da Ionen prinzipiell über  $2\pi$  des Umfangs aufgesammelt werden können. In der Praxis wird allerdings auch hier ein kleinerer Raumwinkel genutzt. Ein Nachteil des CMA ist dessen geringere Energieauflösung im Vergleich zum Sektorfeld. Der Abstand der fokussierten Eintritts- und Austrittspunkte ist:

$$l_0 = 6.1R_i \quad (6.27)$$

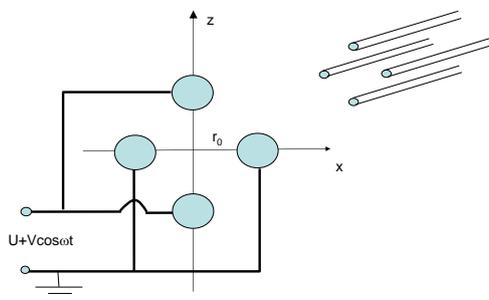


**Abbildung 6.15:** Ein zylindrischer Spiegel-Analysator hat eine hohe Transmission, bei mittlerer Energieauflösung.

### Massenfilter

Der Massenfilter eines Quadrupol-Massenspektrometers besteht aus einem Stabsystem aus 4 zylindrischen, parallelen Stäben, wobei die gegenüberliegenden Stäbe gleich beschaltet sind, wie in Abb. 6.16 gezeigt ist. Das axiale Quadrupolfeld hat die Form:

$$\Phi(x, z) = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2) \quad (6.28)$$



**Abbildung 6.16:** Quadrupol-Massenspektrometer

Die absolute Oberflächengenauigkeit der Stäbe ist fertigungs-technisch festgelegt (typisch  $\mu\text{m}$ ). Der absolute Durchmesser der Stäbe (mehrere mm) bestimmt damit, bis zu welcher Genauigkeit das elektrische Feld auf der Achse realisiert werden kann. An dieses Stabsystem wird ein elektrisches Wechselfeld  $\Phi_0$  angelegt, das durch einen Gleichspannungsanteil  $U$  und einen Wechselspannungsanteil  $V$  charakterisiert ist.

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (6.29)$$

Die Bewegungsgleichungen eines geladenen Teilchens der Ladung  $q$  und Masse  $m$ , das sich durch diesen Filter bewegt ist gegeben als:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{q}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t)x = 0 \quad (6.30)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{q}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t)x = 0 \quad (6.31)$$

Diese Bewegungsgleichung läßt sich kompakter formulieren, nachdem man folgende neue Größen eingeführt hat:

$$a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2} \quad (6.32)$$

$$b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} \quad (6.33)$$

$$\tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (6.34)$$

Damit erhält man die sog. **Mathieu'sche Differentialgleichungen**:

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos 2\tau)x = 0 \quad (6.35)$$

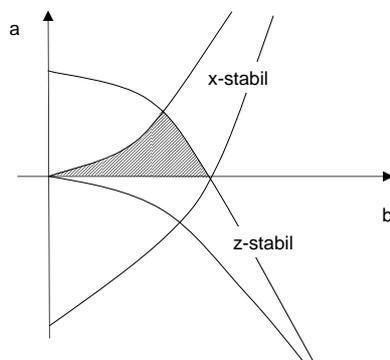
$$\frac{d^2 z}{d\tau^2} - (a + 2b \cos 2\tau)z = 0 \quad (6.36)$$

Diese Gleichungen haben stabile Lösungen für die Trajektorie eines Teilchens im Stabsystem in Abhängigkeit von der Wahl der Parameter  $a$  und  $b$ . Dies ist in Abb. 6.17 verdeutlicht.

Wird das Verhältnis aus Gleich- und Wechselspannungsanteil konstant gehalten, bekommt man eine Gerade in dem Stabilitätsdiagramm. Die absolute Wahl der Gleichspannung bestimmt die Masse des Ions, das den Filter passieren kann:

$$\frac{a}{b} = \frac{2U}{V} = \text{const.} \quad (6.37)$$

$$m = 4q \frac{U}{ar_0^2\omega^2} \quad (6.38)$$

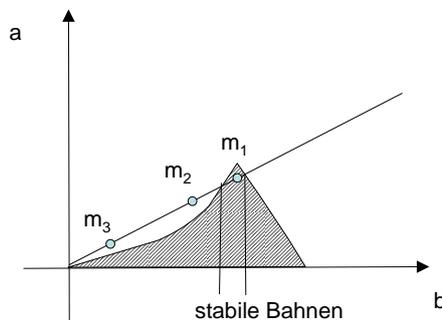


**Abbildung 6.17:** Stabilitätsdiagramm für die Trajektorie in einem Quadrupol-Massenspektrometer.

Will man die Massenauflösung erhöhen, kann man das Verhältnis aus Gleich- und Wechsellspannungsanteil verändern und schränkt somit die Zahl der zulässigen Trajektorien ein, wie es in Abb. 6.18 gezeigt ist.

Ein Massenscan wird realisiert, in dem man bei konstantem Verhältnis von  $U$  und  $V$  die Amplituden beginnend von kleinen Werten von  $U$  und  $V$  erhöht,

Die Geschwindigkeit mit der Ionen durch diesen Quadrupolfilter einer Länge  $L$  laufen bestimmt die Massentrennung die man erreichen kann. Die instabilen Bahnen zeichnen sich dadurch aus, dass die Amplituden der Oszillationsbewegung in dem Quadrupolfeld exponentiell ansteigen. Bei kleiner Abweichung der Masse von der Sollmasse für die die Transmissionsbedingung erfüllt ist, erfolgt der exponentielle Anstieg der Amplitude nur langsam. D.h. die Massenauflösung wird besser wenn das Stabsystem länger gemacht wird. Auf der anderen Seite falls die Geschwindigkeit in Richtung des Stabsystems groß wird, hat die Trajektorie bei gegebener Länge nicht die Möglichkeit viele rf-Zyklen des Quadrupolfeldes zu durchlaufen und der exponentielle Anstieg der Amplitude kann nicht ausreichen, um das Ion dauerhaft abzulenken. Demnach ist für die Massenauflösung, die *Verweilzeit* des Ions im Quadrupolfilter ausschlaggebend. Wird demnach die Geschwindigkeit der Ionen zu klein, werden sie anfällig für Abweichungen von dem idealen Quadrupolfeld und verlieren den Einschluss, bzw. lassen sich durch die Optiken nicht mehr gut kontrollieren. Es muß deshalb ein Kompromiss gefunden werden zwischen stabilen Trajektorien und erreichbare Massenauflösung. Die Größe des Stabsystems, bestimmt im wesentlichen die erreichbare Auflösung, da es bei größeren Stäben einfacher ist die erforderliche Oberflächenrauigkeit im



**Abbildung 6.18:** Gebiet der zulässigen Trajektorien bei gegebenem Verhältnis zwischen Gleich- und Wechsellspannungsamplitude,  $m_3 > m_2 > m_1$ .

Bereich  $\mu\text{m}$  zu realisieren, die notwendig ist um ein auf der Achse ideales Quadrupolfeld zu erzeugen.

### Ionen-Nachweis

Der Nachweis der Ionen erfolgt über Sekundärelektronen-Erzeugung in einem Channeltron oder der ersten Dynode eines SEM. Diese Effizienz hängt von der Geschwindigkeit der Ionen ab, und demnach wird bei höheren Massen bei gleicher Energie, der Nachweis immer unempfindlicher. Dies muß erst durch Kalibrierung bestimmt werden. Verwendet man einen Faraday-Detektor, so ist dieser gegenüber der Geschwindigkeit der Ionen unempfindlich. Allerdings ist die Sensitivität des Faraday-Detektors sehr viel geringer als die eines SEM. Zudem ist der Faraday-Detektor langsamer als ein SEM. Schließlich hängt es von der Bauform dieses Faraday-Cups ab, ob die ioneninduzierten Sekundärelektronen innerhalb dieses Faradaydetektors gefangen bleiben. Manchmal wird vom jeweiligen Hersteller nur ein einfaches Blech im Strahlengang als Faraday-Detektor bezeichnet, obwohl dort der Einfang der Sekundärelektronen *nicht* gewährleistet ist.

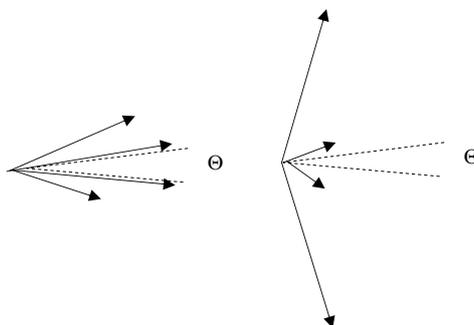
Die Performance eines SEM kann stark variieren mit der Belegung der jeweiligen Oberflächen, das diese Belegung die Austrittsarbeit ändert und damit die Effizienz für die Produktion von Sekundärelektronen. Deshalb ist es notwendig das SEM Signal *täglich* mit dem Signal des Faraday-Detektors oder eines anderen Standards sehr häufig zu kalibrieren.

## Kalibrierung eines Plasmamonitorers

Die Kalibrierung der Massen- und Energietransmission eines Plasmamonitorers erfolgt in der Regel durch den Vergleich mit einer GFA Messung.

- **Energietransmission  $T(E)$**

Um die relative Energietransmission eines Plasmamonitorers zu bestimmen eignen sich Edelgas-Plasmen, die bei unterschiedlichen Leistungen und Drücken betrieben werden. Je nach Plasmabetrieb ändert sich die Randschichtspannung und demnach die mittlere Energie der Ionen. Durch einen Vergleich mit Gegenfeldmessungen, läßt sich die Energietransmission bestimmen. Dies gilt natürlich nur für Plasmen in denen die auftreffenden Ionen eine scharfe Energieverteilung haben. In der Regel ist die Transmission bei hohen Energien geringer als bei niedrigen. Dies liegt im wesentlichen an der notwendigen Abbremsung der Ionen auf die Passenergie des Energiefilters. Diese Abbremsung wird in einem einfachen Gegenfeld realisiert ändert die Winkelverteilung der Ionen. Da der Akzeptanzwinkel des Plasmamonitorers in der Regel klein ist, wird damit bei starker Abbremsung nur noch ein kleiner Teil der Winkelverteilung erfasst. Dies ist in Abb. 6.19 verdeutlicht.



**Abbildung 6.19:** Die Abbremsung der Ionen in einem Gegenfeld ändert deren Winkelverteilung. Da ein Plasmamonitor nur einen kleinen Akzeptanzwinkel  $\Theta$  hat, ändert sich die Zahl der erfassten Ionen drastisch mit deren Abbremsung.

- **Massentransmission  $T(m)$**

Für die Bestimmung der relativen Massentransmission müssen Plasmen verwendet werden, bei denen nur eine Ionensorte auftritt (wie bei Edelgasen zum Beispiel). Durch Vergleich mit den GFA Messungen erhält

man dann eine Massentransmission für die einzelnen Ionen. Hierbei muß allerdings die Energieabhängigkeit noch heraus gerechnet werden.

- **Nachweisempfindlichkeit des Systems  $C$**

Die Nachweisempfindlichkeit des Gesamtsystems bestimmt die absolute Signalthöhe. In diese Nachweisempfindlichkeit geht jetzt das Aufsammlerproblem der differentiellen Pumpstufe, die Ionenoptik, die Transmission des Quadrupols und die Nachweisempfindlichkeit des gewählten Detektors ein.

Zusammengefasst ergibt sich das wahre Nachweisvermögen  $N$  aus dem Produkt:

$$N = CT(E)T(m) \quad (6.39)$$

Die relative Massen- und Energietransmission läßt sich für ein gegebenes Instrument einmal bestimmen. Die Nachweisempfindlichkeit sollte öfter kalibriert werden. Die täglichen Schwankungen des Signals werden hauptsächlich durch die Performance des Detektors verursacht. Dieser Einfluss kann durch den Vergleich mit der Faraday-Messung korrigiert werden.

### Fehlerquellen bei der quantitativen Ionenspektrometrie

Bei der Ionenspektrometrie lassen sich mehrere Fehlerquellen definieren:

- **Akzeptanz des Spektrometers:**

Für den Betrieb eines Massenspektrometers muß dieses differentiell gepumpt werden. In der Regel sind ein oder zwei Pumpstufen nötig. Da die Winkelverteilung der eintretenden Ionen durch die Beschleunigung in der Randschicht sehr schmal ist, muß die Ausrichtung der Blenden sehr genau sein. Dies ist insbesondere schwierig, da die Öffnung in der Regel im Bereich  $> 100\mu$  sind während der Abstand der einzelnen Blenden im Bereich  $mm$  ist.

- **chromatische Aberration:**

Die Energiefilterung wird in der Regel so durchgeführt, daß der Filter (Sektorfeld, Besselbox, Cylindrical Mirror Analyser (CMA)) auf eine festgelegte Passenergie eingestellt wird, und die Ionen zunächst auf diese Energie abgebremst bzw. beschleunigt werden. Dies Abbremmung/Beschleunigung erfolgt in der Regel innerhalb der Einzel-Linse direkt nach dem Eintritt der Ionen in den Plasmamonitor.

Die Abbildungseigenschaften dieser ersten Einzel-Linse ändern sich allerdings mit deren Beschaltung. Oftmals wird die erste Blende dieser Einzel-Linse auf Masse gelegt und das Potential der mittleren und zweiten Blende variiert. D.h. die Abbremsung der Ionen auf eine feste Energie, verändert auch den Fokus dieser Linse und damit die absolute Ionen-Transmission des Plasmamonitors. Durch geeignete Beschaltung dieser Linse kann dies kompensiert werden [HvSB<sup>+</sup>98].

- **Nachweisempfindlichkeit Detektor:**

Der Nachweis der Ionen erfolgt über Sekundärelektronen-Erzeugung in einem Channeltron oder der ersten Dynode eines SEM. Diese Effizienz hängt von der Geschwindigkeit der Ionen ab, und demnach wird bei höheren Massen, der Nachweis immer unempfindlicher. Dies muß erst durch Kalibrierung bestimmt werden.

- **Absolutmessung, durch Vergleich mit GFA:**

Eine Absolutmessung des Ionenstroms ist ausschließlich über den Vergleich mit einer GFA Messung möglich.

- **Linearität der Skala**

Die Linearität der Empfindlichkeitsskala, kann man einfach überprüfen mit Isotopen-Gemischen. Diese Isotopen-Gemische ergeben auf nahe beieinander liegenden Massen Intensitäts-Peaks, deren Verhältnis genau dem Isotopen-Verhältnis entsprechen muß nachdem die Ionsiationswahrscheinlichkeit der Isotope gleich ist.

- **Nachleuchten SEM Detektor**

Bei einem mangelhaften SEM Detektor kann es zu einem Nachleuchten kommen. Dies wird sichtbar wenn ein kleiner Peak nach einem großen gemessen wird. Bei einem nachleuchtenden Detektor macht die Reihenfolge in der die Peaks gemessen werden einen großen Unterschied.

## 6.2 Messung von Neutralen

### 6.2.1 Standard-Massenspektrometrie

Der Nachweis von Neutral-Teilchenflüssen auf Oberflächen erfolgt direkt mit Hilfe der Massenspektrometrie. Um Teilchen nach ihrer Masse filtern zu können, müssen sie zunächst ionisiert werden und in einem magnetischen Sektorfeld, bzw. in einer rf-Quadrupolfeld nach ihrer Masse gefiltert werden. Quadrupol-Massenspektrometer haben sich als Standard-Diagnostik von Niedertemperaturplasmen etabliert, da sie einen einfachen kompakten Aufbau für Massenspektrometer ermöglichen.

#### Ionisation

Für den Nachweis werden gesammelte Neutralteilchen zunächst in einem Ionisator ionisiert. Hierbei gibt es mehrere Bauformen. Ein idealer Ionisator führt zu einer Elektronenstoß-Ionisation des einfallenden Neutralen bei einer festgelegten Energie. Als Elektronen-Emitter kommt ein heisses Filament zum Einsatz, das gegenüber einem Ionisationsvolumen auf negatives Potential gelegt wird, um die Elektronen zu beschleunigen. Der Ionisationsprozess im Ionisator ist Ursache für eine Reihe von Problemen bei der Massenspektrometrie:

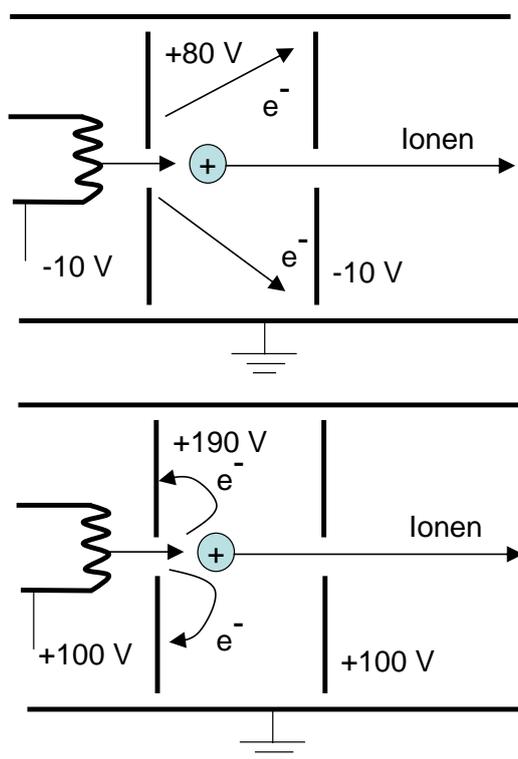
- **Chemie am heissen Filament:**

An dem heissen Filament können Teilchen thermisch dissoziiert werden. Diese Teilchen können ionisiert werden, da sie einfach in das Ionisationsvolumen gelangen und tragen damit zum Hintergrundsignal im Massenspektrometer bei. Dies kann man nur verhindern indem man am Ort des Ionisators eine möglichst hohe Pumpleistung realisiert oder spezielle Filamente (geringe Austrittsarbeit = geringere Temperatur notwendig zur Produktion desselben Elektronenstroms).

- **Elektronen-stimulierte Desorption:**

Bei einer einfachen Beschaltung des Ionisators, werden die Elektronen in den Ionisationsraum beschleunigt und ionisieren dort die Neutralteilchen. Falls der Ionisator als ganzes nicht zu positivem Potential verschoben ist, gelangen die Elektronen auch auf andere Bereiche der Umgebung des Ionisators. Dort kann dann Elektronen-Stimulierte Desorption (ESD) stattfinden, die zum Neutralgashintergrund im Ionisator beiträgt.

Verwendet man andererseits eine Beschaltung bei der der gesamte Ionisator zu einem positiven Potential verschoben ist, werden die Elektronen immer wieder zur Anode zurück gedrängt, und eine Elektronen-stimulierte Desorption kann nur dort stattfinden. Bei einer speziellen Ausgestaltung dieser Oberfläche, kann der Beitrag durch ESD demnach stark reduziert werden. Eine entsprechend Beschaltung des Ionisators ist in Abb. 6.20 gezeigt.

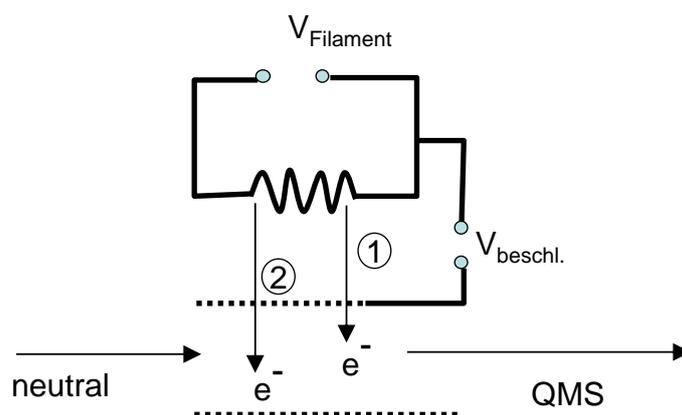


**Abbildung 6.20:** Legt man den gesamten Ionisator eines Massenspektrometers auf positives Potential im Vergleich zur Umgebung, so läßt sich die Entstehung von Sekundärteilchen durch Elektronen stimulierte Desorption stark unterdrücken.

- **Elektronen-Energie nicht scharf:**

Die Heizung des Filaments wird durch Stromdurchgang realisiert. Das führt allerdings dazu, daß über diese Filament auch eine Spannung abfällt, die sich zur Beschleunigungsspannungen dazu addiert, je nachdem ob das Elektron am Anfang oder am Ende des Filaments

emittiert wurde (siehe Abb. 6.21). Dies führt zu einer Verschmierung der Elektronen-Energie. Dies ist insbesondere bei der Ionisations-Schwellen-Spektroskopie von Nachteil (siehe unten). Der optimalste Ionisator ist eine sog. Cross-beam Ionenquelle bei der ein mono-energetischer Elektronen-Strahl mit dem einfallenden Neutralteilchenstrahl gekreuzt wird.

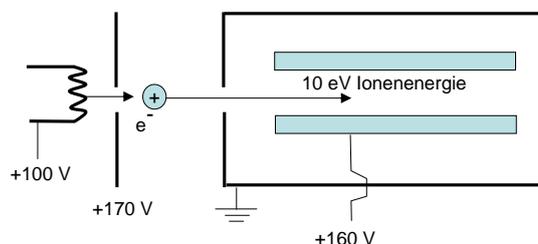


**Abbildung 6.21:** Verschmierung der Energie der Elektronen im Ionisator des Massenspektrometers durch ungünstige Beschaltung bzw. Auslegung des Filaments.

- **Extraktion der Ionen aus dem Ionisator:**

Im Ionisator werden Ionen durch Elektronenstoß-induzierte Ionisation gebildet. Diese Ionen müssen aus dem Ionisator extrahiert werden. Die kinetische Energie dieser Ionen an der Extraktionsöffnung besteht aus der Differenz zwischen der Extraktions-Spannung und dem Potential am Ort, an dem die Ionen entstanden sind. Um die Energie der Ionen genauer zu definieren ist es deshalb notwendig, daß die Extraktionsoptik die Ionen nur von einem kleinen lokalisierten Ort einsammelt. D.h. der Bildpunkt für die Extraktionsoptik sollte klein sein. Dies kann realisiert werden durch starke Potentialgradienten. In diesen werden die entstandenen Ionen stark beschleunigt, und nur ein stark lokalisierter Teil der Ionen wird in den Massenfilter eingeschossen. Durch die starke Beschleunigung werden die Ionen auf ihren Trajektorien sehr steif und Ungenauigkeiten im Potentialverlauf des Gerätes führen nicht zu ei-

ner Verschlechterung der Transmissionseigenschaften des Gerätes. Eine derartige Beschaltung des Ionisators ist in Abb. 6.22 gezeigt.



**Abbildung 6.22:** Durch eine geschickte Beschaltung des Ionisators, werden die Ionen mit einer hohen Energie extrahiert, und können dadurch mit hoher Effizienz in den Massenfilter eingeschossen werden.

- **Extraktion heisser Ionen:**

In der Regel wird mit einer Ionenoptik ein kleines Volumen innerhalb des Ionisators extrahiert und in den Massenfilter injiziert. Die Dichte der gebildeten Ionen im Extraktions-Volumen ist demnach ein Mass für das Signal. Dies wird insbesondere problematisch bei *heissen Ionen*: im Ionisationsprozess können Ionen mit hoher kinetische Energie entstehen, die nur eine kleine Dichte im Extraktions-Volumen haben und deshalb nur gering zum Signal beitragen.

- **Fragmentierung:**

Die Elektronen-Energie in einem Ionisator ist in der Regel 70 eV. Bei dieser Energie durchlaufen die Ionisations-Wirkungsquerschnitte für die meisten Verbindungen ihr Maximum. Nachteil ist die starke Fragmentierung der Neutralteilchen. D.h. es wird nicht nur das primäre Mutter-Ion gebildet, sondern eine ganze Reihe von Bruchstück-Ionen mit unterschiedlicher Häufigkeit ein sog. Fragmentierungsmuster entsteht. Diese Fragmentierungsmuster überlappen sich. Um aus diesen Daten wieder die Dichten bzw. Flüsse der ursprünglichen Neutralteilchen zu extrahieren, müssen die Spektren wieder in die Einzelbeiträge zerlegt werden.

## Das Aufsammelproblem

Der Druck in einem Massenspektrometer sollte so klein wie möglich sein um Beiträge zum Hintergrund durch Dissoziation an den heissen Filamenten

etc. zu reduzieren. Weiterhin muß die freie Weglänge der Teilchen größer als die Dimension des Spektrometers sein. Schließlich arbeitet ein SEM nur bei Drücken unterhalb  $10^{-6}$  mbar. Dies macht eine Vakuum-Trennung zwischen Plasma und Massenspektrometer notwendig. Hierbei gilt es ein Optimum zu finden zwischen immer besseren Vacua und abnehmender Signalstärke. Verwendet man mehrere differentielle Pumpstufen, so wird zwar das Vakuum im Massenspektrometer immer besser, allerdings nimmt auch der Abstand zwischen Extraktionsöffnung und Massenspektrometer zu. Der Anteil an Teilchen im Molekularstrahl nimmt mit  $r^{-2}$  ab. Folgende Dinge gilt es zu beachten:

- **Messung von Fluss oder Dichte ?**

Der einfallende Fluss auf die Öffnung in der Pumpstufe, die das Massenspektrometer von dem Plasma trennt ist gegeben als:

$$\Gamma_{IN} = \frac{1}{4} n v_{therm} \quad (6.40)$$

Finden viele Stöße im Ionisator statt, das heißt, thermalisiert der einfallende Fluß dort, so hängt das Signal *nicht* explizit von der Geschwindigkeit  $v_{therm}$  ab und die Messung einer Zählrate ist demnach direkt proportional zum Zustrom an Teilchen durch die Öffnung und demnach zu  $\Gamma$ . D.h. **das Signal entspricht einer Flußmessung.**

Ist der Ionisator hingegen ideal gepumpt, so nimmt die Wahrscheinlichkeit zu ionisieren mit zunehmender Geschwindigkeit ab, da die Aufenthaltszeit im Ionisator geringer wird. Mit steigender Geschwindigkeit steigt zwar der Fluß mit  $v_{therm}$  aber die Nachweisempfindlichkeit sinkt mit  $v_{therm}$ . Demnach ist das Signal dann proportional zur Dichte  $n$ . D.h. **das Signal entspricht einer Dichtemessung.**

Ob man einem Fluß oder eine Dichte mißt, kann man anhand von Edelgasen testen, die man bei unterschiedlichem Druck in der Hauptkammer einlässt.

- **Zahl der Pumpstufen:**

Die Zahl der differentiellen Pumpstufen bestimmt das erreichbare Strahl-zu-Untergrundverhältnis [SCG99, CK71]. Der Leitwert einer Öffnung zwischen zwei Pumpstufen sei mit  $C$  bezeichnet. Für eine einfache infinitesimal dünne Blende mit einer runden Öffnung mit Radius  $r$  ist dies:

$$C = 11.7\pi r^2 [cm] \sqrt{\left(\frac{28}{M[amu]}\right) \left(\frac{T[K]}{298}\right) \frac{l}{s}} \quad (6.41)$$

Die Pumpleistung am Ort der Blende sei mit  $S$  gekennzeichnet. Der Hintergrunddruck nach  $m$  einzelnen Pumpstufen ist gegeben als:

$$n_{\text{background}} = n_0 \prod_{i=1}^m \frac{C_i}{S_i} \quad (6.42)$$

Die Dichte im Molekularstrahl, der aus dem Plasma separiert wird ist:

$$n_{\text{beam}} = \frac{1}{2} n_0 \left(\frac{\pi r^2}{2\pi x^2}\right) = \frac{1}{4} n_0 \left(\frac{r^2}{x^2}\right) \quad (6.43)$$

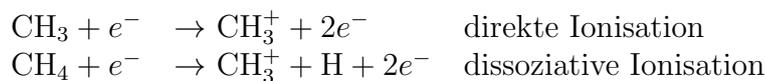
Dieser Ausdruck ergibt sich wie folgt: zunächst ist die Dichte in der Öffnung nur halb so groß wie die Dichte im Volumen, weil für einen Ort in der Blendenöffnung nur Teilchen von der Plasmaseite hindurch treten, nicht aber von der Seite des Massenspektrometers. Teilchen, die durch die Blendenfläche  $\pi r^2$  treten, verteilen sich auf die halbe Kugeloberfläche  $2\pi x^2$ , gemäß dem Radius  $x$ . Das Verhältnis aus Strahl zu Hintergrund berechnet sich demnach zu:

$$R = \frac{n_{\text{beam}}}{n_{\text{background}}} = \frac{1}{4} n_0 \frac{r^2}{x^2} \prod_{i=1}^m \frac{C_i}{S_i} \quad (6.44)$$

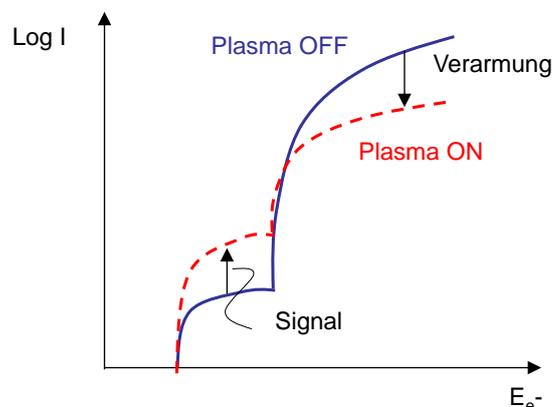
In der Praxis zeigt sich, daß eine Verringerung von  $x$  dem Abstand der einzelnen Blenden nicht beliebig klein gemacht werden kann bei gleichzeitig hoher Pumpleistung. Deshalb gibt es ein Optimum, das bei ca. 2 is 3 Pumpstufen liegt.

## 6.2.2 Ionisations-Schwellen-Massenspektrometrie

Die Energie im Ionisator ist zumeist 70 eV. Um die Fragmentierung zu reduzieren wird bei der Ionisations-Schwellen-Massenspektrometrie die Energie der Elektronen im Ionisator reduziert. Der Nachteil ist allerdings, daß das Signal um Größenordnungen kleiner ist. Mit dieser Methode ist es möglich, den Beitrag von Radikalen in einem Teilchenstrom von dem der neutralen Muttermoleküle zu unterscheiden [KN95, SCG00, PJ98]. Man nutzt den Umstand aus, daß folgende Reaktionen eine unterschiedliche Schwellenenergie haben:



Die Schwellenenergie der ersten Reaktion liegt bei 9.8 eV während die der zweiten Reaktion bei 13.6 eV liegt, da zusätzlich zur Ionisation noch ein Bindungsbruch stattfindet. D.h. stellt man die Elektronen-Energie auf einen Wert zwischen 10 und 13 eV so erhält man auf dem Masskanal 15 amu nur Beiträge von  $\text{CH}_3$  Radikalen.



**Abbildung 6.23:** Signalverlauf bei der Ionisations-Schwellen-Massenspektrometrie.

### 6.2.3 Anlagerungs-Spektroskopie

Eine Alternative zur Ionisations-Schwellen-Massenspektrometrie stellt die Anlagerungs-Spektrometrie dar, bei der durch Elektronen-Anlagerung negative Ionen gebildet werden. Bei diesem Prozess ist die Fragmentierung sehr gering. Der Nachteil ist, daß die Elektronen-Energien sehr klein sein müssen und gängige Massenspektrometer bei diesen Betriebsmodi, den Elektronenstrom nur durch starkes Heizen der Filamente erzeugen können, was ein häufiges Filament wechseln nötig macht. Zum anderen sind die Wirkungsquerschnitte für Elektronen-Anlagerung oft nicht bekannt und damit eine Quantifizierung der Daten erschwert.

### 6.2.4 Hohlraum-Methode

Ein grundsätzlich anderer Zugang zum Nachweis von Teilchenflüssen aus einem Plasma ist die Hohlraum-Methode [PTH<sup>+</sup>89, NDA94, HSSJvK00, KvdSSS00]. Hierbei wird ein Teilchenstrom in eine definierte Geometrie gelenkt. In dieser können Teilchen zwischen den Wänden reflektiert werden und lagern sich gemäß ihrem Haftkoeffizienten auf den Oberflächen ab. Mit dieser Methode kann man die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit von Wachstumsprecursoren in einem reaktiven Plasma bestimmen. Deren Identität kann man allerdings nicht bestimmen.

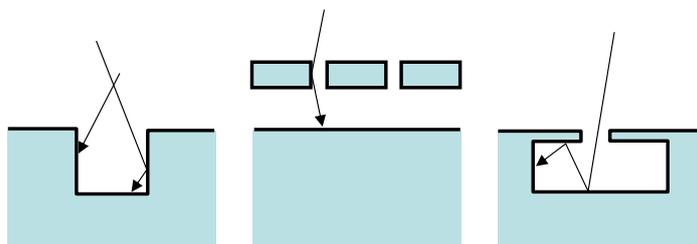


Abbildung 6.24: Hohlraum-Methode.

Im einfachsten Fall betrachtet man das Verhältnis der Schichtdicken auf den inneren Flächen in einem Hohlraum oben und unten, wie es in Abb. 6.24 skizziert ist. Wir betrachten den Fall eines rechteckigen Hohlraums in den die Teilchen über einen Schlitz eintreten können. Weiter wird angenommen, daß der Abstand der Seitenwände viel größer als die Höhe des Hohlraums ist und die freie Weglänge der Neutralteilchen viel größer als die Abmessungen des Hohlraums. demnach werden Gasphasenstöße vernachlässigt und die Teilchen können als ballistisch angesehen werden. Es wird angenommen, daß bei jeder Reflektion ein Anteil  $\beta$  verloren geht (entweder durch Schichtwachstum gemäß einem Haftkoeffizienten  $s$  oder durch Reaktion zu einem stabilen Molekül mit der Wahrscheinlichkeit  $\gamma$ , siehe Kap. 2), während ein Anteil  $(1 - \beta)$  reflektiert wird. Demnach ergibt sich folgende Reihe für die Beschichtung am Boden des Hohlraums:

$$N_{unten} = \beta N_p + (1 - \beta)(1 - \beta)\beta N_p + (1 - \beta)^4 \beta N_p \dots \quad (6.45)$$

$$N_{unten} = \beta N_p + N_p \sum_{i=1}^{\infty} \beta(1 - \beta)^{2i} = \quad (6.46)$$

$$= \beta N_p + \frac{(1 - \beta)^2}{\beta(2 - \beta)} N_p \quad (6.47)$$

In selben Maße kann man auch die Beschichtung auf der inneren Fläche oben im Hohlraum bestimmen, gemäß:

$$N_{oben} = (1 - \beta)\beta N_p + (1 - \beta)^3\beta N_p + (1 - \beta)^5\beta N_p \dots \quad (6.48)$$

$$N_{oben} = N_p \sum_{i=1}^{\infty} \beta(1 - \beta)^{2i-1} = \quad (6.49)$$

$$= \frac{(1 - \beta)}{\beta(2 - \beta)} N_p \quad (6.50)$$

Bildet man das Verhältnis aus der Zahl der Teilchen die oben und unten verloren gehen, so erhält man:

$$\frac{N_{oben}}{N_{unten}} = \frac{(1 - \beta)}{\beta(2 - \beta)} \left( \beta N_p + \frac{(1 - \beta)^2}{\beta(2 - \beta)} \right)^{-1} = (1 - \beta) \quad (6.51)$$

Diese Ableitung berücksichtigt noch nicht die laterale Schichtdickenverteilung auf den Innenseiten des Hohlraums. Hierzu kann man für jede Reflexion entweder als eine spekulare Reflexion annähern oder eine Cosinusverteilung für die von der Oberfläche desorbierenden Teilchen postulieren. Aus der entsprechenden Modellierung dieser lokalen Verteilung der Schichtdicken im Hohlraum, läßt sich  $\beta$  genau bestimmen.

Eine einfachere Abschätzung ist allerdings schon auf der Basis des Vergleich des Integrals über die Schichtdickenverteilung auf der unteren und der oberen Innenseite des Hohlraums möglich. Das Verhältnis dieser integrierten Schichtdicken, ist ein Maß für die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta$  ( $\beta$  beinhaltet den Haftkoeffizienten  $s$ , gemäß  $\beta = s + \gamma$ , siehe Kap. 2). Das Verhältnis der integrierten Schichtdickenverteilungen ist direkt proportional zu dem Faktor  $(1 - \beta)$ . Falls  $\beta \rightarrow 0$ , sind die Schichtdicken oben und unten gleich, da die Teilchen nahezu beliebig viele Stöße überleben. Die Wahrscheinlichkeit irgendwo auf einer inneren Oberfläche des Hohlraums zu deponieren wird demnach gleich. Falls  $\beta \rightarrow 1$ , haben die Teilchen keine Möglichkeit die erste Reflektion auf der unteren Innenseite des Hohlraums zu überleben. Demnach wird die integrale Schichtdicke auf der oberen Innenseite des Hohlraums nahezu Null  $N_{oben} = 0$ .

Diese Beschreibung zeigt, daß der Vergleich der Beschichtungsraten oben und unten in einem Hohlraum ein direktes Maß für die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta$  ist. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es besonders empfindlich für Teilchen mit einem hohen Haftkoeffizienten ist,

da  $\beta = 0.8$  und  $\beta = 0.9$  deutlich unterschieden werden können. Bei kleinen Werten für  $\beta < 0.01$  wird man immer eine homogene Beschichtung in dem Hohlraum beobachten und ein Unterschied entsprechend  $\beta = 10^{-3}$  und  $\beta = 10^{-4}$  kann nicht aufgelöst werden. Für letztere Teilchen ist die Massenspektrometrie mit der Methode der Abklingzeit von Vorteil.

## Literaturverzeichnis

- [Eck91] W. Eckstein. *Computer Simulation of Ion Solid Interactions*. Springer Series in Materials Science, Berlin and Heidelberg, 1 edition, 1991.
- [Sig81] P. Sigmund. Sputtering by ion bombardment: Theoretical concepts. In R. Behrisch, editor, *Sputtering by Particle Bombardment I*, pages 9–71. Springer, Berlin, 1981.
- [Tho68] M.W. Thompson. *Philos. Mag.*, 18:377, 1968.

# Kapitel 7

## Messmethoden der Oberflächenphysik

### 7.1 Messmethoden im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)

#### 7.1.1 Elektronenspektroskopie

Viele Messmethoden der Oberflächenphysik verwenden Elektronen als Sonden. Durch die begrenzte Eindringtiefe tragen Energie und Richtung von reflektierten Elektronen oder über Photoeffekt erzeugten Elektronen nur Informationen direkt über die Oberfläche. Bei Photonen als Sondenteilchen ist die Informationstiefe oftmals sehr viel größer.

Die freie Weglänge von Elektronen in dem Festkörper wird durch die sogenannte **universelle Kurve** beschrieben. Nahezu unabhängig von dem Element das untersucht wird stellt sich die gleiche freie Weglänge ein. Diese hat ein Minimum bei 100 eV mit einer Eindringtiefe von ungefähr 10 Å. Die Form dieser universellen Kurve ergibt sich wie folgt:

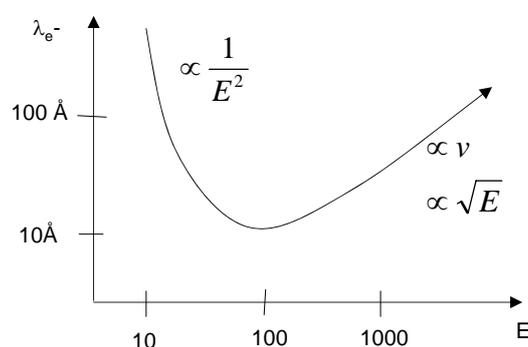
- Zustandsdichte bei kleinen Energien

Zu niedrigen Energien hin, wird die freie Weglänge größer, da immer weniger Elektronen im Festkörper an Streuprozessen teilnehmen können. Da bei einem Streuprozeß eines einfallenden Elektrons mit Energie  $E$  mit einem Elektron des Festkörpers muß dieses nach dem Pauli-Verbot in einen unbesetzten Zustand gestreut werden muß. Dabei sind nur Zustände innerhalb von einer Kugelschale der Fermi-Kugel mit einer Dicke  $E$  für diesen Streuprozeß zugänglich. Das Volumen des Phasenraums dieser Kugelschale skaliert mit  $E^2$ . Demnach nimmt die freie

Weglänge mit steigender Energie gemäß  $1/E^2$  zu.

- Energieabhängigkeit der Streuung bei hohen Energien

Bei hohen Energien kommt zum tragen, daß die Kleinwinkelstreuung mit der Teilchengeschwindigkeit skaliert (siehe Bethe-Bloch-Formel). D.h. bei hohen Elektronen-Geschwindigkeit wird die Ablenkung gering und damit die freie Weglänge größer.



**Abbildung 7.1:** Universelle Kurve zur Eindringtiefe der Elektronen in einen Festkörper.

Der Erfolg der Elektronen-basierten Oberflächendiagnostiken ist im wesentlichen mit der Entwicklung verbesserter Vakuumverfahren verknüpft. In der Anfangsphase, waren die Signale dieser Verfahren durch Kontamination der Oberflächen überlagert und eine genaue Aufklärung von Strukturen und Mechanismen nicht möglich. Tab. 7.1 gibt eine Übersicht der wichtigsten Elektronen-basierten Methoden wieder.

- **Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)**

Bei der Photoelektronen-Spektroskopie, werden durch Röntgenphotonen per Photoeffekt Elektronen aus der Oberfläche emittiert. Die kinetische Energie dieser Elektronen wird gemessen, die sich aus der Differenz der Photonenenergie, der Bindungsenergie und der Austrittsarbeit aus dem Festkörper ergibt, wie in Abb. 7.2 illustriert.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (7.1)$$

Meßgröße	Acronym	physikalischer Effekt
Struktur	LEED (Low energy electron diffraction)	Beugung
	ISS (Ion surface scattering)	Streuung
	STM (Scanning Tunnelling Microscopy)	Tunneleffekt
Zusammensetzung	XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)	Photoeffekt
	AES (Auger electron spectroscopy)	Photoeffekt
	EELS (Electron energy loss spectroscopy)	Inelastische Streuung
Bandstruktur	PE (Photoemission)	Photon Absorption
	IPE (Inverse Photoemission)	Inverse Photon Emission

**Tabelle 7.1:** Eine Auswahl von Verfahren der Elektronen-Spektroskopie

Falls die Elektronen aus inneren Schalen stammen sind die entstehenden Peaks in dem Energiespektrum der Elektronen scharf, da diese tiefen Energieniveaus im Festkörper an der chemischen Bindung im Festkörper nicht teilnehmen. Dadurch sind sie charakteristisch für die einzelnen Elemente.

Die Lage dieser scharfen Photoelektronen-Peaks der inneren Elektronen kann allerdings leicht verschoben sein, da die Bindungsenergie von den Nachbaratomen abhängt: befinden sich zum Beispiel elektronegative Atome in der Umgebung eines Atoms ist der Peak in charakteristischer Weise zu höheren Bindungsenergien verschoben. So tauchen beim **C1S**-Peak zwei Nachbarpeaks bei höheren Bindungsenergien auf, falls Graphit oxidiert wird und an der Oberfläche CO und CO<sub>2</sub> Gruppen vorliegen. Wegen der Elektronnegativität von Sauerstoff tritt eine Ladungsverschiebung auf, die zu einem  $\delta^-$  am Ort des Sauerstoffatoms und einem  $\delta^+$  am Ort des Kohlenstoff. Die  $\delta^+$ -Ladung am Ort des Kohlenstoffatom bewirkt eine höhere Bindungsenergie für das Rumpfelektrons. Wegen dieser Empfindlichkeit wird XPS deshalb fpr diese Anwendung auch als ESCA bezeichnet (ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung der Photoelektronen kann

tabelliert werden, da er nahezu unabhängig von der chemischen Umgebung ist. Demnach wird XPS zur Quantifizierung der Zusammensetzung von Proben verwendet.

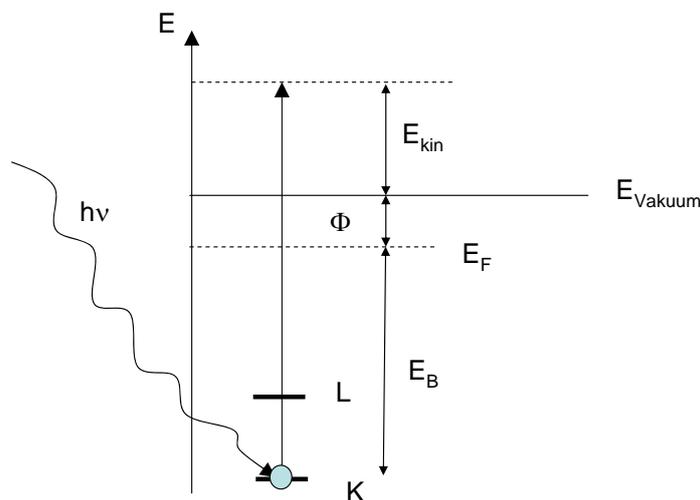


Abbildung 7.2: Termschema zur XPS.

Bei der Analyse der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen in einem XPS Spektren, gilt es zu beachten, daß in Gl. 7.1 die Austrittsarbeit des Detektors und nicht des die der Probe maßgeblich ist.

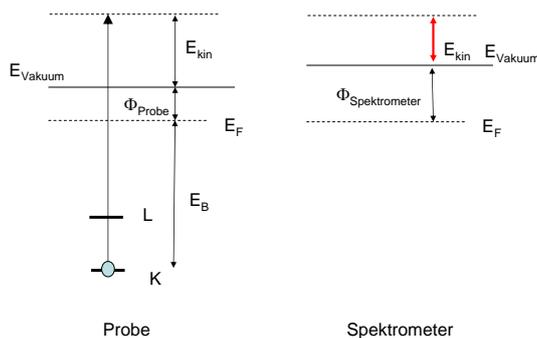


Abbildung 7.3: Für die Bestimmung der kinetischen Energie ist die Austrittsarbeit des Spektrometers entscheidend.

In der XPS-Messung sind die Probe und der Detektor elektrisch miteinander verbunden, d.h. die Fermi-Niveaus gleichen sich an. Ein Elektron,

das aus der Probe ausgelöst wird, muß auf der Oberfläche eines Detektors wieder in einen anderen Festkörper eintreten, um als Strom gemessen zu werden. Abb. 7.3 macht deutlich, daß hierfür die Austrittsarbeit des Detektors wichtig ist.

Weiterhin gilt zu beachten, daß bei der Verwendung einer einfachen Röntgenröhre als Quelle, in den Spektren die Peaks mehrfach auftauchen könne, da die Röntgen-Linien durch die Feinstruktur aufgespalten sind und zu dem mehrere Linien gleichzeitig zum Signal beitragen. Dies kann man nur ausschließen indem man eine Röntgenröhre mit zusätzlichem Monochromator verwendet.

• **Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)**

Bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie wird zunächst wieder ein Rumpf-Elektron (K) durch Photonen herausgelöst. Das Rumpfloch (Energie  $E_K$ ) wird durch ein Elektron in einer höheren Schale ( $E_{L_1}$ ) aufgefüllt; die dabei frei werdende Energie ( $E_K - E_{L_1}$ ) wird für die Freisetzung eines weiteren Elektrons (Energie  $E_{L_2}$ ) genutzt bei gegebener Austrittsarbeit  $\Phi$ . Die Bezeichnung der Übergänge folgt der Notation der einzelnen Schalen. In diesem Beispiel ist es ein KLL-Übergang, wie in Abb. 7.4 gezeigt. Die kinetische Energie des frei gesetzten Elektrons ist demnach:

$$E_{kin} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \Phi \tag{7.2}$$

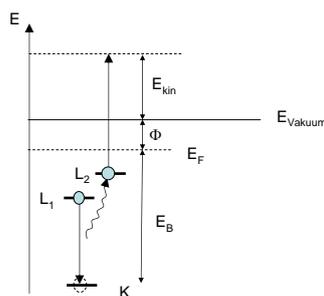


Abbildung 7.4: Termschema der AES.

Die Quantifizierung von Auger-Spektren ist nicht einfach, da die herausgelösten Elektronen, äußere Elektronen sind und der Wirkungsquerschnitt stark von der chemischen Bindung abhängt i der diese Elektro-

nen sich befinden. Demnach müssen Auger-Spektren in der Regel mit anderen Methoden kalibriert werden.

- **Elektronenbeugung (LEED)**

Zur Strukturbestimmung von kristallinen Oberflächen ist die Beugung von nieder-energetischen Elektronen ein Standard-Verfahren (LEED, low energy electron diffraction). Sie erfolgt ähnlich zur Röntgenbeugung bei Volumenkristallen. Für elastische Streuung gilt:

$$\vec{k}_{OUT} = \vec{k}_{IN} + \vec{g} \quad (7.3)$$

Hierbei sind  $\vec{k}_{IN}$  und  $\vec{k}_{OUT}$  die Wellenvektoren der ein- und ausfallenden Elektronen, die im Betrag gleich sind, und der Vektor  $\vec{g}$  der Kristallimpuls. Da die Eindringtiefe der Elektronen gering ist, findet die Beugung allerdings nur an den obersten Monolagen teil. Dies hat zur Folge, daß bei der Streuung der Kristallimpuls senkrecht zur Oberfläche  $\vec{g}_{\perp}$  keine Erhaltungsgröße und nur die Periodizität des Wellenvektors in der Oberfläche  $\vec{g}_{\parallel}$  betrachtet werden muß. Es gilt:

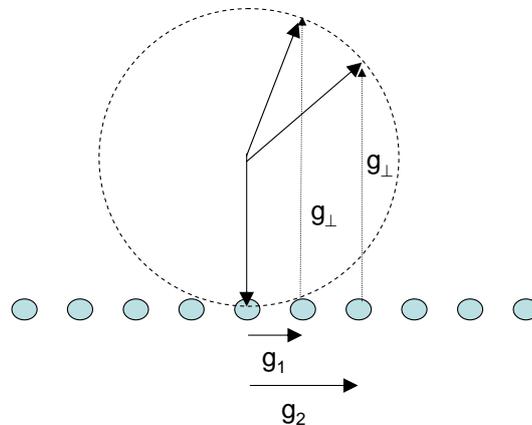
$$\vec{k}_{OUT} = \vec{k}_{IN} + \vec{g}_{\parallel} + \vec{g}_{\perp} \quad (7.4)$$

mit einer beliebigen Länge für den Vektor  $\vec{g}_{\perp}$ . Wie bei der Röntgenbeugung konstruiert man eine Ewaldkugel (siehe Abb. 7.5) im reziproken Raum. Jeder erlaubter  $\vec{g}_{\parallel}$  Vektor an der Oberfläche entspricht einem Stab senkrecht zur Oberfläche, entsprechend beliebiger Längen für  $\vec{g}_{\perp}$ . Dort wo diese Stäbe die Ewaldkugel schneiden ist der Endpunkt der erlaubten Vektoren  $\vec{k}_{OUT}$ . Diese Vektoren geben demnach die Richtung der Beugungspeaks an.

### 7.1.2 Strukturbestimmung mit Ionenstrahlen

Bei der Strukturbestimmung per Elektronenbeugung erhält nur Information über die großskalige Ordnung, da die Methode auf der kohärenten Überlagerung der Elektronenwellen basiert.

Streut man allerdings nieder-energetische (keV) Ionen an den Oberflächen erhält man Information über die lokale Nahordnung, da im Unterschied zur Beugung bei der Streuung die Kinematik des Einzelstoßes wichtig sind. Die Ionenstreuung ist elementempfindlich, oberflächenempfindlich und struktursensitiv:



**Abbildung 7.5:** Ewald-Konstruktion zur Elektronenbeugung an Oberflächen. Der Kristallimpuls senkrecht zur Oberfläche ist keine Erhaltungsgröße.

- **elementempfindlich**

Nach der Kinematik eines Stoßes zwischen Ion und Oberflächenatom (gegeben durch die Massen, Energie und Streuwinkel) kann man aus der Energie des gestreuten Ions die Masse der Oberflächenatome bestimmen. Daraus wird die chemische Information abgeleitet.

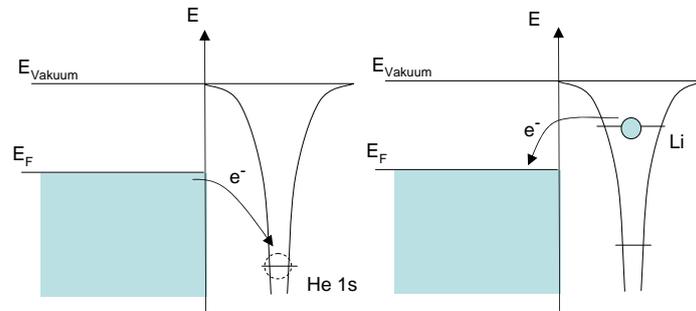
- **oberflächenempfindlich**

Die Wahrscheinlichkeit von Ionen zu neutralisieren wird sehr groß, wenn sie in den Festkörper eindringen. Deshalb können reflektierte **Ionen** nur von Streuprozessen an der Oberfläche stammen.

Durch die Auswahl des Ions, kann man zusätzlich die Informationstiefe der Diagnostik festlegen. Verwendet man Ionen mit hoher Ionisierungsenergie, liegt das unbesetzte Niveau im Ion sehr viel tiefer als die Fermi-Kante im Festkörper. Dementsprechend wird die Wahrscheinlichkeit groß, daß dieses Loch aufgefüllt wird (siehe Abb. 7.6). Diese Neutralisation findet in der Regel als Auger-Neutralisation statt, da die frei werdende potentielle Energie für die Emission eines Sekundärelektron verbraucht wird. Falls man dennoch im gestreuten Signal ein Ion beobachtet, so ist sichergestellt, daß die Streuung wirklich nur an der obersten Atomlage stattgefunden haben kann. Ein solches Sondenion ist zum Beispiel Helium.

Im Gegensatz dazu haben Alkali-Ionen eine kleine Ionisierungsenergie.

Bei ihnen ist die Wahrscheinlichkeit endlich, daß das Ion nicht neutralisiert wird. D.h. mißt man im gestreuten Signal Ionen so können diese von Streuprozessen innerhalb der ersten Atomlagen herrühren.

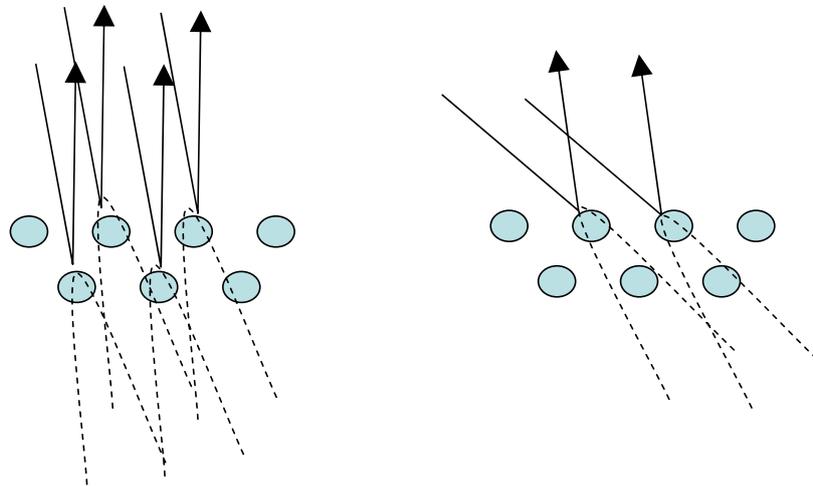


**Abbildung 7.6:** Je nach Verhältnis zwischen Ionisierungsenergie und Austrittsarbeit findet Neutralisation oder Ionisation statt.

- **strukturempfindlich**

Der Wirkungsquerschnitt für Streuung für Ionen mit Energien im Bereich keV ist in geeigneter Größe, daß bei einer Variation des Auftreffwinkels der Ionen die Streuung an den obersten Ionen einen Schattenkegel erzeugt in dem Atome der zweiten und dritten Lage verschwinden oder auftauchen können, wie in Abb. 7.7 illustriert. D.h. bei einer Messung unter Variation des Ein- bzw. des Ausfallwinkels bekommt man eine starke Variation der Streuintensität, je nachdem wie viele Streupartner zur Verfügung stehen.

Dies ist im Unterschied zu der Streuung von MeV Ionen wie bei der Methode Rutherford Backscattering (RBS). Hier ist der Wirkungsquerschnitt sehr klein, und eine Abschattung tritt nur in bestimmten Kristallrichtungen (Channelling) auf, bei der Ionen tief in den Festkörper eindringen.



**Abbildung 7.7:** Strukturbestimmung durch Ionenstreuung. Falls die zweite Lage in den Schattenkegel der ersten tritt findet eine Reduktion des Signals statt.

# Kapitel 8

## Messmethoden Optische Eigenschaften

Im folgenden werden die wesentlichen optischen Messverfahren, die in der Plasmatechnik maßgeblich sind diskutiert.

### 8.1 Allgemeines

#### 8.1.1 Optische In-Situ Diagnostik

Optische Diagnostiken haben den großen Vorteil, dass sie mit den Drücken eines Plasma kompatibel sind. Durch die Einkopplung eines Diagnostikstrahls, kann die Grenzfläche zwischen Plasma und Werkstück, berührungslos untersucht werden. Als Geometrie dieser Beobachtung definiert sich sofort eine Einfallsebene des Lichts, aufgespannt durch die Einfallrichtung und die Oberflächennormale der Oberfläche. Als Einfallswinkel wird oftmals ein Winkel in der Nähe von  $70^\circ$  gewählt, nahe dem Brewsterwinkel, damit möglichst viel Licht in die Probe gelenkt wird und durch Reflexion an der Rückseite wieder herauskommt. Damit trägt der reflektierte Lichtstrahl die maximale Information über den Film.

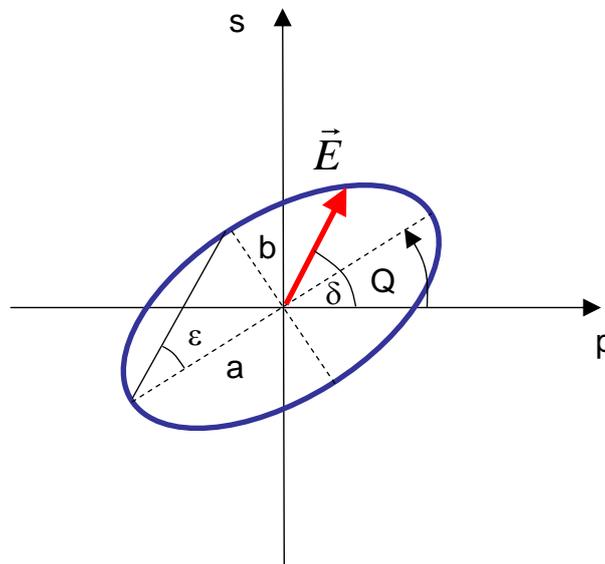
Der Nachteil der optischen Methoden ist es, dass die Analyse ein optisches Modell erfordert, das mehrdeutig sein kann. Weiterhin erfordern optische Methoden eine Reflexionsgeometrie, d.h. zwei Fenster in der Plasmaanlage, die oftmals im kommerziellen Kontext selten zur Verfügung stehen.

Optische Messmethoden lassen sich grob in Reflektometrie und Ellipsometrie unterteilen. Bei der Reflektometrie erfolgt eine Intensitätsmessung, die sich z.B. durch Interferenz bei einem aufwachsende Film fortlaufend ändert. Hier ist die Empfindlichkeit begrenzt. Bei Polarisation aufgelösten Methoden

wie der Ellipsometrie allerdings misst man die Änderung des Polarisationszustandes ist unabhängig von der absoluten Intensität. Diese sind deutlich empfindlicher.

### 8.1.2 Beschreibung des Polarisationszustandes von Licht

Alternativ zu dieser Formulierung läßt sich der Polarisationszustand auch durch die Beschreibung der Form der Ellipse ableiten.



**Abbildung 8.1:** Beschreibung des Polarisationszustandes von Licht.

$$\chi = \frac{E_p}{E_s} = \frac{|E_p|}{|E_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} \quad (8.1)$$

Diese Größe  $\chi$  ist mit der Verkippung der Ellipse  $Q$  und der Elliptizität  $\epsilon$  verknüpft via:

$$\chi = \frac{\tan Q + i \tan \epsilon}{1 - i \tan Q \tan \epsilon} \quad (8.2)$$

Diese Elliptizität  $\epsilon$  ist mit den Halbachsen der Ellipse verknüpft via:

$$\pm \frac{b}{a} = \pm \tan \epsilon \quad (8.3)$$

Das Vorzeichen unterscheidet links-drehend und rechts-drehende Polarisation. Damit ergibt sich für  $Q$  und  $\epsilon$ :

$$\tan 2Q = \frac{2\Re\chi}{1 - |\chi|^2} \quad (8.4)$$

und

$$\sin 2\epsilon = \frac{2\Im\chi}{1 + |\chi|^2} \quad (8.5)$$

## 8.2 Reflektometrie

Die einfachste Möglichkeit zur Bestimmung der optischen Eigenschaften ist eine Messung des Reflektionsvermögens. Dies kann spektral aufgelöst in einer Transmissions- oder Reflektionsmessung erfolgen, aber auch in-situ während eines Plasmaprozesses.

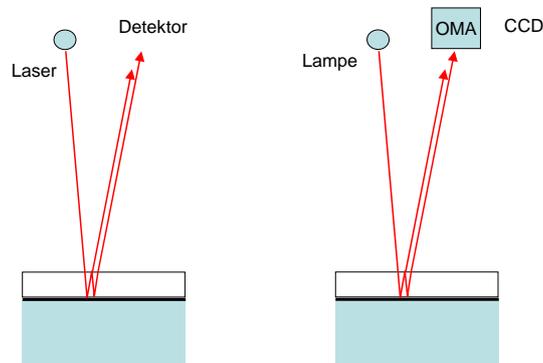


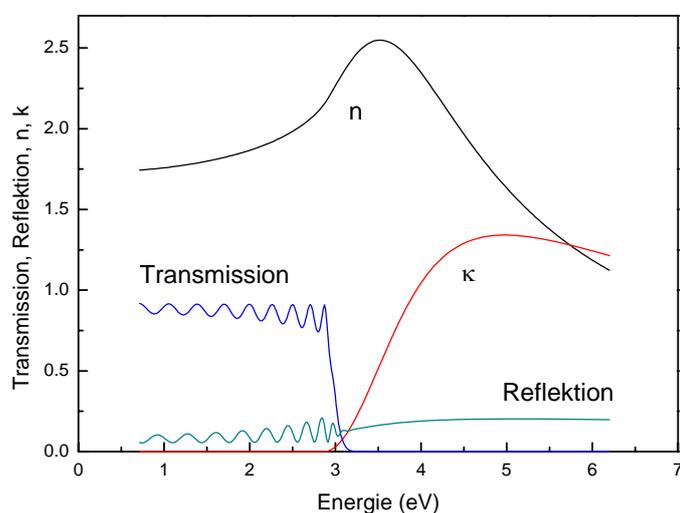
Abbildung 8.2: Typische Anordnung einer Interferometriemessung.

Die Transmissionsmessung läßt sich in einem Plasmaprozeß nur schwierig in situ realisieren. Ein Sonderfall ist die Temperaturmessung von geheizten Wafern. Hierbei macht man eine Bestimmung der Bandlücke eines Wafers die von der Temperatur abhängt. Der empirische Zusammenhang ist:

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (8.6)$$

Hierbei sind  $\alpha$  und  $\beta$  empirische Parameter. In dem Meßaufbau ist die Strahlungsquelle die Heizwendel die sich unterhalb des Wafers befindet, während die Optik den Wafer von außen betrachtet. Die Bandkante ergibt sich dann aus der Wellenlänge ab der diese Optik, die Emission der Heizwendel nicht mehr sieht.

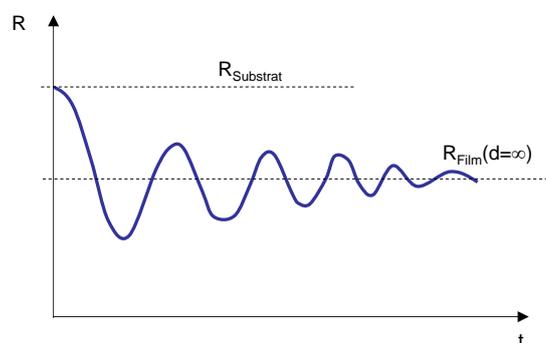
Für die Auswertung von Transmissions oder Reflektionsmessungen ist es wesentlich ein komplettes optisches Modell des Filmes bzw. der Messung zu erstellen. Mit Hilfe dieses Modell können dann die Messungen quantitativ ausgewertet werden. Ein Beispiel für eine solche Auswertung ist in Abb. 8.3 gezeigt, bei der die Transmission eines 100 nm dicken Filmes mit Hilfe eines Tauc-Lorenz-Modells angepasst wurde.



**Abbildung 8.3:** Transmissionsmessung eines 100 nm Filmes unter der Annahme einer Tauc-Lorenz-Dispersion.

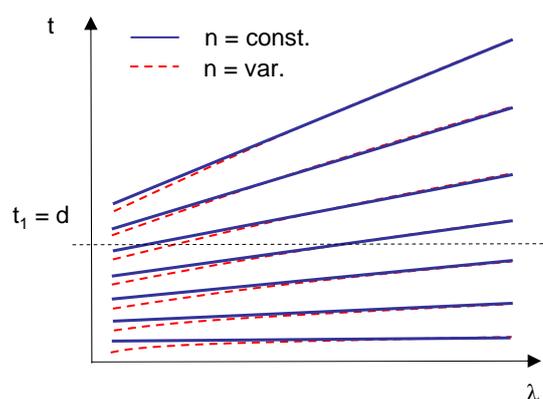
Welche Möglichkeiten gibt es bezüglich einer in-situ Messung? Hier wird oftmals ein Laser an der Probe reflektiert und eine Photodiode mißt dann die Interferenzen während des Plasmaprozesses. Alternativ dazu ist es auch möglich eine weiße Lichtquelle zu verwenden und auf der Empfängerseite eine spektrale Auflösung mittels Spektrographen vorzunehmen. Dies hat den Vorteil, daß redundante Information über die Schichtdicke gemessen wird.

Bei einem Einwellenlängen-Interferometer ist das Meßsignal typischerweise wie in Abb. 8.4 dargestellt. Man erkennt eine periodische Änderung der reflektierten Intensität mit dem Aufwachsen eines dünnen Filmes. Aus dem Einfallswinkel und der Phasenverschiebung läßt sich aus dem Abstand



**Abbildung 8.4:** Interferenzsignal eines Einwellenlängen-Interferometers.

der Maxima bzw. Minima die optische Dicke  $nd$  ableiten. Diese Auswertung gelingt allerdings sehr viel genauer falls direkt ein optisches Modell der Messung verwendet wird. Dabei wird die absolute Änderung der Reflexivität ausgewertet. Zu Beginn entspricht die Intensität der Reflexivität des Substrates. Bei einem unendlich dicken Film ist die Reflexivität dann bestimmt durch den Brechungsindex des Filmes. Während der Beschichtung findet ein Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen statt. Nur mit der quantitativen Modellierung ist es möglich etwas über den absoluten Brechungsindex, bzw. über die Extinktion zu erfahren.

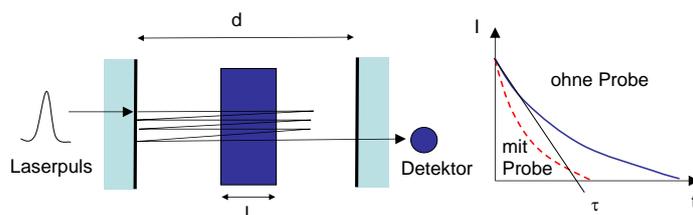


**Abbildung 8.5:** Verteilung der Maxima einer spektral aufgelösten Interferenzmessung.

Diese Auswertung eines Einwellenlängen-Interferogramms kann immer

noch mehrdeutig sein. Bei einer spektral aufgelösten Messung, erhält man eine Verteilung der Maxima der Intensität wie in Abb. 8.5 gezeigt. Man erkennt, daß mit zunehmender Wellenlänge der Abstand der Maxima immer größer wird. Dies ist verständlich, da bei große Wellenlängen der Schichtdickenunterschied zwischen den Maxima immer größer wird. Bei einem konstanten Brechungsindex ergeben sich Geraden in der Auftragung Zeit gegen Wellenlänge. Falls der Brechungsindex variiert (in Abb. ist der Brechungsindex bei kleinen Wellenlängen höher) ergibt sich eine charakteristische Verbiegung dieser Geraden.

Diese Art von Messungen kann auch orts-aufgelöst erfolgen indem man bei dem Laserinterferometer einen CCD Kamera als Detektor verwendet. Diese Art von Messmethode wird oftmals bei der Beurteilung der Photoresist Beschichtung in der Halbleiterindustrie eingesetzt. Hier ist es wesentlich, daß eine definierte Dicke der Schicht eingestellt wird um die Selektivität des nachfolgenden Ätzprozesses zu gewährleisten (endpoint detection). Hier eignet sich Reflektometrie besonders, da die verwendeten Polymere im sichtbaren transparent sind und damit ausgeprägte Interferenzen produzieren.



**Abbildung 8.6:** Cavity-Ring-Down-Spektroskopie.

Hat man sehr schwache Absorption kann man auch empfindlichere Methoden einsetzen um die optischen Eigenschaften zu bestimmen. Ein besonders empfindliche Absorptionsmessung ist die Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS, Abb. 8.6). Hierbei wird ein Laserpuls in einer Laserkavität hoher Güte eingeschert. er wird vielfach reflektiert und wird auf einem Spiegel nur schwach ausgekoppelt. Hat man einen Detektor hinter diesem Spiegel so beobachtet man ein exponentiell abklingendes Signal. Befindet sich nun zwischen den Spiegeln eine Probe, so wird der Laserpuls zusätzlich geschwächt und das Abklingen der Intensität erfolgt schneller. Aus dem Unterschied zwischen der Abklingzeit mit und ohne Probe läßt sich auf die Absorption zurück schließen. Wesentlich ist hierbei, daß die Absorptionsmessung über eine *Zeitmessung* realisiert ist. Die direkte Messung einer Intensitätsänderung mit und ohne Probe ist zu unempfindlich. Für die Abklingzeit  $\tau$  gilt:

$$\tau = \frac{d}{(1 - R) + kl} \quad (8.7)$$

Hierbei ist  $d$  die Länge der Kavität,  $l$  die Länge der Probe,  $R$  die Reflektivität der Laserspiegel,  $k$  die Extinktion. Man erkennt daß die Abklingzeit sehr lang wird, wenn  $R$  in der Nähe von 1 ist. Erst dann ist der Laserpuls lange genug in der Kavität eingesperrt um entsprechend über die Schwächung zu einem auswertbaren Signal zu führen.

Ein weiter empfindliche Methode ist die Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS). Hierbei wird ein Laserstrahl knapp an einer Probe vorbei geführt (siehe Abb. 8.7). Die Probe befindet sich in einer Flüssigkeit. Eine monochromatische Lichtquelle fällt auf die Probe ein. Wird Licht dieser Quelle absorbiert, so erwärmt sich die Probe leicht. Diese Erwärmung führt zu einem Brechungsindexgradienten innerhalb der Flüssigkeit oberhalb der Probe. Im Bereich dieses Brechungsindexgradienten wird der Laserstrahl abgelenkt. Diese Ablenkung wird auf einem ortsempfindlichen Detektor sichtbar gemacht.

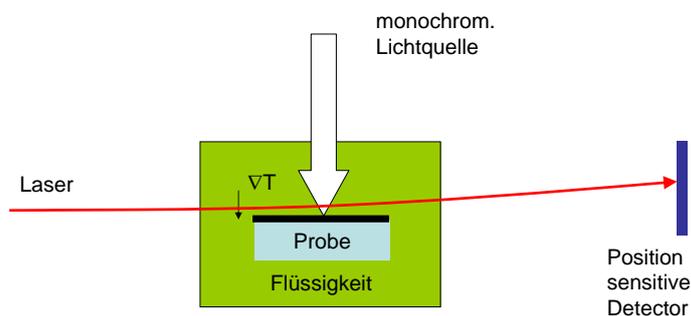


Abbildung 8.7: Photothermal Deflection Spectroscopy.

## 8.3 Ellipsometrie

Im Unterschied zur Reflektometrie wird bei der Ellipsometrie zusätzlich der Polarisationsgrad des reflektierten Lichtes gemessen. Dies erhöht die Genauigkeit der Methode um Größenordnungen.

### 8.3.1 Berechnung Strahlengang

#### Jones-Formalismus

Die Propagation von Licht durch ein optisches System läßt sich durch Matrizen beschreiben, innerhalb eines Koordinatensystems relativ zu der Einfallsebene (siehe Abb. 8.1). Die Richtungen sind parallel  $p$  und senkrecht  $s$  zur Einfallsebene. Die Reflektionskoeffizienten sind die Eigenwerte dieses Koordinatensystem  $r_p$  and  $r_s$ . Die Achse der Transmission des Polarisator liegt unter einem Winkel  $P$  zur Einfallsebene. Die des Analysators bei  $A$ . Wir betrachten zunächst eine ebene Welle, die man mit einem sogenannten Jones-Vektor beschreiben kann mit Komponenten  $E_p$  and  $E_s$  entsprechende den elektrischen Feldamplituden.

$$\vec{E}_{ein} = \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix} \quad (8.8)$$

Die Transmission durch einen Polarisator ist durch eine Matrix  $\hat{T}$  gegeben. Falls diese Transmissionsachse parallel zur Einfallsebene liegt, erhält man:

$$\hat{T} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8.9)$$

Diese Transmissionsachse könnte allerdings gegenüber der Einfallsebene verkippt sein. Die notwendige Dreh-Transformation wird durch eine Matrix  $\hat{D}$  bewerkstelligt mit einem Winkel  $\alpha$  als Drehwinkel.

$$\hat{D}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (8.10)$$

Die Reflexion an der Probe ist gegeben als:

$$\hat{R} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \quad (8.11)$$

#### Müller Matrix Formalismus

Die Propagation von nur teilweise kohärentem Licht kann mittels dem Müller Matrix Formalismus beschrieben werden, die auf Intensitäten und nicht Feldamplituden beruht. Das Licht wird hierbei mittels eines Stokesvektors beschrieben:

$$S = \begin{bmatrix} I_0 \\ I_x - I_y \\ I_{+\frac{1}{4}\pi} - I_{-\frac{1}{4}\pi} \\ I_{\text{rechts}} - I_{\text{links}} \end{bmatrix} \quad (8.12)$$

Jedes optische Element besitzt eine entsprechende Müller-Matrix. Ein Linear-Polarisator ist:

$$M_{\text{polarizer}} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8.13)$$

Die Drehung um einen Winkel  $\Theta$  ist:

$$M_{\text{rotation}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\Theta & \sin 2\Theta & 0 \\ 0 & -\sin 2\Theta & \cos 2\Theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8.14)$$

Die Reflektion von Licht an einer Probe, die durch die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  beschrieben wird ist:

$$M_{\text{sample}} = \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\Psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\Psi \cos \Delta & \sin 2\Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\Psi \sin \Delta & \sin 2\Psi \cos \Delta \end{bmatrix} \quad (8.15)$$

der ausfallende Stokes-Vektor für Licht, daß unter 45 Grad zur Einfallsebene linear polarisiert ist, ist:

$$S_{OUT} = M_{\text{sample}} M_{\text{rotation}} \left( -\frac{\pi}{4} \right) M_{\text{polarization}} M_{\text{rotation}} \left( \frac{\pi}{4} \right) S_{IN} \quad (8.16)$$

This results in:

$$S_{OUT} = \begin{bmatrix} 1 \\ -\cos 2\Psi \\ \sin 2\Psi \cos \Delta \\ -\sin 2\Psi \sin \Delta \end{bmatrix} \quad (8.17)$$

Die Depolarisation wird berücksichtigt in dem man annimmt, daß nicht alle Intensitäten zum Polarisationszustand beitragen. D.h. die Summe der einzelnen Komponenten von  $S_{out}$  addieren sich nicht zu 1. Ein Anteil  $\mu$  ist depolarisiert.

### 8.3.2 Ellipsometertypen

#### Methode des rotierenden Analysators

Der zurzeit einfachste und am weitesten verbreitet Aufbau eines Ellipsometers ist der mit einem rotierenden Analysator (siehe Abb. 8.8). Das Licht fällt zunächst durch einen feststehenden Polarisator, wird an der Probe reflektiert, fällt dann durch einen feststehenden Kompensator, der in den Strahlengang eingeklappt werden kann und dann durch einen rotierenden Analysator.

Das vollständige optische System ergibt für die elektrische Feldstärke des ausfallenden Lichtes  $\vec{E}_{out}$ :

$$\vec{E}_{out} = \left[ \hat{D}(-A) \hat{T}_{Analysator} \hat{D}(A) \right] \hat{R} \left[ \hat{D}(-P) \hat{T}_{Polarisator} \hat{D}(P) \right] \vec{E}_{in} \quad (8.18)$$

Die Änderung des Polarisationsgrades wird als komplexe Zahl  $\rho$  ausgedrückt, die gegeben ist als:

$$\rho = \frac{E_{s,ein}/E_{p,ein}}{E_{s,aus}/E_{p,aus}} = \frac{E_{p,aus}/E_{p,ein}}{E_{s,aus}/E_{s,ein}} = \frac{r_p}{r_s} \quad (8.19)$$

$\rho$  kann auch durch die **ellipsometrischen Winkel**  $\Psi$  und  $\Delta$  ausgedrückt werden zu:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (8.20)$$

Die Intensität auf dem Detektor ist gegeben als das Produkt der Feldamplituden  $\vec{E}_{out} \vec{E}_{out}^*$ :

$$I_{Detector} = g [1 - \cos 2\Psi (\cos 2A + \cos 2P) + \cos 2A \cos 2P + \sin 2\Psi \cos \Delta \sin 2A \sin 2P] \quad (8.21)$$

$g$  ist ein Skalierungsfaktor. Diese Gleichung hat die Form von:

$$I_{Detector} = f [1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A] \quad (8.22)$$

mit einem Skalierungsfaktor  $f$  und

$$\alpha = \frac{\cos 2P - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi \cos 2P} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2\Psi \cos 2P} \quad (8.23)$$

Bei einem rotierenden Analysator Ellipsometer, wird die Intensität  $N$  mal pro Umlauf gemessen. Mittels Fourier-Transformation des Signals lassen sich die Koeffizienten  $a$  und  $b$  bestimmen:

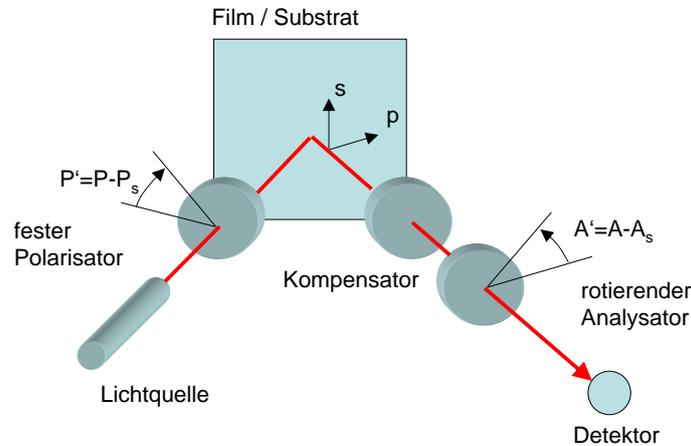


Abbildung 8.8: Ellipsometer mit rotierendem Analysator.

$$\alpha = \frac{2}{N\langle I \rangle} \sum_{i=1}^N I_i \cos \left( \frac{2\pi(i-1)}{N} \right) \quad \text{und} \quad \beta = \frac{2}{N\langle I \rangle} \sum_{i=1}^N I_i \sin \left( \frac{2\pi(i-1)}{N} \right) \quad (8.24)$$

Aus diesen Koeffizienten  $a$  and  $b$  ergeben sich die ellipsometrischen Winkel  $\Psi, \Delta$  zu:

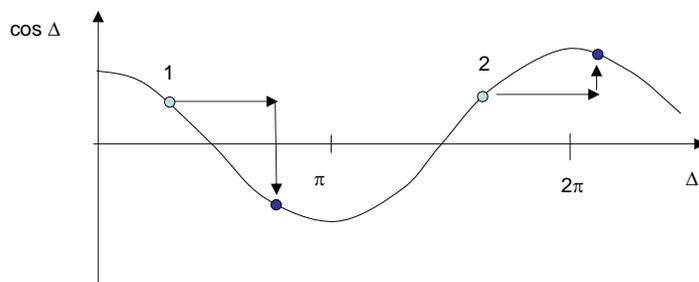
$$\cos 2\Psi = \frac{\cos 2P - \alpha}{1 - \alpha \cos 2P} \quad \text{und} \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (8.25)$$

Es ist wichtig zu bemerken, daß nur  $\Psi$  eine eindeutige Lösung besitzt. Für  $\Delta$  existieren zwei Lösungen, da dieser Winkel Werte zwischen  $0^\circ$  and  $360^\circ$  annehmen kann. Diese Mehrdeutigkeit kann innerhalb einer kinetischen Ellipsometriemessung aufgelöst werden. Eine weitere Möglichkeit ist es einen Retarder einzufügen, der zu einer Verschiebung der Phase um  $\delta = \pi/2$  führt. Mißt man einmal mit und einmal ohne Retarder, so bekommt man für die Bestimmungsgleichung für  $\Delta$  zwei Lösungen:

$$\cos(\Delta + \delta) = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (8.26)$$

Nach Abb. 8.9 erkennt man, daß im Falle daß  $\Delta$  zwischen Null und  $180^\circ$  liegt, das Vorzeichen sich bei beiden Messungen umdreht, während im Falle daß  $\Delta$  zwischen  $180^\circ$  und  $360^\circ$  liegt sich das Vorzeichen nicht umdreht. In

kommerziellen Ellipsometern wird deshalb bei jedem Messpunkt ein retarder eingeklappt.



**Abbildung 8.9:** Durch einen eingeklappten Retarder läßt sich die Unbestimmtheit der Messung mit einem rotierenden Analysator auflösen. Bei der Auswertung von  $\cos\Delta$  ändert sich das Vorzeichen von  $b$  nur falls  $\Delta$  zwischen 0 und  $\pi$  liegt.

### Kalibrierung eines Ellipsometers

Die Ableitung des Ellipsometersignals ist bislang davon ausgegangen, daß wir alle Größen bezüglich der Einfallsebene unserer Messung kennen. Dies ist im allgemeinen zunächst nicht der Fall. Beim Aufbau eines Ellipsometers muß deshalb zuerst dieses kalibriert werden. Bei dieser Kalibrierung muß die Lage der Einfallsebene sowie die Transmissionsrichtung der Polarisatoren bezüglich der Einfallsebene bestimmt werden. Das experimentelle Messsignal ist zunächst gegeben durch:

$$I^{exp} = 1 + \alpha' \cos 2\omega t + \beta' \sin 2\omega t \quad (8.27)$$

$$I^{exp} = 1 + (\alpha'^2 + \beta'^2)^{1/2} \cos(2\omega t - \Theta') \quad (8.28)$$

mit

$$\Theta' = \arctan\left(\frac{\beta'}{\alpha'}\right) \quad (8.29)$$

Im Vergleich dazu haben wir als theoretisches Signal:

$$I^{theo} = 1 + \eta\alpha \cos(2(\omega t - A_c - \phi/2)) + \eta\beta \sin(2(\omega t - A_c - \phi/2)) \quad (8.30)$$

mit

$$\alpha = \frac{\cos 2(P - P_c) - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2(P - P_c) \cos 2\Psi} \quad (8.31)$$

und

$$\beta = \frac{\sin 2(P - P_c) \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2(P - P_c) \cos 2\Psi} \quad (8.32)$$

Auch dies kann man auf die Form führen:

$$I^{theo} = 1 + \eta(\alpha^2 + \beta^2)^{1/2} \cos(2\omega t - \Theta) \quad (8.33)$$

$$\Theta = \arctan \frac{\beta}{\alpha} + 2A_c + \phi \quad (8.34)$$

Hierbei ist  $P_c$  und  $A_c$  ist die Lage der Einfallsebene nach dem Koordinatensystem von Polarisator und Analysator (Ablesewinkel) und  $\eta$  ist die Dämpfung des modulierten Anteils im Vergleich zum DC Anteil. Diese drei Größen gilt es zu kalibrieren.

- **Residuen-Kalibrierung**

Zunächst soll die Lage der Einfallsebene bestimmt werden. Hat man den Polarisator in die Nähe der Einfallsebene gebracht, so ist das reflektierte Licht nahezu linear polarisiert da in der s-Komponente keine Intensität vorliegt. In der Umgebung von  $P \sim P_c$  kann man das sogenannte Residuum  $R$  aufstellen:

$$R = 1 - (\alpha'^2 + \beta'^2) \equiv 1 - \eta^2(\alpha^2 + \beta^2) \quad (8.35)$$

Dieser Ausdruck ist *unabhängig* von  $A_c$ .

$$R = 1 - \eta^2 + \left[ \eta \frac{\sin \Delta \sin 2\Psi \sin 2(P - P_c)}{1 - \cos 2\Psi \cos 2(P - P_c)} \right]^2 \quad (8.36)$$

für  $P - P_c \ll 1$  gilt:

$$R = 1 - \eta^2 + \left[ \frac{2 \sin \Delta \sin 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi} \right] (P - P_c)^2 \quad (8.37)$$

Dies ist eine Parabel der Form  $R = C_0 + C_1^P + C_2 P^2$ . Das Minimum der Parabel ist am Ort  $P = P_c$ . D.h. in der Kalibrierung wird das Residuum bei Variation von  $P$  aufgenommen und eine Parabel an dieser Kurve angepasst. Aus dem Minimum läßt sich  $P_c$  bestimmen.

Die Werte für  $A_c$ ,  $\eta$  und  $\phi$  lassen sich bei bekannter Einfallsebene bestimmen. Dazu fährt man den Polarisator einmal in die Einfallsebene und einmal auf  $90^\circ$  dazu. Aus dem Vergleich von Gl. 8.33 und 8.28 lassen sich dann die unbekanntes bestimmen. Für  $P - P_c = 0^\circ$  ergibt sich  $\alpha = 1$  und  $\beta = 0$  und für  $P - P_c = 90^\circ$  ergibt sich  $\alpha = -1$  und  $\beta = 0$ . Damit wird das Signal unabhängig von den Eigenschaften der Probe und die verbleibenden Unbekannten lassen sich bestimmen.

- **Phasenkalibrierung**

Bei der Phasenkalibrierung vergleicht man die Argumente des arctan in Gl. 8.33 und 8.28:

$$\Theta' = \arctan \frac{\beta'}{\alpha'} = \arctan \frac{\beta}{\alpha} + 2A_c + \phi \quad (8.38)$$

bzw.

$$\Theta' = \arctan \left[ \frac{\sin 2\Psi \sin 2(P - P_c) \cos \Delta}{\cos 2(P - P_c) - \cos 2\Psi} \right] + 2A_c + \phi \quad (8.39)$$

Der Wert für  $\Theta'$  wird experimentell bestimmt aus den gemessenen Werten für  $\alpha'$  und  $\beta'$ . Man betrachtet dazu zwei Werte für  $\Theta'$  die für zwei Einstellungen von  $P$  gemessen werden, die um jeweils  $90^\circ$  untereinander verschoben sind:

$$\tan [\Theta'(P + \pi/2) - \Theta'(P)] = \frac{K \sin 2(P - P_c)}{L + M \sin^2(P - P_c)} \quad (8.40)$$

Man erkennt, daß diese bis auf Vorfaktoren  $K, L$  und  $M$  in der Umgebung von  $P \sim P_c$  sich wie  $\sin(P - P_c)$  verhält. D.h. der Nulldurchgang dieser Funktion markiert die Einfallsebene und damit  $P_c$ . Nach der Bestimmung dieser Einfallsebene lassen sich alle anderen Größen wie  $A_c, \eta$  und  $\phi$  analog zur Residuunkalibrierung bestimmen.

- **Simultane Kalibrierung**

Nachteil der Residuen- und Phasenkalibrierung ist die Tatsache, daß die einzelnen Parameter nacheinander bestimmt werden. D.h. ein Fehler in der Bestimmung der Einfallsebene pflanzt sich in die Bestimmung von  $A_c, \eta$  und  $\phi$  fort. Dies vermeidet die simultane Kalibrierung. Hierbei wird ein Scan des Polarisators um  $180^\circ$  gemacht und die Fourierkoeffizienten jeweils bestimmt. An diese Verteilung von Fourierkoeffizienten wird Gl. 8.33 angefitet unter Variation von  $P_c, A_c, \eta, \phi, \Psi$  und  $\Delta$ . Nachdem die Fourierkoeffizienten bei typischerweise 200 Winkeln auf  $180^\circ$  bestimmt wurden, läßt sich so die Unterbestimmtheit des Problems auflösen. Diese Art der Kalibrierung ist inzwischen in den meisten modernen Ellipsometern implementiert.

## Methode des rotierenden Kompensators

Alternativ zu der Methode des rotierenden Analysators ist es auch möglich den Kompensator ( $\lambda/4$ -Plättchen) als rotierendes Element zu verwenden (siehe Abb. 8.10). Dies besitzt eine Reihe von Vorteilen wie unten erläutert wird. Grundsätzliche experimentelle Schwierigkeit ist allerdings die Tatsache, daß eine möglichst gute Phasenverschiebung realisiert werden muß. Diese Phasenverschiebung ist zudem wellenlängenabhängig, was den Aufbau eines spektroskopischen Ellipsometers erschwert. Aus diesem Grund sind spektroskopische Ellipsometer mit rotierendem Kompensator erst seit kurzem kommerziell erhältlich.

Beim Strahlengang des Ellipsometers mit rotierendem Kompensator, tritt der Lichtstrahl durch einen feststehenden Polarisator wird an der Probe reflektiert, tritt durch den rotierenden Kompensator und danach durch den

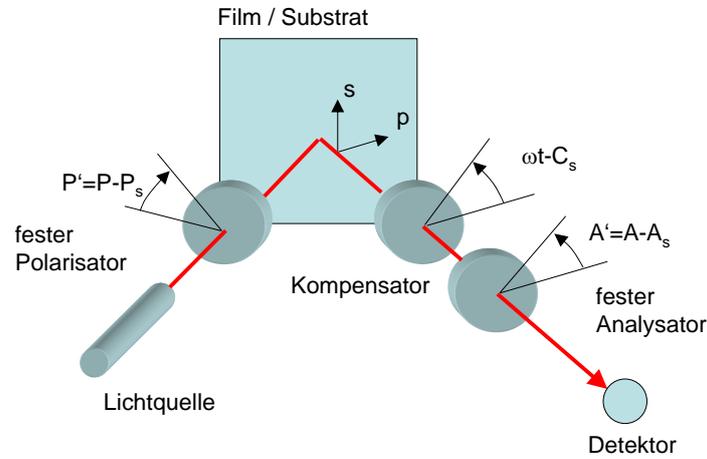


Abbildung 8.10: Ellipsometer mit rotierendem Kompensator.

feststehenden Analysator. Betrachtet man diesen Strahlengang durch ein Ellipsometer mit rotierendem Kompensator, so kann man die Transmission mit den Matrizen beschreiben wie:

$$\vec{E}_{out} = \left[ \hat{D}(-A) \hat{T}_{Analytator} \hat{D}(A) \right] \left[ \hat{D}(-C) \hat{T}_{Kompensator} \hat{D}(C) \right] \hat{R} \left[ \hat{D}(-P) \hat{T}_{Polarisator} \hat{D}(P) \right] \vec{E}_{in} \quad (8.41)$$

Führt man diese Matrix-Multiplikation durch und bestimmt das Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke nach dem Analysator.

$$I = I_0 (1 + \alpha'_2 \cos(2\omega_c t) + \beta'_2 \sin(2\omega_c t) + \alpha'_4 \cos(4\omega_c t) + \beta'_4 \cos(4\omega_c t)) \quad (8.42)$$

Man erkennt, daß im Unterschied zum rotierenden Analysator Ellipsometer, Komponenten zu  $2\omega_c$  und auch Komponenten zu  $4\omega_c$  auftauchen. Die Vorfaktoren sind zunächst:

$$\alpha_m = \alpha'_m \cos(mC_s) + \beta' \sin(mC_s) \quad m = 2, 4 \quad (8.43)$$

$$-\beta_m = -\alpha'_m \sin(mC_s) + \beta' \cos(mC_s) \quad m = 2, 4 \quad (8.44)$$

Die Umrechnung von  $\alpha'$  in  $\alpha$  bzw.  $\beta'$  in  $\beta$  transformiert die Fourierkoeffizienten auf die Achsen der Einfallsebene. Die Vorfaktoren  $\alpha$  und  $\beta$  sind:

$$\alpha_2 = (p \sin \delta \sin 2\chi \sin 2A') / \alpha_0 \quad (8.45)$$

$$\beta_2 = (-p \sin \delta \sin 2\chi \cos 2A') / \alpha_0 \quad (8.46)$$

$$\alpha_4 = [p \sin^2(\delta/2) \cos 2\chi \cos 2(A' + Q)] / \alpha_0 \quad (8.47)$$

$$\beta_4 = [p \sin^2(\delta/2) \cos 2\chi \sin 2(A' + Q)] / \alpha_0 \quad (8.48)$$

$$\alpha_0 = 1 + [p \cos^2(\delta/2) \cos 2\chi \cos 2(A' - Q)] \quad (8.49)$$

$p$  is der Grad der Polarisation ( $0 < p < 1$ ) mit  $p = 1$  vollständig polarisiertem Licht.  $Q$  ist der Winkel der Hauptachse der elliptischen Polarisation nach der Reflexion und  $\chi$ , die entsprechende Phasenverschiebung. Aus den Meßsignalen  $\alpha$  und  $\beta$  lassen sich diese Größen bestimmen via:

$$Q = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{\beta_4}{\alpha_4} \right) - A' \quad (8.50)$$

$$\chi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{\alpha_2 \cos(A' + Q) \tan(\delta/2)}{2\alpha_4 \sin A'} \right] \quad (8.51)$$

$$p = \alpha_2 [\sin 2A' \sin \delta \sin 2\chi - \alpha_2 \cos^2(\delta/2) \cos 2\chi \cos 2(A' - Q)]^{-1} \quad (8.52)$$

$$\cos 2\Psi = \frac{\cos 2P' - \cos 2Q \cos 2\chi}{1 - \cos 2Q \cos 2\chi \cos 2P'} \quad (8.53)$$

$$\tan \Delta = -\frac{\tan 2\chi}{\sin 2Q} \quad (8.54)$$

Auch die Kalibrierung eines Ellipsometers mit rotierendem Kompensator beginnt mit der Bestimmung der Einfallsebene. Anschließend lassen sich wieder bestimmte Polarisationszustände präparieren, an Hand derer die Verbleibenden Unbekannten kalibriert werden können.

Ein Ellipsometer mit rotierendem Kompensator hat zahlreiche Vorteile gegenüber einem mit rotierendem Polarisator oder Analysator.

- **Helizität läßt sich bestimmen**

Aus den Fourier-Koeffizienten  $\alpha_m$  und  $\beta_m$  läßt sich auch die absolute Größe von  $\Delta$  bestimmen. Damit ist auch die Helizität der Polarisationsellipse bekannt.

- **Sensitiv auch im Bereich  $\Delta \sim 0^\circ$  und  $\Delta \sim 180^\circ$**

Die Messgenauigkeit des Ellipsometers ist gleich bleibend im ganzen Bereich von  $\Delta$ . Ein Ellipsometer mit rotierendem Analysator kann linear polarisiertes Licht schlecht nachweisen, da dabei bei einer Einstellung des Analysators senkrecht zu dieser Polarisation das Lichtsignal vollständig ausgelöscht wird. Dieser Nulldurchgang wird stark vom Rauschen und vom Untergrund der Messung beeinflusst.

- **Depolarisation messbar**

Nachdem der Grad der Polarisation mit bestimmt wird, lassen sich Effekte wie Streuung an Partikeln oder Inhomogenitäten in der Schicht berücksichtigen. Zudem lassen sich transparente Substrate analysieren bei denen die Lichttransmission durch das Substrat hindurch inkohärent überlagert werden muß.

- **Quellenpolarisation**

Nachdem der Analysator und der Polarisator feststehen, spielt die Polarisationsabhängigkeit der Quelle und des Detektors keine Rolle.

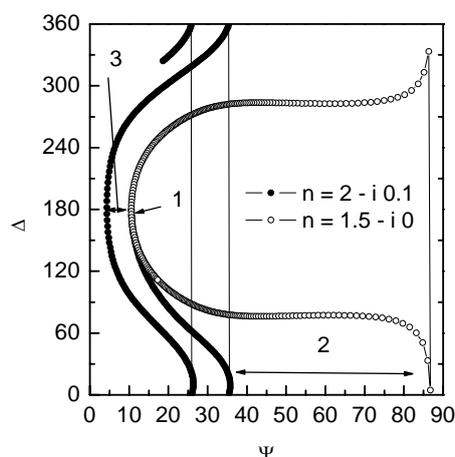
### 8.3.3 Messprozeß und Auswertung

Bei einer Ellipsometriemessung werden die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  bestimmt. Alternativ dazu kann die Eigenschaften der Probe auch durch den komplexen Brechungsindex oder Dielektrizitätskonstante ausgedrückt werden. Im Falle eines halbbunendlichen Mediums haben die letzten beiden Größen eine konkrete physikalische Bedeutung. Im Falle von dünnen Filmen sind dieser Brechungsindex und diese Dielektrizitätskonstante nur effektive Werte, die sich erst aus der Reflektion an einem komplexen Schichtsystem ergeben. Die gemessenen ellipsometrischen Winkel müssen mit einem optischen Modell dieser Größen verglichen werden um die Unbekannten Brechungsindizes und Schichtdicken zu bestimmen.

Hat man nur einen Meßpunkt ausgedrückt durch  $\Psi$  und  $\Delta$  ist das Problem zunächst unterbestimmt, da man bei einem dünnen Film drei Größen,  $n$  und  $\kappa$  sowie die Schichtdicke  $d$  bestimmen möchte. Dies ist in der Regel nicht möglich. Hat man allerdings die Möglichkeit die Wellenlänge oder den Einfallswinkel zu variieren läßt sich diese Unterbestimmtheit auflösen, da man jetzt für ein und dieselbe Probe eine Vielzahl an Messdaten hat.

Bei einer Ellipsometriemessung existieren zwei wesentliche Modi. (i) Bei einer in-situ Messung wird ein Plasmaprozeß kontinuierlich verfolgt. Diese Echtzeit-Messung bezeichnet man auch als kinetische Ellipsometrie. Die Information über den Schichtaufbau inklusive seiner Historie verbringt sich in

einer Trajektorie im Parameterraum  $\Psi$  und  $\Delta$ . Durch die Zeitentwicklung dieser Parameter läßt sich auch die Unterbestimmtheit auflösen, wenn man annimmt das der Brechungsindex nur eine langsam variierende Funktion mit der Schichtdicke ist. (ii) Als zweite Methode wird ex-situ die Probe spektral aufgelöst vermessen, in Kombination mit einer Variation des Einfallswinkels lassen sich Daten hoher Güte produzieren, die den Vergleich zwischen Modell und Messung eindeutig machen.



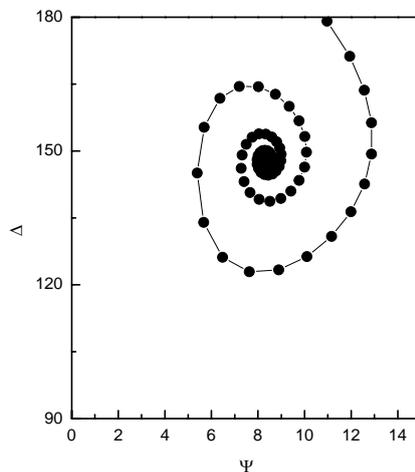
**Abbildung 8.11:** Beschichtung bei unterschiedlichen optischen Konstanten.

Der optimale Einfallswinkel ist in der Gegend des Brewsterwinkels. Bei diesem Winkel wird ein wesentlicher Teil des Lichtes in die Probe hinein gebrochen. Damit enthält das reflektierte Licht viel Information über die Beschaffenheit des Schichtsystems.

Als Beispiel einer kinetischen Ellipsometriemessung ist Abb. 8.11 gezeigt. Eine typische Beschichtung auf einer Siliziumprobe beginnt bei  $\Psi \sim 10^\circ$  und  $\Delta \sim 180^\circ$ . Nachfolgend verschieben sich die  $\Psi, \Delta$  mit zunehmender Schichtdicke. Als Beispiel ist die Beschichtung mit zwei unterschiedlichen Materialien dargestellt. Aus der Form der Trajektorie läßt sich der Brechungsindex ableiten. Zusammen mit dem optischen Modell läßt sich aus der Abfolge der Punkte die Wachstumsrate bestimmen. Bei vollständig transparenten Proben läuft die Kurve in sich selbst wieder zurück. Bei absorbierenden Proben entsteht eine kontinuierlich variierende Kurve.

Falls der Film sehr stark absorbierend (siehe Abb. 8.12) ist, so beobachtet ab einer bestimmten Schichtdicke, daß sich die  $\Psi, \Delta$ -Werte nicht mehr ändern. Ab diesem Punkt kann die eindringende Lichtwelle nicht mehr das

Interface zwischen Probe und Substrat erreichen. D.h. das Licht "sieht" nur noch die Oberfläche.



**Abbildung 8.12:** Ellipsometriemessung eines sehr stark absorbierenden Films.

Die Ellipsometriedaten zeichnen sich durch eine hohe Schichtdickenempfindlichkeit aus. Änderungen in der Schichtdicke im Subangstrom Bereich sind detektierbar. Der Vergleich mit unabhängigen Messmethoden hat zudem gezeigt, daß die Auswertung der Daten bis zu kleinsten Schichtdicken immer noch zuverlässige Ergebnisse liefert.

## 8.4 Schwingungsspektroskopie

Betrachten wir im folgenden die Absorption von Licht durch Anregung von Schwingungen der Moleküle. Die Absorption von Infrarot-Licht findet nur statt, wenn das Molekül ein statisches Dipolmoment besitzt. D.h. homonukleare Moleküle besitzen kein Infrarot-Spektrum.

Betrachtet man das Dipolmoment eines schwingenden Moleküls mit der Auslenkung  $x$ , so kann sich das Dipolmoment durch die Schwingung ändern, falls  $\frac{\partial p_{el}}{\partial x} \neq 0$

$$p_{el}(x) = p_{el}(0) + \frac{\partial p_{el}}{\partial x} x \quad (8.55)$$

Liegt ein äußeres elektrische Feld  $\vec{E}$  an, so kann es das Molekül polarisieren, gemäß dessen Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Auch diese kann sich mit der Schwingung des Moleküls ändern wie:

$$\alpha(x) = \alpha(0) + \frac{\partial\alpha}{\partial x}x \quad (8.56)$$

Das gesamte elektrische Dipolmoment ergibt sich aus dem statischen und dem induzierten Anteil zu:

$$p = p_{el}(x) + \alpha\vec{E} \quad (8.57)$$

Mit dem Ansatz  $x = x_0 \cos(\omega t)$  für die Molekül-Schwingung bei Frequenz  $\omega$  und dem einfallenden Licht  $\vec{E} = E_0 \cos \omega_0 t$  erhält man:

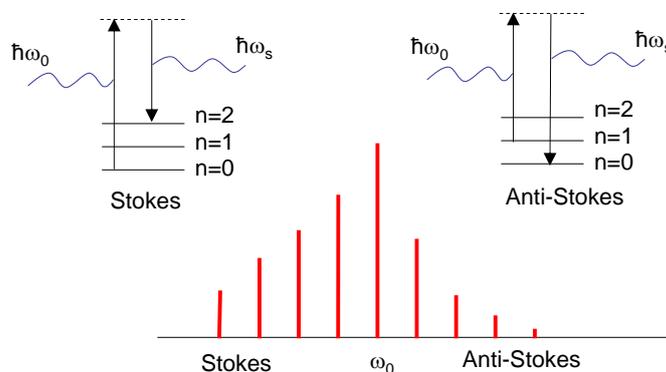
$$p_{el}(x) = p_{el}(0) + \underbrace{\frac{\partial p_{el}}{\partial x} x_0 \cos \omega t}_{IR\text{-Spektrum}} + \underbrace{\alpha(0) E_0 \cos \omega_0 t}_{Raleigh\text{-Spektrum}} + \underbrace{\frac{\partial \alpha}{\partial x} x_0 \frac{E_0}{2} \cos(\omega_0 \pm \omega) t}_{Raman\text{-Spektrum}} \quad (8.58)$$

Man erkennt neben dem statischen Anteil gemäß  $p_{el}(0)$ , drei Anteile: **IR-Absorption oder Emission** des schwingenden Dipols, der bei dieser Schwingung sein Dipolmoment ändert; **Raleigh-Streuung** als der elastischen Streuung von Licht an dem Molekül (od. Atom); **Raman-Streuung** als der inelastischen Streuung der Photonen an dem schwingenden Molekül. Bei der inelastischen Streuung kann entweder eine Schwingung/Rotation angeregt werden, d.h. das gestreute Licht ist energetisch niedriger, die sog. **Stokes-Linien**, oder es wird eine Schwingung/Rotation abgeregt und das gestreute Licht ist energetisch höher als das eingestrahlte, die sog. **Anti-Stokes-Linien** (siehe Abb. 8.13).

Die Infrarot-Spektroskopie und die Ramanspektroskopie werden als komplementär zueinander betrachtet. Dies läßt sich am Beispiel der IR bzw. Raman-Empfindlichkeit einiger Schwingungsmoden illustrieren.

Betrachten wir dazu ein zwei-atomiges Molekül das eine Streckerschwingung ausführt. Sind die Atome gleich, so ändert sich die Polarisierbarkeit mit der Streckung, da die Elektronenhülle und die Atomkerne sich relativ zueinander verschieben um die gestreckte Form des Moleküls zu stabilisieren. Das Dipolmoment ändert sich allerdings nicht. Deshalb ist eine solche Schwingung Raman- aber nicht infrarot-aktiv. Bei einem zweiatomigen Molekülen mit zwei unterschiedlichen Atomen findet IR- als auch Ramanabsorption statt.

Bei einem drei-atomigen Molekül mit einem schwererem Atom in der Mitte kann eine symmetrische und eine anti-symmetrische Schwingung auftreten.



**Abbildung 8.13:** Bei der inelastischen Lichtstreuung, der Raman-Streuung, kann ein Schwingungsquant angeregt (Stokes-Linien) oder abgeregt (Anti-Stokes) werden.

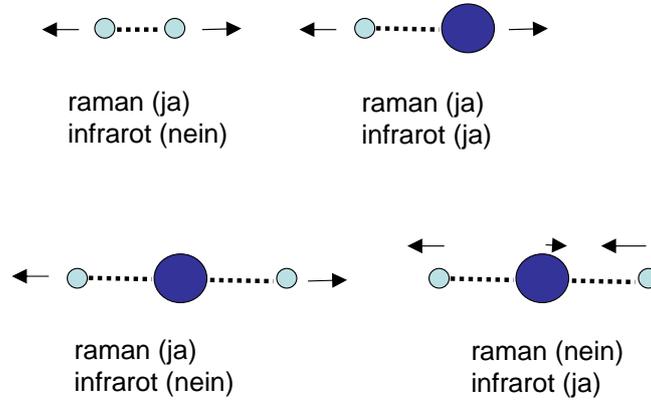
Bei der symmetrischen Schwingung ändert sich die Polarisierbarkeit, allerdings heben sich die Dipolmomente der zwei Bindungen untereinander auf. D.h. diese symmetrische Schwingung ist IR-inaktiv aber Raman-aktiv. Bei der anti-symmetrischen Schwingung hingegen tritt keine Raman-Streuung auf, da die Erniedrigung der Polarisierbarkeit der einen Bindung durch die Erhöhung der Polarisierbarkeit durch die andere Bindungen kompensiert wird (siehe Abb. 8.14). Das Dipolmoment ändert sich hingegen mit der Schwingung. Eine solche Oszillation ist infrarot-aktiv aber Raman-inaktiv.

### 8.4.1 Infrarot-Spektroskopie

#### Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer

Um Rotations-Schwingungs-Spektren von Molekülen zu bestimmen, wird z.B. das Spektrum einer Lichtquelle, das teilweise von Molekülen absorbiert wird, mit einem Monochromator spektral aufgelöst gemessen. Durch diesen Monochromator, wird nur ein kleiner Wellenlängenbereich ausgewählt was im Infraroten den Nachteil hat, daß die Lichtintensitäten sehr klein werden ( $I \propto \hbar\omega$ ).

Ein elegantes Verfahren, dieses Problem zu umgehen, ist die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (Abb. 8.15). Hierbei wird das Licht einer Infrarotlichtquelle durch ein **Michelson-Interferometer** geleitet. Ein Spiegel dieses Interferometers ist verfahrbar und wird kontinuierlich bewegt. Betrachten wir zunächst eine monochromatische Strahlungsquelle die Licht



**Abbildung 8.14:** Je nach der Abhängigkeit des Dipolmoments von der Auslenkung der Atome und der entsprechenden Polarisierbarkeit kann eine Schwingung Infrarot- und/oder Raman-aktiv sein.

( $E = E_0 \cos \omega_0 t$ ) einer Frequenz  $\omega_0$  aussendet. Durch die Überlagerung des Lichtes aus beiden Interferometerarmen ergibt sich beim Verfahren des Spiegels ein cosinusförmiges Signal auf dem Detektor in Abhängigkeit vom Spiegelweg  $s_2$ .

$$I = c\epsilon_0 E^2 = c\epsilon_0 E_0^2 [\cos(\omega_0 t + ks_1) + \cos(\omega_0 t + ks_2)]^2 RT \quad (8.59)$$

$E_0$  ist die Amplitude der Feldstärke des Lichtes.  $R$  ist das Reflektionsvermögen des festen und des beweglichen Spiegels.  $T$  die Transmission des Strahlteilers. Die beiden Wege  $s_1$  und  $s_2$  unterscheiden sich durch das Verfahren des Spiegels mit einer Geschwindigkeit  $v$ :

$$s_2 = s_1 + vt \quad (8.60)$$

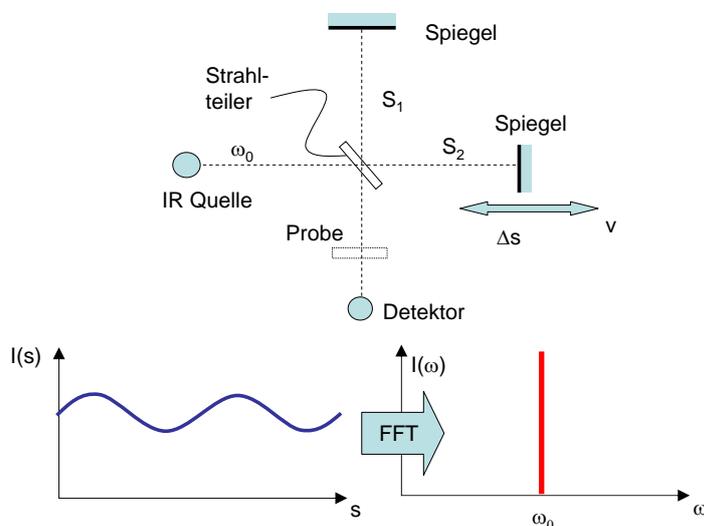
Auf dem Detektor bekommt man dadurch das zeitlich gemittelte Signal:

$$\langle I(t) \rangle_t = RTI_0 \left[ 1 + \cos \left( \omega_0 \frac{v}{c} t \right) \right]^2 \quad (8.61)$$

D.h. die Modulation des Signals auf dem Detektor erfolgt mit einer Frequenz die um den Faktor  $v/c$  herunter transformiert wurde. Führt man eine Fourier-Transformation dieses so modulierten Signals durch,

$$I(\omega) = \int_{t=0}^{\infty} \langle I(t) \rangle_t \cos\left(\omega_0 \frac{v}{c} t\right) dt \quad (8.62)$$

so bekommt man im Frequenzspektrum eine Linie entsprechend der Frequenz  $\omega_0$ . Bei einer spektral breiten Lichtquelle, ergibt die Fourier-Transformation das gesamte Frequenzspektrum. D.h. nach dieser Methode werden immer *alle* Frequenzen *gleichzeitig* gemessen. Die Lichtintensität ist groß, was die Messtechnik erleichtert. Bringt man jetzt eine Probe in den Strahlengang, beobachtet man das entsprechende Absorptions-Spektrum.



**Abbildung 8.15:** Fourier-Transformations-Spektroskopie. Eine spektral breite Lichtquelle wird durch eine Michelson-Interferometer geleitet, bei dem ein Spiegel kontinuierlich verfahren wird. Die Fourier-Transformation des Detektorsignals gibt das Frequenzspektrum dieser Lichtquelle wieder. Dies ist für *eine* Frequenz-Komponente  $\omega_0$  der Lichtquelle illustriert.

Das Auflösungsvermögen eines FTIR-Spektrometers errechnet sich aus der Bedingung, daß zwei Frequenzen erst dann getrennt werden können, wenn das Signal mindestens über eine Zeit  $\Delta t$  gemessen wurde gemäß:

$$\Delta\omega\Delta t \geq 2\pi \quad (8.63)$$

Demnach ist die Auflösung wegen  $\Delta t = \frac{\Delta s}{v}$  durch die Verfahrslänge des Spiegels gegeben als:

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{\Delta s} v \quad (8.64)$$

D.h. man benötigt einen großen Verfahrweg um eine gute Auflösung zu realisieren. Dies ist sehr aufwändig, da das Verfahren des Spiegels absolut linear erfolgen muß. Dies wird durch einen HeNe-Interferometer realisiert, daß dem IR Strahlengang überlagert wird und nur dazu dient die Position des Spiegels sehr genau zu vermessen.

Eine beliebig scharfe Linie läßt sich nur messen, wenn der Verfahrweg unendlich wird. Nachdem dies nicht möglich ist, bekommt man eine endliche Linienbreite. Durch die Tatsache, daß die Fourier-Transformation von 0 bis  $\infty$  läuft, das Signal aber nur von 0 bis  $\Delta t$ , entstehen zusätzliche Frequenzen im Spektrum durch den Abbruch des Signals bei  $\Delta t$ . Dieser scharfe Abbruch läßt sich abmildern indem man eine **Apodisierungs-Funktion**  $D(t)$  einführt, die dem Signal überlagert wird.

$$I(\omega) = \int_{t=0}^{\infty} \langle I(t) \rangle_t D(t) \cos\left(\omega_0 \frac{v}{c} t\right) dt \quad (8.65)$$

Hier wählt man oftmals eine Trapezfunktion für  $D$ .

### Methoden der Sensitivitätssteigerung

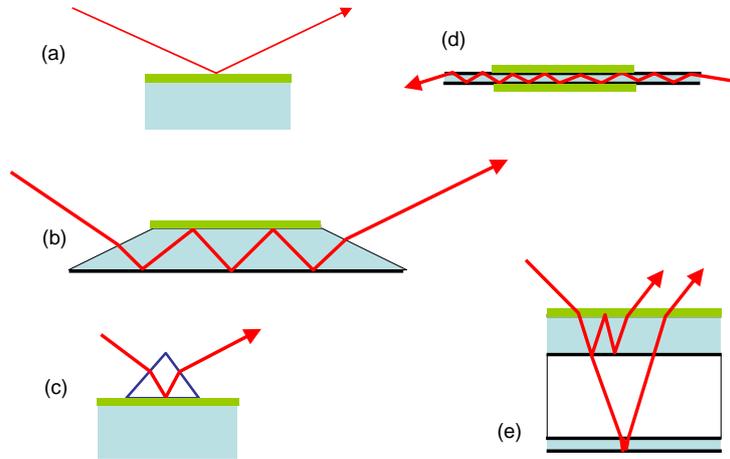
In der Infrarotspektroskopie ist der Absorptionskoeffizient der Schwingungen in der Regel relativ klein. D.h. um die Absorption der physikalischen Oberfläche direkt auflösen zu können, ist es notwendig die Sensitivität des Verfahrens zu erhöhen. Hierfür gibt es mehrere optische Konfigurationen, wie in Abb. 8.16 illustriert.

- **metallisches Substrat**

Bei einem metallischen Substrat, muß das elektrische Feld senkrecht zur Einfallsebene einen Wellenknoten haben. Das Feld parallel zur Einfallsebene wird dann maximal (siehe Abb. 8.16a). Durch diese maximale Feldstärke wird die Absorption besonders sensitiv auf die Anwesenheit eines dünnen Filmes auf diesem metallischen Substrate. Diese Konfiguration wird oftmals in der Oberflächenphysik genutzt, die oft metallische, katalytische Oberflächen als Untersuchungsgegenstand betrachten. In der Plasmatechnik ist diese Konfiguration nur relevant in Systemen in denen auch Metall deponiert wird.

- **Abgeschwächte Interne Totalreflektion (ITR)**

Bei der abgeschwächten Totalreflektion wird Licht in einen trapezförmig geschnittenen Kristall eingekoppelt (siehe Abb. 8.16b). Der Einfallswinkel und der Brechungsindex des Lichtes sind so gewählt, daß bei der internen Reflektion an der Grenzfläche Beschichtung-Kristall,



**Abbildung 8.16:** Methoden um die Sensitivität einer Infrarotmessung zu erhöhen: (a) metallisches Substrat; (b) interne Totalreflektion ITR; (c) abgeschwächte Totalreflektion; (d) Glasfaser; (e) optischer Hohlraumresonator.

die Welle total reflektiert wird. Die elektrische Feldstärke nimmt exponentiell in dem Film ab (siehe Abb. 6.16):

$$E = E_{z=0} \exp(-\gamma z) \quad (8.66)$$

mit

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda_s} (\sin^2 \Theta - n_{as}^2)^{1/2} \quad (8.67)$$

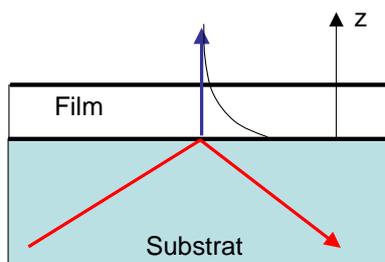
$\lambda_s = \frac{\lambda_{\text{Vakuum}}}{n_s}$ ,  $n_{as} = \frac{n_a}{n_s}$  mit  $n_a$  der Brechungsindex des Films und  $n_s$  der Brechungsindex des Substrates.

$$E_{y,z=0} = \frac{2 \cos \Theta}{(1 - \epsilon_{as})^{1/2}} E_{in} \quad (8.68)$$

mit  $\epsilon_{as} = \frac{\epsilon_a}{\epsilon_s} = \left(\frac{n_a}{n_s}\right)^2$

$$E_{x,z=0} = \frac{2 (\sin^2 \Theta - \epsilon_{as})^{1/2}}{(1 - \epsilon_{as})^{1/2} [(1 + \epsilon_{as}) \sin^2 \Theta - \epsilon_{as}]^{1/2}} \cos \Theta E_{in} \quad (8.69)$$

$$E_{y,z=0} = \frac{2 \cos \Theta}{(1 - \epsilon_{as})^{1/2} [(1 + \epsilon_{as}) \sin^2 \Theta - \epsilon_{as}]^{1/2}} \sin \Theta E_{in} \quad (8.70)$$



**Abbildung 8.17:** Exponentieller Abfall der Feldstärke bei der Totalreflexion.

Ein Nachteil der Totalreflexion ist die Tatsache, daß viele Reflektionen aufgesammelt werden müssen. Wegen dem Strahlversatz des Lichtes im Innern des Wafers ist es notwendig eine großflächige Beschichtung zu realisieren um die Information über einen großen lateralen Bereich aufzusammeln. Die verwendeten Substrate sind zum Beispiel Silizium-Wafer, die im Infraroten in der Regel transparent sind. Für die Ausrichtung des Infrarotstrahls birgt das das Problem, daß die Justage mit sichtbarem Licht nicht mehr möglich ist.

In einer einfacheren Konfiguration wird die abgeschwächte Totalreflexion auch für die Analyse von dünnen Filmen in Reflektion eingesetzt. Hat man eine Probe, die keine optische Güte hat und nicht transparent ist, so eignet sie sich nicht für eine Messung in Transmission oder Reflektion. Dafür verwendet man ein ATR-Prisma (ATR, attenuated total reflection), das auf die Oberfläche gedrückt wird. Der Infrarotstrahl wird dann über eine Facette des Prismas eingekoppelt und erleidet Totalreflexion an der Grenzfläche Prisma - Probe (siehe Abb. 8.16c).

Eine weitere elegante Variante der internen Totalreflexion ist die Verwendung einer Infrarot-transparenten Glasfaser bei der die Ummantelung entfernt wurde (siehe Abb. 8.16d). Eine solche Faser wird durch eine Plasmaanlage gespannt und ihre Transmission gemessen. Findet nun Beschichtung auf dieser Glasfaser statt, so wird die Transmission geschwächt, was als Signal auf dem Detektor sichtbar wird.

### • Optischer Hohlraumresonator

Ähnlich gute Erhöhung der Sensitivität, wie die interne Totalreflektion, bietet die Verwendung eines optischen Hohlraumresonators (siehe Abb. 8.16e). Hierbei wird ein Wafer zunächst oxidiert um auf beiden Seiten eine  $\text{SiO}_2$  im Bereich  $1 \mu\text{m}$  zu erzeugen. Bei dieser Schichtdicke findet eine resonante Überhöhung der Feldstärke an der Oberfläche dieses Wafers statt. Diese Überhöhung tritt für die Komponente senkrecht zur Einfallsebene ein. Die Rückseite des Wafers läßt sich zusätzlich noch mit Metall beschichten.

Allerdings kann die Verstärkung nur über einen begrenzten Wellenlängenbereich realisiert werden, da die Resonanzbedingung auf das zu untersuchende System abgestimmt werden muß.

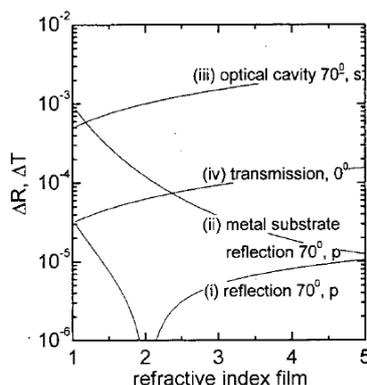


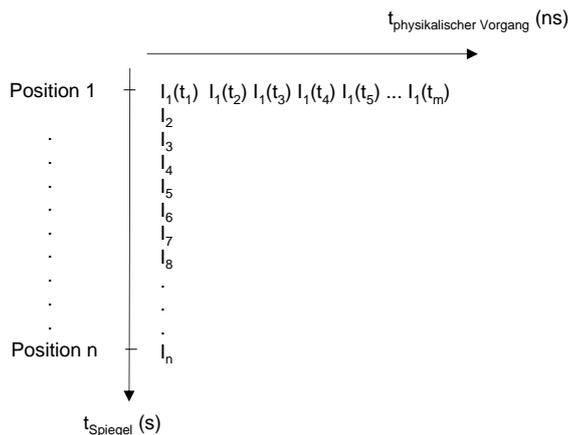
FIG. 1. Change in reflectivity at  $70^\circ$  incidence angle due to the presence of a thin film ( $n = n - i0.04$  thickness 1 nm) with varying refractive index  $n$  on top of three different substrates: (i) crystalline silicon in  $p$  polarization, (ii) metal substrate in  $p$  polarization, and (iii) OCS in  $s$  polarization. (iv) Change in transmission at normal incidence of a silicon wafer.

**Abbildung 8.18:** Vergleich der Empfindlichkeit einzelner Substratkonfigurationen hinsichtlich des Nachweises einer SiH Schwingung bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$ .

### Zeitauflösung

Die zeitliche Auflösung der Infrarotspektroskopie ist in der Regel stark begrenzt, da die entsprechenden Detektionssysteme im Infrarot nicht empfindlich genug arbeiten, so daß für das Erreichen eines bestimmten Signal-zu-Rauschverhältnisses eine lange Messzeit erforderlich ist. Falls man periodische Vorgänge beobachten kann, läßt sich diese Begrenzung überwinden. Dies gelingt mit der **Step-Scan** Methode. Hierbei wird der Verlauf eines physi-

kalischen Vorgangs (Scan) für eine einzelne feste Spiegelposition des FTIR-Spektrometers vermessen. Danach verfährt man den Spiegel (Step) und mißt den Ablauf dieses Vorgangs wiederholt. Über eine Rückrechnung lassen sich dann die Interferogramme zu den einzelnen Zeitpunkten wieder zusammensetzen. Dabei sind Zeitaufösungen bis in den ns-Bereich möglich.



**Abbildung 8.19:** Bei der Step-Scan-Methode wird ein periodischer Vorgang zu fester Spiegelposition gemessen.

## 8.4.2 Raman-Spektroskopie

### Konzeption Raman-Spektrometer

Bei der Raman-Spektroskopie wird die inelastische Streuung von Licht analysiert. Wegen des kleinen Wirkungsquerschnitts für die Streuung ( $\propto \omega^4$ ), muß für die primäre Lichtquelle ein starker Laser verwendet werden. Die Wahl der Laserwellenlänge legt zunächst die Art der elektronischen Anregung fest. Im Falle von Kohlenstofffilmen und einer Laserwellenlänge im Sichtbaren, wird so das  $\pi$ -Elektronensystem angeregt. Der Ramaneffekt hängt dann von der Änderung der Polarisierbarkeit des Materials bei dieser Anregung ab. Das gestreute Licht ist in seiner Frequenz verschoben, was als Ramanspektrum aufgenommen wird.

Vom Aufbau her wird ein intensiver Laser durch eine Probe transmittiert oder von dieser reflektiert. Über eine spektrale Filterung muß der intensive Peak der elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) separiert werden. Die erhaltenen Raman-Spektren werden dann ausgewertet.

Der primäre Laserstrahl führt allerdings zu einem Aufheizen der Probe. Die Temperaturerhöhung  $\Delta T_{max}$  ist:

$$\Delta T_{max} = \frac{(1-R)P}{2\sqrt{\pi}\lambda w} f(\alpha w) \quad (8.71)$$

mit  $R$  dem Reflektionsvermögen,  $P$  der Laserleistung auf einen Fleck mit Durchmesser  $w$ ,  $\lambda$  der Wärmeleitfähigkeit und  $f$  einer Funktion die die Absorption im Material beschreibt. Ist die Absorption schwach, so ergibt  $f$  eine Zahl kleiner 1, ist die Absorption stark so ist  $f = 1$ . Diese Aufheizung der Probe läßt sich vermeiden indem man den Laser gepulst einstrahlt, oder indem man den Laser durch eine Zylinderlinse aufweitet und die Linien über einen Spektrographen auf eine CCD Chip abbildet. Somit verteilt sich die Leistung auf eine größere Fläche was einen geringeren Temperaturanstieg zur Folge hat.

Die Signalhöhe kann gesteigert werden ähnlich zur Infrarotspektroskopie durch optische Resonatoren. Ein Sonderfall hierbei ist die Methode SERS (surface enhanced raman scattering). Hier hat man beobachtet, das die Linienintensität von dünnen Filmen sehr stark ansteigt, wenn sie sich auf einer rauhen metallischen Oberfläche befinden. Es hat sich gezeigt, daß durch die primäre Laserstrahlung Plasmonen resonant in dem Metall angeregt werden, die die elektrische Feldstärke an der Oberfläche stark erhöhen. Durch diese stark oszillierenden Felder hat man eine Feldüberhöhung und eine etwaige Absorption wird empfindlich nachgewiesen.

### Raman-Spektroskopie an kristallinen Proben

Betrachtet man die Raman-Spektroskopie an kristallinen Proben, so wird der Strukturfaktor wesentlich, der die kohärente Überlagerung der Streueignisse beschreibt. Der Wirkungsquerschnitt ist gegeben als:

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega d\omega_s} = \left(\frac{\omega_s}{c}\right)^4 \left(\frac{V^2\omega_s}{2\pi\omega_i}\right) S(\vec{k}, \omega) \quad (8.72)$$

mit  $\omega_s$  der Frequenz des gestreuten Lichtes,  $\omega_i$  der Frequenz des einfallenden Lichtes,  $V$  dem Streuvolumen. Die Streubedingung basiert auf der Impuls- und Energieerhaltung gegeben als:

$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_s \quad (8.73)$$

$$\omega = \omega_i - \omega_s \quad (8.74)$$

$$(8.75)$$

Der Strukturfaktor fasst die kohärente Überlagerung der Polarisierbarkeiten an zwei unterschiedlichen Orten  $r$  und  $r'$  zusammen. Für einen Energieverlust gemäß  $\omega$  ist dies:

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{V^2} \Im \int dr dr' dt \langle \delta\alpha^*(\vec{r}, z) \delta\alpha(\vec{r}', 0) \rangle e^{-i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')-i\omega t} \quad (8.76)$$

Die Änderung der Polarisierbarkeit läßt sich in erster Näherung darstellen als eine Funktion der *Position* der Atome  $u(r, t)$  darstellen:

$$\delta\alpha = Au(\vec{r}, t) \quad (8.77)$$

Die Korrelationsfunktion der Orte der Atome ist aus dem Phononenspektrum ableitbar gemäß:

$$\langle u^*(\vec{r}, t) u(\vec{r}, 0) \rangle = \frac{1}{V} \sum_q \langle u^*(\vec{q}) u(\vec{q}) \rangle e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')+i\omega t} \quad (8.78)$$

Dies läßt sich zusammenfassen als

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{N}{V^2} \frac{1}{V} \sum |A(\vec{q})|^2 \delta(\omega - \omega_0(\vec{q})) \langle u^*(\vec{q}) u(\vec{q}) \rangle |F(\vec{k} - \vec{1})|^2 \quad (8.79)$$

mit

$$F(\vec{k} - \vec{q}) = \int dr e^{i(\vec{k}-\vec{q})\vec{r}} \quad (8.80)$$

in erster Näherung ist  $\langle u^*(\vec{q}) u(\vec{q}) \rangle = \frac{n(\omega)+1}{\omega}$  mit  $n(\omega)$  der Besetzungszahl der Phononen. Man bekommt schließlich:

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{N}{V^2} \frac{n(\omega)+1}{\omega} \frac{1}{V} \sum |A(\vec{q})|^2 \delta(\omega - \omega_0(\vec{q})) |F(\vec{k} - \vec{1})|^2 \quad (8.81)$$

# Kapitel 9

## Messmethoden Mechanische Eigenschaften

In der Plasmatechnik sind Hartstoffe ein wichtiger Anwendungsbereich. Die Bestimmung der Härte ist demnach ein häufige Anforderung an die Schichtdiagnostik. Materialien großer Härte zeichnen sich oftmals auch durch hohe innere Spannungen aus, die von einem Substrat aufgenommen werden müssen.

### 9.1 Spannung und Dehnung

#### 9.1.1 Grundlagen

Die Größen Spannung  $\sigma$  (stress) und Dehnung  $\epsilon$  (strain) sind linear miteinander verknüpft. Dies wird als das Hook'sche Gesetz bezeichnet:

$$\boxed{\sigma = E\epsilon} \quad (9.1)$$

mit  $E$  dem Elastizitätsmodul. Wird ein Körper in eine Richtung gedehnt, so verkürzt er sich in die dazu senkrechte Richtung. Dieser Anteil wird durch das Poisson-Verhältnis  $\nu$  ausgedrückt:

$$\boxed{\epsilon_{yy} = -\nu\epsilon_{xx}} \quad (9.2)$$

Gl. 9.1 und 9.2 lassen sich wie folgt verknüpfen für den Fall einer isotropen Spannung (keine Nebendiagonalelemente von  $E$ ):

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \quad (9.3)$$

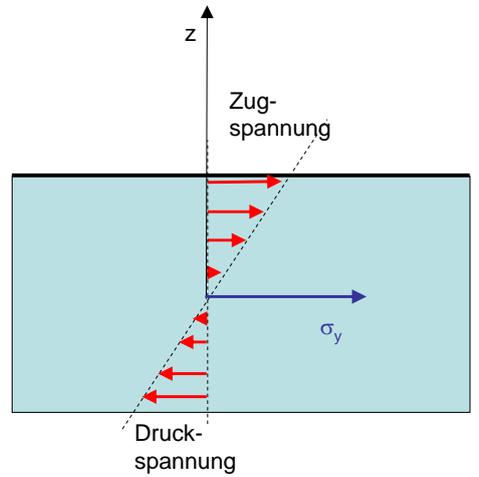


Abbildung 9.1: Zug- und Druckspannung in einer Schicht.

$$\epsilon_{yy} = \frac{1}{E} [\sigma_{yy} - \nu (\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \quad (9.4)$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{1}{E} [\sigma_{zz} - \nu (\sigma_{yy} + \sigma_{xx})] \quad (9.5)$$

D.h. die Dehnung in x-Richtung  $\epsilon_{xx}$  ist zunächst abhängig von der Spannung in x-Richtung  $\sigma_{xx}$  aber über das Poisson-Verhältnis auch abhängig von der Spannung in der y- und der z-Richtung. Der Term  $-\nu$  bringt zum Ausdruck, daß z.B. eine Zugspannung in x-Richtung zu einer Kompression in z-Richtung führt und umgekehrt.

Betrachten wir jetzt den Fall eines dünnen Filmes, wie er in der Plasmatechnik die Regel ist. Ein dünner Film kann keine Spannung in z-Richtung aufnehmen. Aus diesem Grund ist  $\sigma_{zz} = 0$ . Die Spannung in dem Film selber sei isotrop. D.h. es gilt  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_f$ . Damit bekommt man:

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_f - \nu (\sigma_f + 0)] \quad (9.6)$$

bzw.

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E} (1 - \nu) \sigma_f \quad (9.7)$$

Dies läßt sich umformen zu:

$$\sigma_f = \underbrace{\frac{E}{1 - \nu}}_Y \epsilon_{xx} \quad (9.8)$$

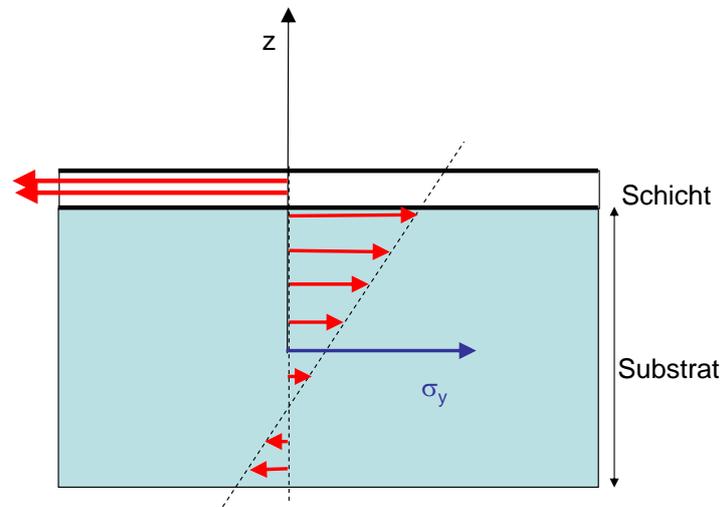


Abbildung 9.2: Spannungsprofil in einem beschichteten Wafer.

$Y$  bezeichnet man als bi-axialen Elastizitätsmodul oder auch *Youngs-Elastizitätsmodul*:

$$Y = \frac{E}{1 - \nu} \tag{9.9}$$

Für die Dehnung in  $z$ -Richtung eines dünnen Filmes bekommt man:

$$\epsilon_{zz} = \frac{-2\nu}{E} \sigma_f \tag{9.10}$$

### 9.1.2 Spannungsverteilung Wafer - Beschichtung

Im folgenden wollen wir das System aus beschichtetem Substrat bzw. Wafer genauer analysieren. Die Beschichtung auf einem Wafer erfolgt zum Beispiel in einem Plasmaprozeß, bei dem ein signifikantes Ionenbombardement auftritt. Dadurch entsteht eine Druck- oder Zugspannung in dem Material. Als Konsequenz wird der Wafer durch diese Spannung in dem dünnen Film verbogen. D.h. die Verbiegung bzw. Krümmung dieses Wafers ist ein Maß für die eingebaute Spannung in dem dünnen Film.

Betrachten wir zunächst den Wafer der Dicke  $h$ , der durch ein angreifendes Biegemoment  $M$  (z.B. Druckspannung in dem Film) verformt sei. An der Oberseite herrscht z.B. eine Zugspannung und an der Unterseite eine Druckspannung, wie in Abb. 9.2 verdeutlicht ist. Nachdem das ganze System kräftefrei sein muß, gilt immer:

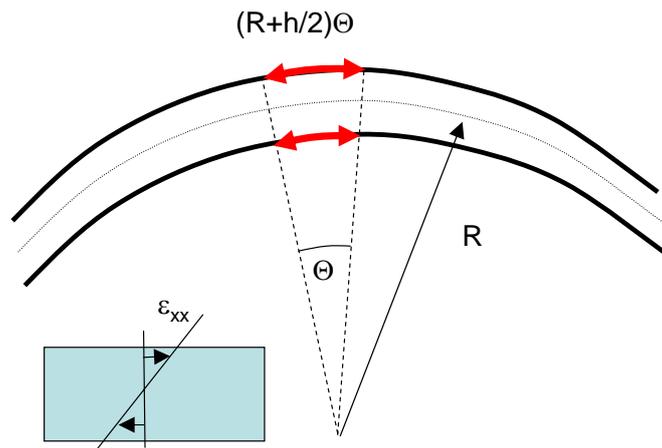
$$\int \sigma dz = 0 \quad (9.11)$$

Als einfachsten Ansatz setzen wir  $\sigma_{xx}(z) = z\alpha$ . Das Biegemoment  $M$ , das durch diesen inneren Spannungen entspricht ist:

$$M = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xx} z dz = \alpha \frac{h^3}{12} \quad (9.12)$$

daraus läßt sich  $\alpha$  bestimmen bei gegebenem Biegemoment  $M$  und man bekommt:

$$\sigma_{xx} = \frac{12M}{h^3} z \quad (9.13)$$



**Abbildung 9.3:** Krümmungsradius eines verbogenen Substrates.

Der Wafer wird durch die auftretenden Spannungen verbogen und man beobachtet einen Krümmungsradius  $R$ . Wie ist jetzt die Dehnung mit der Spannung in dem Material verknüpft? Die Dehnung (bzw. Stauchung)  $\epsilon_{xx}$  bekommt man nach Abb. 9.3 aus:

$$\epsilon_{xx} = \frac{(R+z)\Theta - R\Theta}{R(\Theta)} = \frac{z}{R} \quad (9.14)$$

bzw. mit der bi-axialen Spannung in einem dünnen Film:

$$\frac{z}{R} = \epsilon_{xx} = \frac{\sigma_s}{Y_s} = \frac{12M}{h^3} z \frac{1}{Y_s} \quad (9.15)$$

D.h. eine Biegemoment  $M$ , das auf einen Wafer der Dicke  $h$  einwirkt, führt zu einer Krümmung mit Krümmungsradius  $R$  gemäß:

$$\frac{1}{R} = \frac{12}{Y_s h^3} M \quad (9.16)$$

Bei der Beschichtung gehen wir jetzt davon aus, daß dieses Biegemoment durch den dünnen Film auf der Oberfläche zustande kommt. Dieses Biegemoment auf das Substrat durch die Spannung  $\sigma_f$  in dem dünnen Film der Dicke  $d_{Schicht}$  ist:

$$M = \underbrace{\sigma_f d_{Schicht}}_{=Kraft} \underbrace{\frac{d_{Substrat}}{2}}_{=Hebel} \quad (9.17)$$

Kombiniert man Gl. 9.17 und Gl. 9.16, so bekommt man:

$$\frac{1}{R} = \frac{12}{Y_{Substrat} d_{Substrat}^3} \left( \sigma_{Schicht} d_{Schicht} \frac{d_{Substrat}}{2} \right) \quad (9.18)$$

D.h. die Spannung in der Schicht  $\sigma_{Schicht}$  läßt sich durch die Messung des Krümmungsradius eines Wafers mit bekannten mechanischen Eigenschaften erhalten. Dies wird durch die **Stoney-Gleichung** ausgedrückt:

$$\boxed{\frac{1}{R} = \frac{6}{Y_{Substrat} d_{Substrat}^2} \sigma_{Schicht} d_{Schicht}} \quad (9.19)$$

Die Stoney-Gleichung beschreibt die Spannung, die eine Schicht in einem Substrat induziert. Wie ist es aber umgekehrt? Biegen wir das Substrat, so entsteht eine Dehnung in dem dünnen Film von:

$$\epsilon_{Schicht} = \frac{z}{R} = \frac{\frac{d_{Substrat}}{2} + \frac{d_{Schicht}}{2}}{R} = \frac{d_{Substrat}}{2R} \quad (9.20)$$

$$\sigma_{Schicht} = E_{Schicht} \epsilon_{Schicht} = \frac{E_{Schicht} d_{Substrat}}{2R} \quad (9.21)$$

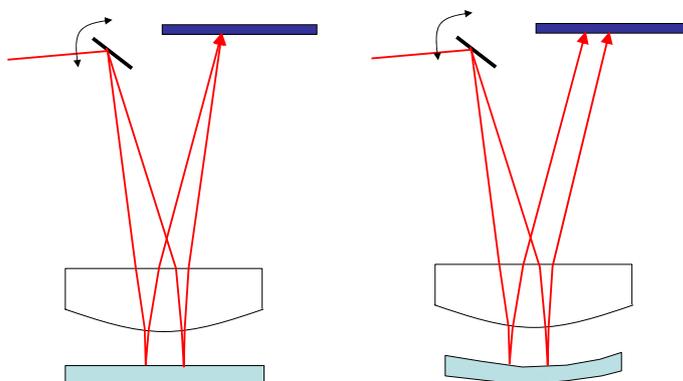
Nachdem  $d_{Substrat} \ll R$  gilt, ist  $\sigma_{Schicht}$  sehr klein. D.h. durch die Verbiegung des Substrates kann man kaum eine Spannung in der Schicht induzieren.

### 9.1.3 Messtechnik

Für die Bestimmung der Schichtspannung existieren mehrere Methoden, die zum einen ex-situ oder in-situ eingesetzt werden können.

## Laserscanning

Bei der Auswertung mittels eines Laser-Scanners wird die Krümmung eines Substrates gemessen. Ein unverbogenes Substrat führt zu einer punktförmigen Abbildung des reflektierten Laserstrahls, der über die Probe gescannt wird (siehe Abb. 9.4). Ist das Substrat durch die Schichtspannung verbogen, so vergrößert sich die Abbildung. Mit dieser Methode ist es möglich Krümmungsradien bis zu 10 km bei einer Scanlänge von 100 mm zu detektieren.



**Abbildung 9.4:** Laser-Scanner zur Bestimmung des Krümmungsradius einer Probe. Die Aufweitung des Laserspots auf dem Detektor ist ein Maß für die Krümmung.

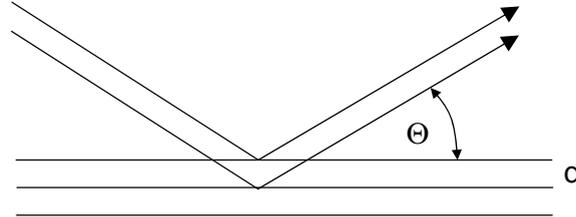
## Profilometer

Ähnlich zu einem Laserscanner kann auch durch mechanisches Abtasten eines Wafers mit einem Profilometer die Krümmung eines Wafers gemessen werden.

## Röntgenbeugung

Die Spannung in einer Schicht führt zu einer Änderung des mittleren Abstandes der Atome untereinander. Dies wird sichtbar in der Röntgenbeugung für den Fall polykristalliner Materialien (Titanitrid, Bornitrid). Die Bragg-Bedingung für konstruktive Beugung ist (siehe Abb. 9.5):

$$d \sin \Theta = \frac{\lambda}{2} \quad (9.22)$$



**Abbildung 9.5:** Bragg-Bedingung bei der Röntgenbeugung.

Der gemessene Gitterebenenabstand  $d$  kann sich von den tabellierten Werten für den unverspannten Festkörper  $d_0$  unterscheiden. Dies entspricht der Dehnung  $\epsilon$  gemäß:

$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (9.23)$$

Nachdem die Verspannung in der Regel in der Schichtebene wirkt und der Gitterebenenabstand senkrecht dazu gemessen wird, benötigt man das Poisson-Verhältnis um die endgültige Schichtspannung zu bestimmen. Mit  $\epsilon_{xx} = -\nu\epsilon_{zz}$  bekommt man für die Schichtspannung:

$$\sigma_{Schicht} = -\frac{E}{2\nu}\epsilon_{zz} = -\frac{E}{2\nu}\left(\frac{d - d_0}{d_0}\right) \quad (9.24)$$

In dieser Gleichung können prinzipiell die Schichtspannung  $\sigma_{Schicht}$  als auch das Elastizitätsmodul  $E$  des Materials unbekannt sein. Für diesen allgemeinen Fall ist es notwendig, die Röntgenbeugung winkelaufgelöst durchzuführen (siehe Abb. 9.6).

Die Dehnung der Gitterebenen  $\epsilon_{11}$ , die bei einem beliebigen Winkel sichtbar wird, errechnet sich aus den Dehnungen der Hauptrichtungen zu:

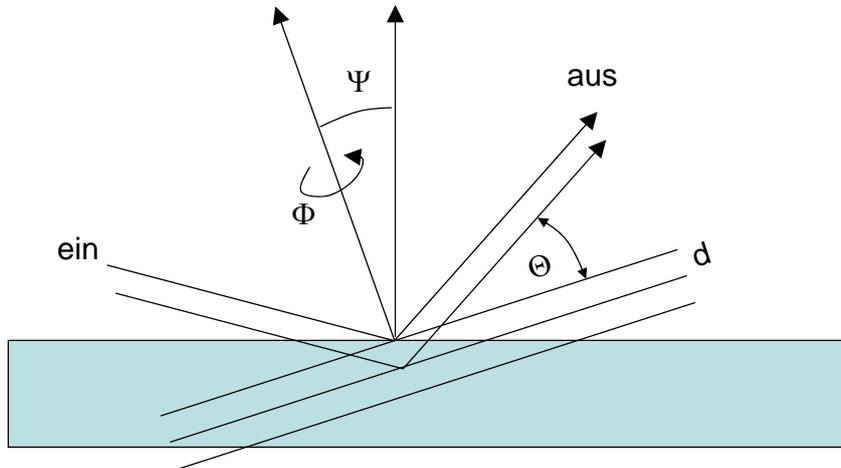
$$\epsilon_{\Psi} = \sin^2 \Psi \cos^2 \Psi \epsilon_{xx} + \sin^2 \Psi \sin^2 \Psi \epsilon_{yy} + \cos^2 \Psi \epsilon_{zz} \quad (9.25)$$

Nachdem  $\epsilon_{zz} = -\nu\epsilon_{xx} = -\nu\epsilon_{yy}$  ist, kann man ableiten:

$$\epsilon_{\Psi} = \frac{1 + \nu}{E}\sigma_f \sin^2 \Psi - \frac{2\nu}{E}\sigma_f \quad (9.26)$$

Die Dehnung ist allgemein:

$$\epsilon_{\Psi} = \frac{d_{\Psi} - d_0}{d_0} \quad (9.27)$$



**Abbildung 9.6:** Bragg-Bedingung der Röntgenbeugung bei verkippter Probe.

damit ergibt sich aus Gl. 9.26 und Gl. 9.27:

$$d_{\Psi} = \frac{1 - \nu}{E} \sigma_{Schicht} d_0 \sin^2 \Psi + \left( 1 - \frac{2\nu}{E} \sigma_f \right) d_0 \quad (9.28)$$

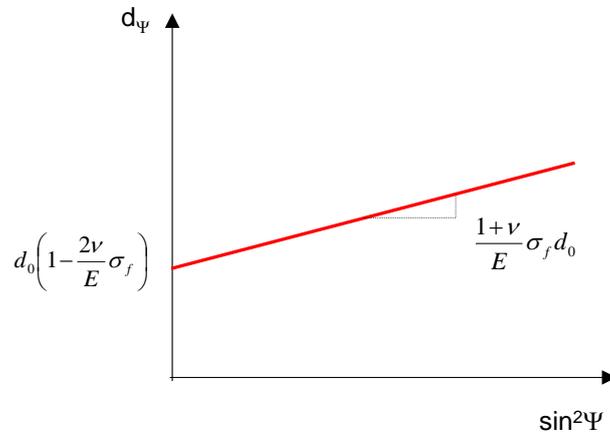
Trägt man jetzt die Größe  $d_{\Psi}$  gegenüber  $\sin^2 \Psi$  auf, so kann man aus der Steigung der Geraden und dem Achsenabschnitt,  $E$  und  $\sigma_{Schicht}$  ableiten. Dies ist in Abb. 9.7 veranschaulicht.

## 9.2 Härte

Die Härte ist prinzipiell keine physikalische Größe im Unterschied zu dem Elastizitätsmodul. Formal ist die Härte erst bezüglich eines bestimmten Messverfahrens definiert. Bei allen Verfahren wird ein Prüfkörper mit einer bekannten Kraft in das Werkstück eingedrückt. Diese Kraft wird in Bezug gesetzt zur Größe des Eindrucks. Die Härte  $H$  ist damit:

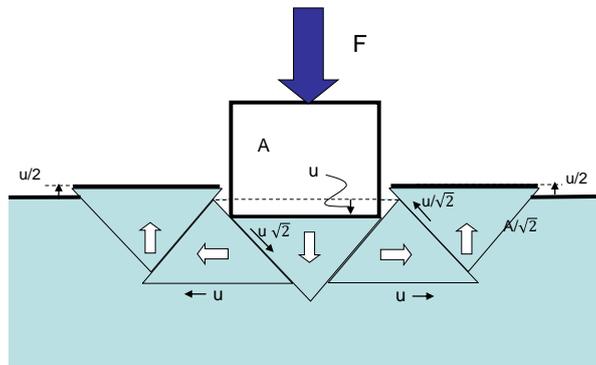
$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (9.29)$$

mit  $A$  der Querschnittsfläche des Eindrucks. In einem einfachen zweidimensionalen Modell läßt sich die Härte einer Probe mit den inneren Span-



**Abbildung 9.7:** Auswertung der Röntgenbeugung bei variablen Einfallswinkel .

nungen in dem Film verknüpfen wie in Abb. 9.8 verdeutlicht.



**Abbildung 9.8:** Verknüpfung zwischen Härte und Spannung in der Schicht.

Die Verformung der Probe wird als das Verschieben von 5 Dreiecken gegen angenähert mit einer Basisfläche von  $A$  und einer Kantenfläche von  $A/\sqrt{2}$ . An den Grenzflächen dieser Dreiecke muss Arbeit gegen die Scherspannung geleistet werden. Dies scheint zunächst eine künstliche Annahme zu sein, allerdings ist die Verformung oftmals mikroskopisch das Abgleiten von einzelnen Körpern in den polykristallinen Sichten untereinander. Man nimmt hier an, dass die Scherspannung ca. die Hälfte der Druck- bzw. Zugspannung

$\sigma_y$  in dem Material ist. Diese Scherspannung ist dann:

$$k = \frac{\sigma_y}{2} \quad (9.30)$$

Ein Körper wird nun mit einer Kraft  $F$  um einen Weg  $u$  in ein Werkstück eingedrückt und verschiebt die Dreiecke, wie in Abb. 9.8 illustriert. Dabei werden zwei Dreiecke, jeweils um  $u$  nach links und rechts verschoben, und zwei Dreiecke aus dem Material hinaus um eine Strecke  $u/2$ . Bei dieser Verschiebung muss an den Grenzflächen der Dreiecke untereinander, aber auch an den Grenzflächen zu dem umgebenden Material Arbeit gegen die Scherspannung geleistet werden. Diese Arbeit  $Fu$  wird durch das Verschieben aller Dreiecke gegen die Schichtspannung bilanziert. Die Arbeit, die beim Verschieben des mittleren Dreiecks gegenüber den benachbarten Dreiecken geleistet wird ist, das Abgleiten der beiden Flächen um einen Weg  $u\sqrt{2}$ :

$$2 \left[ \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} A}_{\text{Fläche}} \underbrace{k}_{\text{Spannung}} \right] \underbrace{\sqrt{2} u}_{\text{Weg}} \quad (9.31)$$

Das Verschieben der beiden Dreiecke nach und links entlang den Flächen  $A$  um den Weg  $u$  an der Grenze zu dem umgebenden Material ist:

$$2 \left[ A_{\text{Fläche}} \underbrace{k}_{\text{Spannung}} \right] u_{\text{Weg}} \quad (9.32)$$

Schließlich werden die beiden Dreiecke neben dem Eindruckstempel aus der Probe herausgedrückt und man bekommt die Verscherung an vier Grenzflächen. Insgesamt ergibt dies dann:

$$Fu = 2 \left( \frac{Ak}{\sqrt{2}} \right) \sqrt{2}u + 2Aku + 4 \left[ \frac{Ak}{\sqrt{2}} \right] \frac{u}{\sqrt{2}} \quad (9.33)$$

und damit

$$\frac{F}{A} = 6k \quad (9.34)$$

Die Härte ist somit wie

$$\boxed{H = \frac{F}{A} = 3\sigma_y} \quad (9.35)$$

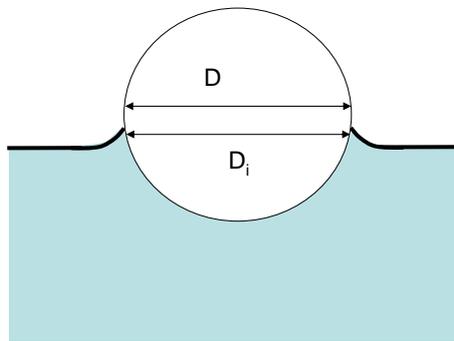
mit der inneren Spannung verknüpft

### 9.2.1 Klassifikation

Für die Klassifikation der Härte existieren eine Reihe von Messverfahren.

- **Brinell**

In der Metallurgie wird oftmals die Brinellhärte verwendet. Hierbei wird eine makroskopischen Kugel (Durchmesser  $D$ ) in das Werkstück eingedrückt (siehe Abb. 9.9) und die Verformung mit der aufgebrachten Kraft in Relation gesetzt.



**Abbildung 9.9:** Verformung durch das Eindringen eines Körpers in die Schicht.

$$BHN = \frac{F}{\frac{\pi}{2} D \left( D - \sqrt{D^2 - D_i^2} \right)} \quad (9.36)$$

- **Vickers**

Bei der Härtebestimmung nach Vickers wird hingegen ein Diamantstempel (als härtestes Material) benutzt, bei dem eine Facette in das Werkstück eingedrückt wird. Dabei entsteht ein Abdruck der Fläche  $D_2$ .

$$HK = 14.229 \frac{F}{D_2} \quad (9.37)$$

- **Rockwell**

Bei der Rockwellhärte wird der Gradient des Kraftaufbaus beim Eindringen in das Werkstück ausgewertet. Die Flächenbestimmung des Eindrucks selber ist damit nicht mehr nötig.

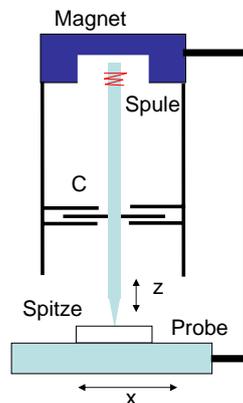
- **Mohs**

Die Mohs-Härte ist eine empirische Skala von 1 bis 10 bei der das Ritzvermögen zweier Substanzen verglichen wird. Die Testsubstanzen reichen von Gipsmehl bis zu Diamant. Die Mohshärte ist die Testsubstanz bei der die Probe gerade noch angeritzt werden kann.

Diese Messverfahren sind bislang für Vollmaterialien validiert. Für die Bestimmung der Härte dünner Filme muß jedoch die Endlichkeit der Probe berücksichtigt werden. Beim Eindringen des Prüfkörpers dürfen nur die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung maßgeblich sein und nicht die des Substrats. Dies läßt sich erreichen, indem man die Größe der Eindrücke auf den Mikrometer- oder Nanometerbereich beschränkt. Mit dieser Methode sind dann auch dünne Filme zugänglich.

### 9.2.2 Nanoindentation

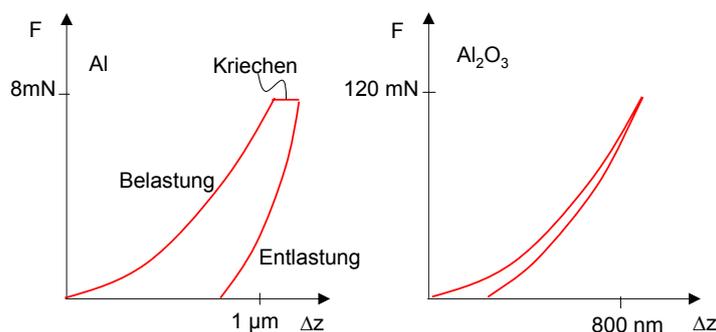
Beim sog. Nanoindenter wird ein Prüfkörper mit einer Kraft in der Größenordnung von mN in eine Probe eingedrückt. Aus der Kraft-Weg-Kurve läßt sich die Härte ermitteln. Neuere Modelle haben noch zusätzlich die Möglichkeit die Form des Eindrucks optisch zu erfassen. Ein typischer Nanoindentation-Messplatz ist in Abb. 9.10 gezeigt.



**Abbildung 9.10:** Ein  $\mu$ - bzw. Nanoindenter mißt die Kraft beim Eindringen einer Spitze in die Probe. Die Wegänderung wird über einen Kondensator C gemessen.

Die Kraft-Weg-Kurve beim Eindringen läßt sich in mehrere Phasen unterteilen. Zunächst wird die Oberfläche *plastisch* und *elastisch* verformt bis

eine maximale Kraft erreicht ist. Nachfolgend wird die Probe wieder entlastet wobei man davon ausgeht, daß diese Entlastung rein *elastisch* erfolgt. Am Punkt der maximalen Kraft wird diese typischerweise für 30 Sekunden gehalten. Ändert sich dabei noch die Eindringtiefe, so spricht man von einem *Kriechen* des Materials. In Abb. 9.11 ist dies am Beispiel der beiden Materialien Al und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  illustriert. Nach dem Entlasten des Prüfkörpers verbleibt der Eindruck der anfänglich plastischen Verformung (siehe Abb. 9.12).



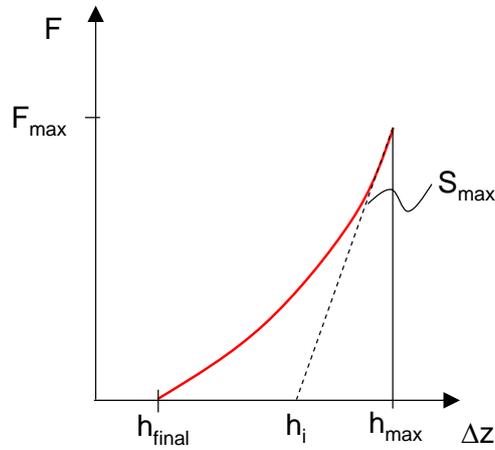
**Abbildung 9.11:** Belastung und Entlastungskurven von Al und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die modernen Instrumente der Härtebestimmung verwenden ein hochauflösendes SEM oder AFM, um die Größe des Eindrucks der plastischen Verformung zu bestimmen. Hat man ein solches Gerät nicht zur Verfügung ist es auch möglich, die Größe des Eindrucks aus der Belastungs- und Entlastungskurve abzuleiten. Dies geschieht mit Hilfe der Oliver & Pharr Methode. Voraussetzung ist wieder, daß die Entlastungskurve vollständig elastisch erfolgt. Hat man einen Prüfkörper mit waagerechter Grenzfläche, so verbleibt die ganze Fläche in Kontakt mit dem Festkörper, bis der Prüfkörper von der Probe abhebt. Im elastischen Bereich erwartet man eine lineare Abhängigkeit der Kraft vom Weg. D.h. die Entlastungskurve ist eine Gerade, die die x-Achse in Abb. 9.12 bei einer Tiefe schneidet, die dem letzten Kontakt des plastisch verformten Körpers entspricht. Nachdem die meisten Prüfkörper allerdings komplizierte drei-dimensionale Formen besitzen, folgt die Belastungs- und Entlastungskurve einem allgemeinen Potenzgesetz der Form:

$$F \propto (h - h_0)^m \quad (9.38)$$

Für einen quadratischen Körper ist  $m = 1$ , für einen kegelförmigen  $m = 2$  und für einen kugelförmigen  $m = 1.5$ . Aus der Entlastungskurve muß man

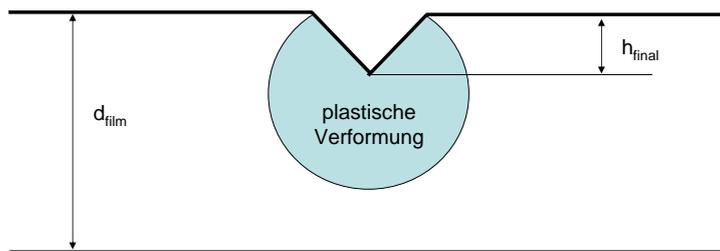




**Abbildung 9.13:** Auswertung Entlastungskurve.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_{Eindringkörper}^2}{E_{Eindringkörper}} + \frac{1 - \nu_{Probe}^2}{E_{Probe}} \tag{9.41}$$

Bei der Bewertung der Kraft-Weg-Kurve gilt es zu beachten, daß man zunächst ein halbumendliches Medium angenommen hatte. In der Plasmatechnik sind oft dünne Filme wichtig in denen der Bereich der plastischen Verformung bis ans Interface reichen kann. Deshalb sollte die Tiefe des Eindruckes typischerweise nur 1/10 der Dicke der Schicht betragen.



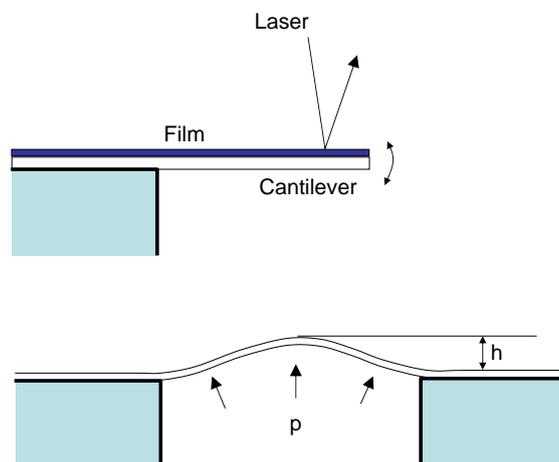
**Abbildung 9.14:** Einfluss der endlichen Substratdicke auf die Auswertung der Nanoindentation.

In komplexeren Schichtsystemen ist es zudem wesentlich die Ausbreitung der Schichtspannung in den einzelnen Schichten zu verfolgen. Hierbei können je nach Lastverteilung anscheinend paradoxe Effekte auftauchen, wenn ein

weicher Film die Härte einer darunter liegenden Schicht erhöht weil die Spannung gleichmäßiger verteilt wird.

Alternativ zur Nanoindentation existieren noch weitere Methoden der Härtemessung. So ist es möglich in Echtzeit die Schichtverspannung zu vermessen, wenn man einen freistehenden Cantilever einem Plasmaprozeß aussetzt. Durch die aufwachsende Schicht wird dieser Cantilever zunehmend verbogen. Diese Verbiegung wird über die Ablenkung eines Laserstrahls gemessen.

In einem weiteren ex-situ Verfahren wird ein beschichteter Wafer chemisch so weit abgelöst bis ein frei tragender Film entsteht. Danach wird die Rückseite mit einem Druck beaufschlagt, der zur einer Aufwölbung der Schicht führt. Die Höhe dieser Wölbung ist ein Maß für die Härte der Schicht.



**Abbildung 9.15:** Methode des verbogenen Cantilevers und Aufwölbungstest.

Neben der Messung der Härte existieren noch Methoden, um den Verschleiß zu charakterisieren. Hier wird ein Prüfkörper mit definierter Kraft über die Probe bewegt. Die abgetragene Menge an Material wird dabei gemessen. Typischer Aufbau ist die Bewegung einer Kugel oder eines Stiftes über eine rotierende Scheibe.

# Kapitel 10

## Messmethoden Eigenschaften Grenzfläche

### 10.1 Oberflächenenergie

In der Plasmatechnik gibt es viele Anwendungen in denen der Grenzfläche eines Werkstückes besondere Eigenschaften hinsichtlich Benetzbarkeit verliehen werden sollen. Die Benetzung einer Oberfläche kann durch die Einstellung der sogenannten Oberflächenenergie gesteuert werden. Ist diese Oberflächenenergie groß, so kann das System durch Benetzung die Gesamtenergie reduzieren. Ist die Oberflächenenergie hingegen gering bleibt auch die Benetzung gering.

Die Oberflächenenergie ist als diejenige Arbeit definiert, die aufgebracht werden muß um eine Oberfläche eines Festkörpers zu erzeugen. Betrachten wir die Spaltung eines Festkörpers so entstehen zwei neue Oberflächen wie in Abb. ?? illustriert. Die Arbeit die beim Spalten geleistet werden muß ist.

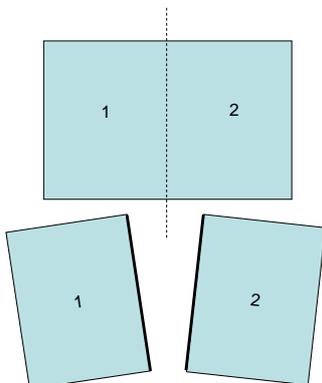
$$W_{12} = 2\sigma \quad (10.1)$$

Nachdem zwei Oberflächen entstehen ist die Oberflächenenergie  $\sigma$ . Hat man zwei unterschiedliche Materialien 1 und 2, so ist die aufgewendete Arbeit

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - V_{12} \quad (10.2)$$

da die Grenzfläche zwischen Medium 1 und 2 verschwindet und damit ein Anteil  $V_{12}$  abgezogen werden muß. Für diesen Wechselwirkungsanteil gibt es unterschiedliche *empirische* Formeln. Der einfachste Ansatz gemäß

$$V_{12} = |\sigma_1 - \sigma_2| \quad (10.3)$$



**Abbildung 10.1:** Definition Oberflächenenergie.

konnten die gemessenen Werte nicht zufrieden stellend reproduzieren. Das geometrische Mittel beschreibt allerdings den Wechselwirkungsbeitrag gut:

$$V_{12} = 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2} \quad (10.4)$$

Die Größe  $\Phi$  ist ein Skalierungsfaktor. Demnach bekommen wir:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2} \quad (10.5)$$

Die Wechselwirkung von zwei Medien kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen: (i) induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung für unpolare Substanzen; (ii) Dipol-Dipol-Wechselwirkung für polare Substanzen; (iii) H-Brückenbindung. Die Oberflächenenergie enthält also mehrere Beiträge:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p + \sigma^h \quad (10.6)$$

mit  $\sigma^d$  dem Anteil für die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung (d: dispersive),  $\sigma^p$  dem Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (p: polar) und  $\sigma^h$  dem Anteil der H-Brückenbindung (h: hydrogen).

Man macht jetzt folgende wichtige Annahme: Die Wechselwirkungsanteil  $V_{12}$  zwischen zwei Medien enthält allerdings nur Terme, falls *beiden* Medien die gleiche Art des Bindungstypes enthalten. So kann ein unpolare Medium 1 nur mit dem unpolaren Bindungscharakter im Medium 2 Wechselwirkung. D.h. für die Terme in  $V_{12}$ :

$$V_{12} \propto \sqrt{\sigma_1\sigma_2} = 2 \left( \sqrt{\sigma_1^d\sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p\sigma_2^p} + \sqrt{\sigma_1^h\sigma_2^h} \right) \quad (10.7)$$

Gemischte Terme der Form  $\sigma_1^d \sigma_2^p$  treten *nicht* auf! In diesem Sinne läßt sich eine Hierarchie von Wechselwirkungsenergien aufstellen. Betrachtet man zum Beispiel die Benetzung einer Schicht (Medium 1) mit einem unpolaren Lösungsmittel (Medium 2), so bekommt man:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d} \quad (10.8)$$

Hat man allerdings ein polares Lösungsmittel so bekommt man einen Anteil der induzierten und der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \left( \sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p \sigma_2^p} \right) \quad (10.9)$$

Der Anteil der polaren Wechselwirkung läßt sich nicht unabhängig von der unpolaren Wechselwirkung untersuchen, da die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr viel schwächer ist, aber *immer* vorhanden ist. Nimmt man noch die H-Brückenbindung hinzu bekommt man:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \left( \sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p \sigma_2^p} + \sqrt{\sigma_1^H \sigma_2^H} \right) \quad (10.10)$$

Alternativ zum geometrischen Mittel ist auch noch das arithmetische Mittel möglich

$$4 \frac{\sigma_1^d \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} \quad (10.11)$$

Die Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgt in der Regel mit der Tropfenmethode. Hierbei wird eine Flüssigkeit (l: liquid) mit bekannten Anteilen  $\sigma_l^d$  und  $\sigma_l^p$  auf eine Oberfläche getropft und der Kontaktwinkel gemessen wie in Abb. illustriert.

Aus dem Kräftegleichgewicht an dem Umfang der Basisfläche des Tropfens erkennt man:

$$\boxed{\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta} \quad (10.12)$$

Der Winkel  $\Theta$  wird über die Beobachtung des Tropfens mit einem Fernrohr bestimmt. In dieser Gleichung sind allerdings die Größen  $\sigma_s$  und  $\sigma_l$  unbekannt. Dies kann mit mehreren Verfahren aufgelöst werden:

### 10.1.1 Verfahren nach Zisman

Nach dem Verfahren nach Zisman benutzt man Flüssigkeiten mit unterschiedlichem  $\sigma_l$ . Trägt man den  $\cos \Theta$  für unterschiedliche Werte auf, so läßt sich

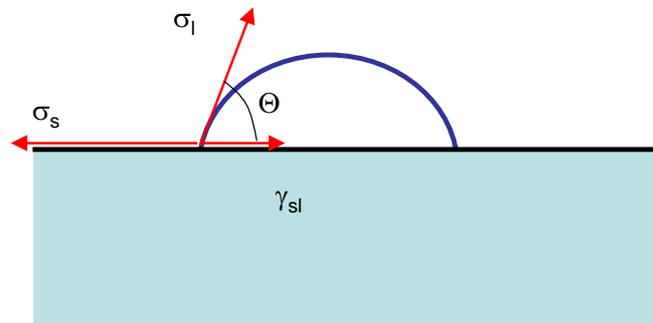


Abbildung 10.2: Kontaktwinkel eines Tropfens.

dies zu dem Punkt  $\cos \Theta = 1$  extrapolieren.  $\cos \Theta = 1$  entspricht  $\Theta = 0^\circ$ , d.h. vollständig Benetzung. D.h. hat man eine Flüssigkeit gewählt, deren Oberflächenenergie genau der des Festkörpers entspricht kann vollständig **Spreitung** stattfinden und die Oberfläche wird vollständig benetzt. Die Extrapolation des Meßwerte ist in Abb. ?? gezeigt.

$$\cos \Theta = 1 \quad (10.13)$$

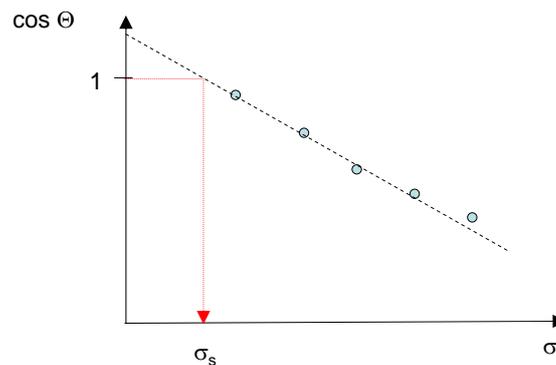


Abbildung 10.3: Verfahren nach Zisman.

## 10.1.2 Verfahren nach Fowkes

Mit Zisman verfahren läßt sich  $\sigma_s$  bestimmen. Die Unterscheidung in den unpolaren und polaren Anteil ist damit noch nicht möglich. Dies erfordert die Verwendung von polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln als Medien des Tropfens. Für die Bestimmung von  $\sigma_s^d$  und  $\sigma_s^p$  geht man im Fowkes-Verfahren zweistufig vor:

- **unpolare Flüssigkeiten**

Zunächst wird der unpolare Anteil bestimmt. Wir hatten für die Wechselwirkungsenergie an der Grenzfläche Flüssigkeit Beschichtung:

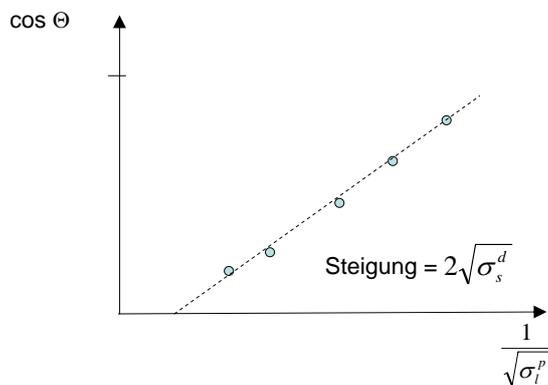
$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} \quad (10.14)$$

und das Kräftegleichgewicht an der Grenzfläche.

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (10.15)$$

Kombiniert man diese beiden Gleichung, so bekommt man:

$$\cos \Theta = 2\sqrt{\sigma_s^d} \frac{1}{\sqrt{\sigma_l^d}} - 1 \quad (10.16)$$



**Abbildung 10.4:** Verfahren nach Fowkes, unpolarer Anteil.

Diese Gleichung läßt sich graphisch auswerten. Nach der Messung der Kontaktwinkel unterschiedlicher Flüssigkeiten mit bekanntem Anteil  $\sigma_l^d$  erhält man bei der Auftragung gemäß Abb. eine Gerade aus deren Steigung man  $\sigma_s^d$  ableiten kann.

• **polare Flüssigkeiten**

In einem zweiten Schritt wird  $\sigma_s^p$  bestimmt. Man verwendet jetzt polare Lösungsmittel:

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left( \sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right) \quad (10.17)$$

Das Kräftegleichgewicht ist wieder:

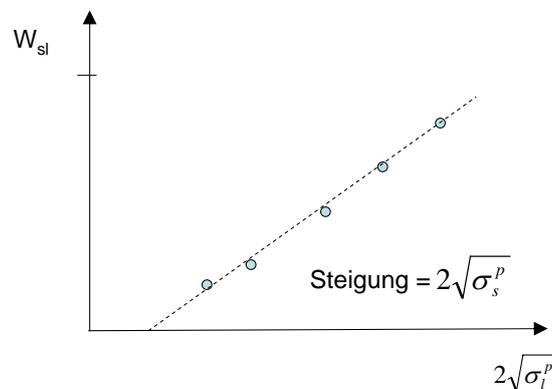
$$\sigma_s + \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (10.18)$$

Die geleistete Arbeit beim Aufbringen des Tropfens ist:

$$W_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - \gamma_{sl} \quad (10.19)$$

Auch diese geleistete Arbeit läßt sich in einen unpolaren und polaren Anteil aufteilen:

$$W_{sl} = W_{sl}^p + W_{sl}^d \quad (10.20)$$



**Abbildung 10.5:** Verfahren nach Fowkes, polarer Anteil.

Aus 10.18 und 10.19 läßt sich ableiten:

$$W_{sl} = \sigma_l(1 + \cos \Theta) \quad (10.21)$$

$W_{sl}^p = W_{sl} - W_{sl}^d$  läßt sich ausdrücken als:

$$W_{sl}^p = \sigma_l(\cos \Theta + 1) - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} \quad (10.22)$$

Bei dieser Gleichung ist  $\sigma_l^d$  und  $\sigma_l$  der polaren Flüssigkeit bekannt und  $\sigma_s^d$  der Schicht aus dem ersten Teil des Verfahrens. Damit läßt sich für eine gegebene unpolare Flüssigkeit, der Werte von  $W_{sl}^p$  bestimmen. Aus diesem Wert bestimmt sich dann  $\sigma_s^p$  gemäß:

$$W_{sl}^p = 2\sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \quad (10.23)$$

### 10.1.3 Verfahren nach Owens, Wendt

Nach dem Verfahren nach Owens und Wendt kann man den polaren und unpolaren Anteil der Wechselwirkung gleichzeitig bestimmen. Kombiniert man die Gleichungen

$$W_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left( \sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right) \quad (10.24)$$

und

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (10.25)$$

kann man sie in einer Form  $a = mx + b$  bringen mit Termen gemäß:

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \Theta)\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^p}}_m \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^d}}_b \quad (10.26)$$

D.h. bestimmt man den Kontaktwinkel für mehrere Flüssigkeiten mit bekanntem  $\sigma_l^p$  und  $\sigma_l^d$ , so bekommt man eine Gerade der Steigung  $\sigma_l^d$  und deren Achsenabschnitt bei  $x = 0$ ,  $\sigma_l^d$  bestimmen läßt.

$$(10.27)$$

## 10.2 Permeation

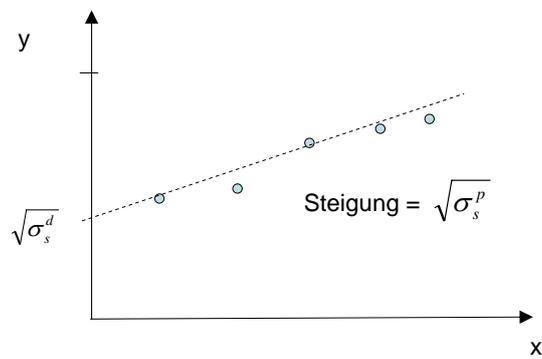


Abbildung 10.6: Verfahren nach Owens,wendt.

# Anhang A

## Vakuumphysik

Die Bearbeitung von Oberflächen mittels Plasmen erfolgt oftmals in Anlagen, die bei Unterdruck betrieben werden. Bei niedrigen Drücken lässt sich die Chemie eines reaktive Plasmas und die Güte der Oberflächen besser steuern als bei Prozessen, die bei Atmosphärendruck ablaufen. Aus diesem Grund soll hier ein kurzer Überblick über die Erzeugung von Vacua gegeben werden, wobei allerdings nur die gebräuchlichsten Methoden beschrieben werden.

### A.1 Grundbegriffe

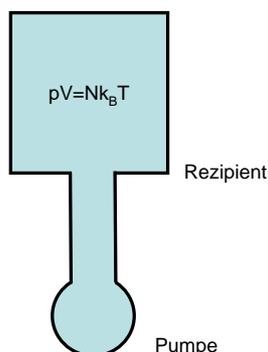
#### A.1.1 Druck und Saugleistung

Für die Erzeugung von Vakuum schließt man eine Pumpe an einen Rezipienten an und evakuiert diesen (siehe Abb. A.1). Das erreichbare Vakuum hängt generell von der Art der Pumpe, der Konstruktion der Anlage und von dessen Leckrate ab. Man unterscheidet grob mehrere Vakuumbereiche:

Großvakuum(GV)	1000 – 1 mbar
Feinvakuum(FV)	1 – $10^{-3}$ mbar
Hochvakuum(HV)	$10^{-3}$ – $10^{-7}$ mbar
Ultrahochvakuum(UHV)	$< 10^{-7}$ mbar

Zunächst unterscheidet man **Totaldruck** und **Partialdruck**. Der Partialdruck  $p_i$  entspricht dem Druck, den nur eine Teilchensorte  $i$  ausübt. Der Totaldruck  $p_{total}$  ergibt sich als Summe aller Partialdrücke gemäß:

$$p_{total} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (\text{A.1})$$



**Abbildung A.1:** Evakuierung eines Rezipienten mit einer Pumpe über ein Rohr.

Nach dem idealen Gasgesetz sind Druck, Volumen und Temperatur verknüpft via:

$$\boxed{pV = N_A k_B T} \quad (\text{A.2})$$

Die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen ist nach der kinetischen Gastheorie:

$$\boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}} \quad (\text{A.3})$$

Beim Evakuieren eines Rezipienten kann man den Pumpvorgang als einen **Volumendurchfluß** bzw. als einen **Massendurchfluß** charakterisieren. Der Volumendurchfluß ist:

$$\boxed{S_V = \frac{dV}{dt} \quad [\text{m}^3\text{h}^{-1}, \text{ls}^{-1}]} \quad (\text{A.4})$$

Dies bezeichnet man auch als **Saugvermögen**  $S_V$ . Der Massendurchfluß berechnet sich zu:

$$\frac{dM}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} = \frac{m}{k_B T} p \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.5})$$

Der Massendurchfluß hängt im wesentlichen von  $pS_V$  ab. Dies bezeichnet man auch als **Saugleistung**  $S_L$ :

$$\boxed{S_L = p \frac{dV}{dt} \quad [\text{kg h}^{-1}, \text{kgs}^{-1}]} \quad (\text{A.6})$$

Jede Pumpe besitzt je nach Konstruktionsprinzip eine bestimmte Saugleistung oder Saugvermögen. Ein Rezipient, der zu evakuieren ist, besitzt eine gewisse Leckrate, die durch Undichtigkeit der Verbindungen bedingt ist. Im Gleichgewicht ist der Massendurchfluß durch die Leckrate gleich dem Massendurchfluß durch die Pumpe. Als Dichtungssysteme für den Rezipienten unterscheidet man Kunststoffdichtungen, die wegen ihrer Leckrate bis in den Hochvakuumbereich hinreichen und Metaldichtungen, die bei Ultrahochvakuum unerlässlich sind.

In Plasmaanlagen wird allerdings Gas durch den Rezipienten geleitet, hier muß die Saugleistung im wesentlichen den Massenzufluß durch die Gaszufuhr  $\Phi$  wegbefördern. Gaszuflüsse mißt man in der Regel in Teilchen pro Zeit. Als Einheiten haben sich hier folgende Größen etabliert:

sccm	Standard – Kubikzentimeter pro Minute
sccs	Standard – Kubikzentimeter pro Sekunde
slm	Standard – Liter pro Minute

Die Teilchenmenge entspricht immer der Anzahl der Gasteilchen bei Normaldruck in dem angegebenen Volumen (nach dem idealen Gasgesetz entsprechen  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  Teilchen einem Volumen von 22.4 l) Der Druck eines Gases der Masse  $m$  der sich einstellt, ergibt sich aus dem Saugvermögen  $S_V$  der Pumpe, dem Gaszufluß  $\Phi$  und der Leckrate  $L_{leakage}$  des Rezipienten. Die Änderung der Teilchendichte ist:

$$\frac{dN}{dt} = \Phi + L_{leakage} - S_V \frac{p}{k_B T} \quad (\text{A.7})$$

wegen der Saugleistung  $\left. \frac{dN}{dt} \right|_{Pumpe} = S_V \frac{p}{k_B T}$ . Im Gleichgewicht läßt sich die Zeitableitung vernachlässigen und man bekommt:

$$\frac{p}{k_B T} S_V = \Phi + L \quad (\text{A.8})$$

bzw. für den erreichten Druck im Rezipienten:

$$p = \frac{\Phi + L_{leakage}}{S_V} k_B T \quad (\text{A.9})$$

Bei reaktiven Plasmen kann diese Gleichung sich allerdings stark modifizieren. Betrachtet man zum Beispiel ein Beschichtungsplasma, so kann die Umwandlung von stabilen Molekülen in reaktive Teilchen im Plasma dazu führen, daß das Gas vollständig in Beschichtung umgewandelt wird. D.h. ein Pumpen der Anlage ist in diesem Fall nicht mehr notwendig!

Für die Auslegung eines Vakuumsystems ist nicht die Saugleistung der Pumpe maßgeblich, sondern die Saugleistung, die direkt auf den Rezipienten wirken kann. Diese unterscheidet sich von der Pump-Saugleistung, da zwischen Pumpe und Rezipienten sich in der Regel noch Verbindungsrohre befinden. Diese Verbindungen besitzen einen individuellen **Leitwert**, der die Saugleistung effektiv herabsetzt. Dies wird im folgenden erläutert.

## A.1.2 Leitwerte

### Laminare und molekulare Strömung

Beim Gastransport in einer gegebenen Geometrie unterscheidet man **laminare oder viskose** Strömung, bei der die Stöße der Gasteilchen untereinander wesentlich sind und **molekulare** Strömung bei der die freie Weglänge größer als die Gefäßdimension ist. Hier sind Stöße mit den umgebenden Wänden wesentlich für den Gastransport. Die freie Weglänge läßt sich im Bild harter Kugeln mit Radius  $r$  als Stoßprozeß darstellen wie :

$$\lambda = \frac{1}{\pi\sqrt{2}n(2r)^2} \quad (\text{A.10})$$

mit  $n$  der Teilchendichte. Die einzelnen Fälle der Strömung lassen sich durch den Vergleich zwischen freier Weglänge und Gefäßdimension  $d$  ableiten: **Viskose Strömung**  $\lambda < d$ ; **Knudsen Strömung**  $\lambda \sim d$ ; **Molekulare Strömung**  $\lambda > d$ . Als Maßzahl verwendet man hierfür oft die Knudsen-Zahl:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{A.11})$$

### Leitwerte

Der Massentransport durch eine Geometrie (Rohr, Blende etc.) hängt jetzt von dem Druckunterschied am Einlass und Auslaß ab und dem Leitwert der Anordnung. Mit  $L_m$  bezeichnet man den Massen-Leitwert

$$\frac{dM}{dt} = L_m (p_2 - p_1) \quad (\text{A.12})$$

und mit  $L_s$  den Volumenleitwert

$$p \frac{dV}{dt} = L_s (p_2 - p_1) \quad (\text{A.13})$$

Im folgenden sollen die Leitwerte einiger Anordnungen bestimmt werden.

- **Leitwerte einer Blende**

Der einfachste Fall ist der Leitwert einer Blende. Aus der kinetische Gastheorie wissen wir, daß der Fluß  $J$  an Teilchen auf eine Fläche  $A$ , gegeben ist als:

$$\frac{dN}{dt} = J = \frac{1}{4}n\bar{v}A \quad (\text{A.14})$$

mit  $\bar{v}$  der mittleren Gasgeschwindigkeit. Der Volumendurchfluß ist dann:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{N}{p} k_B T \right) = \frac{1}{p} k_B T \frac{1}{4} n \bar{v} A \quad (\text{A.15})$$

mit  $n = N/V = p/(k_B T)$  ergibt sich:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{4} A \bar{v} \quad (\text{A.16})$$

Vergleicht man dies direkt mit der Gl. A.13

$$p_2 \frac{dV}{dt} = L_s (p_2 - p_1) \quad (\text{A.17})$$

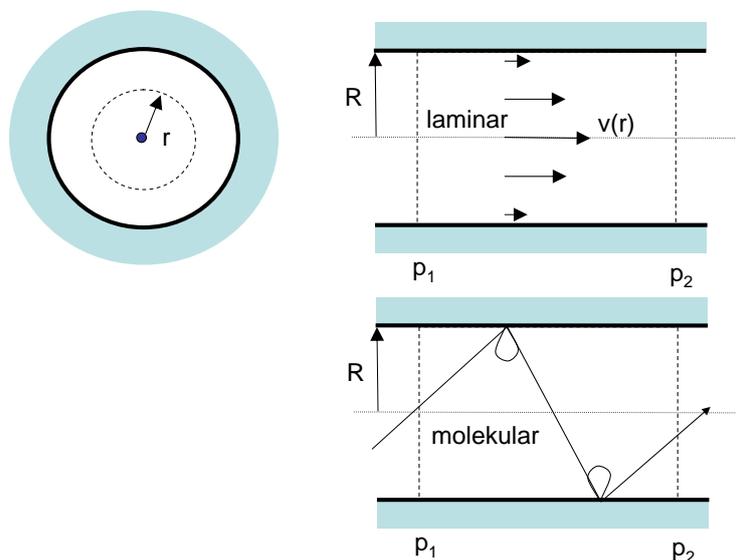
unter der Vorgabe, daß der Druck hinter der Blende  $p_1 \ll p_2$ , so bekommt man als Leitwert:

$$L_{Blende} = \frac{1}{4} A \bar{v} \quad (\text{A.18})$$

Man erkennt, daß der Leitwert einer Blende *unabhängig* von der Dichte der Teilchen ist. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die freie Weglänge größer als die Dimension dieser Blende sein soll. D.h. wir betrachten Molekularströmung.

- **Leitwerte eines Rohres**

Der häufigste Fall ist die Gasströmung durch ein Rohr, wie in Abb. A.2 illustriert. Bei der laminaren Strömung, ist die Reibung der Gasteilchen untereinander, sowie die Reibung der Gasteilchen an den Wänden des Rohres maßgeblich. Durch diese Randbedingung ist die Strömungsgeschwindigkeit an der Wand direkt gleich Null und steigt dann zur Mitte des Rohres hin an. Es ergibt sich ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil.



**Abbildung A.2:** Gasströmung in einem Rohr bei laminarer und bei molekularer Strömung.

Der Massendurchfluß ergibt sich aus dem Gesetz von **Hagen-Poiseuille** zu:

$$\boxed{p \frac{dV}{dt} = \frac{\pi d^4}{128 \eta l} \left( \frac{p_1 + p_2}{2} \right) (p_1 - p_2)} \quad (\text{A.19})$$

mit  $p_1$  und  $p_2$  dem Druck am Eingang und am Ausgang des Rohres,  $\eta$  der Viskosität und  $l$  der Länge des Rohres. Auch zeigt der Vergleich mit Gl. A.13, daß der Leitwert:

$$L_{\text{Rohr}, \text{laminar}} = \frac{\pi d^4}{128 \eta l} \left( \frac{p_1 + p_2}{2} \right) \quad (\text{A.20})$$

Man erkennt, daß der Durchsatz mit der vierten Potenz des Durchmessers skaliert, und vom mittleren Druck  $(p_1 + p_2)/2$  abhängt. Aus diesem Grund begrenzen in einer Anordnung sehr dünne Querschnitte massiv den Leitwert der gesamten Anordnung.

Bei der molekularen Strömung hingegen ist die freie Weglänge größer als die Dimension des Rohres. Hier werden die Teilchen zwischen den

Wänden des Rohres reflektiert (siehe Abb. A.2). Bei jeder Reflektion verlassen sie die Oberfläche wieder mit einer cosinus-förmigen Richtungsverteilung. Die Überlagerung der Trajektorien vieler Teilchen führt schließlich zu einem Leitwert, der nur noch mit der dritten Potenz des Radius skaliert:

$$L_{\text{Rohr,molekular}} = \frac{8}{3} \frac{R^3}{l} \sqrt{\frac{\pi N_A k_B T}{2m}} \quad (\text{A.21})$$

Dieser Leitwert ist zudem unabhängig vom Druck, wie es für Molekularströmung immer der Fall sein muß. Für die Leitwerte von Rohren kann man kompakte Faustformeln angeben:

– **laminare Strömung**

Für  $\bar{p} = \frac{p_1+p_2}{2}$  in [mbar] und  $d$  in [cm].

$$L = 135 \frac{d^4}{l} \bar{p} \quad [\text{ls}^{-1}] \quad (\text{A.22})$$

– **Molekulare Strömung**

$$L = 12.1 \frac{d^3}{l} \quad [\text{ls}^{-1}] \quad (\text{A.23})$$

Wichtig ist zu bemerken, daß im Bereich der Molekularströmung der Leitwert unabhängig vom Druck wird.

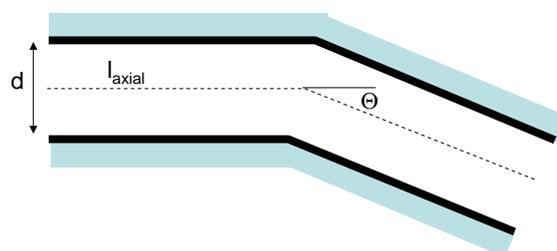
Der Leitwert für Rohre läßt sich auch auf Knicke und Biegungen erweitern, wenn man eine effektive Länge  $l_{eff}$  einführt. Für einen Knick mit Winkel  $\Theta$ , wie in Abb. A.3 illustriert, bekommt man aus der nominellen Länge  $l_{axial}$  folgende effektive Länge:

$$l_{eff} = l_{axial} + 1.33 \frac{\Theta}{180^\circ} d \quad (\text{A.24})$$

mit  $d$  dem Durchmesser des Rohres.

### A.1.3 Auslegung von Vakuumanlagen

Wie oben schon angemerkt hängt das effektive Saugvermögen  $S_{eff}$  an einem Rezipienten vom dem nominellen Saugvermögen  $S$  der Pumpe und dem Leitwert  $L$  der Anordnung zwischen Pumpe und Gefäß zusammen. Wie bei der Serienschaltung von Leitwerten bekommt man:



**Abbildung A.3:** Effektive Leitwert für Biegungen in Rohren können durch eine effektive Länge berücksichtigt werden.

$$\frac{1}{S_{eff}} = \frac{1}{S} + \frac{1}{L} \quad (\text{A.25})$$

Der Leitwert einer gesamten Anordnung entspricht einer Serienschaltung von Leitwerten und man bekommt dafür:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} + \frac{1}{L_3} + \frac{1}{L_4} + \dots + \frac{1}{L_n} \quad (\text{A.26})$$

## A.2 Vakuumerzeugung

Im folgenden sollen die gebräuchlichsten Pumpen zur Erzeugung von Vakua beschrieben werden.

### A.2.1 Membranpumpe

Wichtiger Vertreter der Pumpen zur Erzeugung eines Grobvakuums sind Membranpumpen. Sie erreichen einen Enddruck im Bereich von mbar, wobei die angesaugte Luft nicht in Kontakt mit Schmiermitteln kommt. Man bezeichnet sie deshalb als *ölfrei*. Dies ist insbesondere wichtig für Anwendungen, in denen ein Rückströmen von Schmiermitteln aus den Pumpen zurück in den Rezipienten vermieden werden soll. Dies ist ein wesentlicher Vorteil von Membranpumpen im Vergleich zu ölgedichteten Kolbenpumpen.

Bei einer Membranpumpe wird eine Membran zwischen einem Pumpenkopf und der Gehäusewand eingespannt. Über einen Exzenter wird diese Membran bewegt und saugt dabei aus einem Einlaßventil Gas an, verdichtet es dann und stößt das Gas über ein Auslaßventil wieder aus (siehe Abb. A.4).

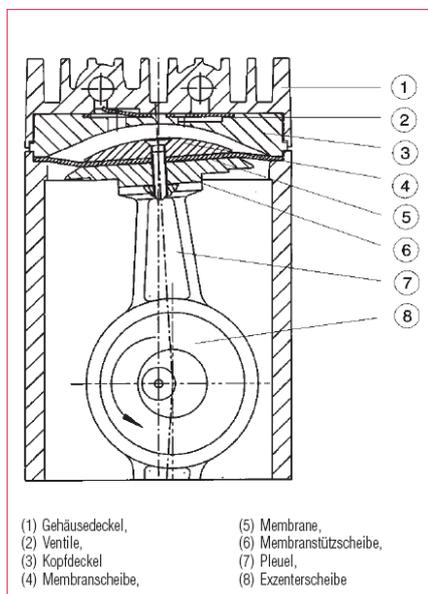


Abb. 2.1  
Schematische Darstellung des Aufbaues einer Membranpumpenstufe (Vacuubrand)

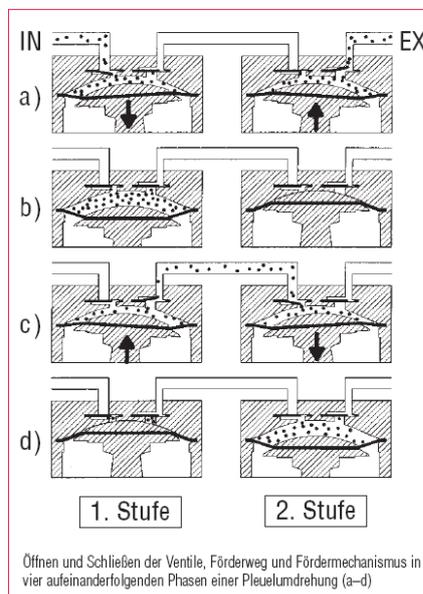


Abb. 2.2  
Veranschaulichung der Funktionsweise einer zweistufigen Membranpumpe (Vacuubrand)

**Abbildung A.4:** Prinzip einer Membranpumpe. Einstufige bzw. zweistufige Ausführung.

Falls man die Membran mit Teflon beschichtet, kann eine Membranpumpe auch sehr resistent gegen Chemikalien gemacht werden. Nachteil von Membranpumpen ist ihr geringer Gasdurchsatz, da die Variation der Volumina beim Pumpen durch das Verbiegen der Membran realisiert werden muß. Weiterhin ist der Enddruck, der erreicht wird, geringer als der von ölgedichteten Kolbenpumpen. Dies kann kompensiert werden, in dem man mehrstufige Membranpumpen verwendet. Bei vierstufigen Pumpen erreicht man einen Enddruck im Bereich  $10^{-3}$  mbar. Membranpumpen eignen sich nur für Plasmaanwendungen mit kleinem Gasdurchsatz oder in Kombination mit Turbomolekularpumpen, die einen Vordruck im Bereich 1 mbar zulassen. Sie sind ideal geeignet für Anwendungen in denen das Vakuum ölfrei bleiben muß, wie zum Beispiel für differentielle Pumpstufen bei der Massenspektrometrie.

### A.2.2 Drehschieberpumpe

Bei der Drehschieberpumpe befinden sich in einem geschlitzten Rotor zwei Schieber, die über Fliehkräfte an die Außenwand des Pumpraums gedrückt werden. Dort dichten sie über einen Ölfilm ab (siehe Abb. A.5).

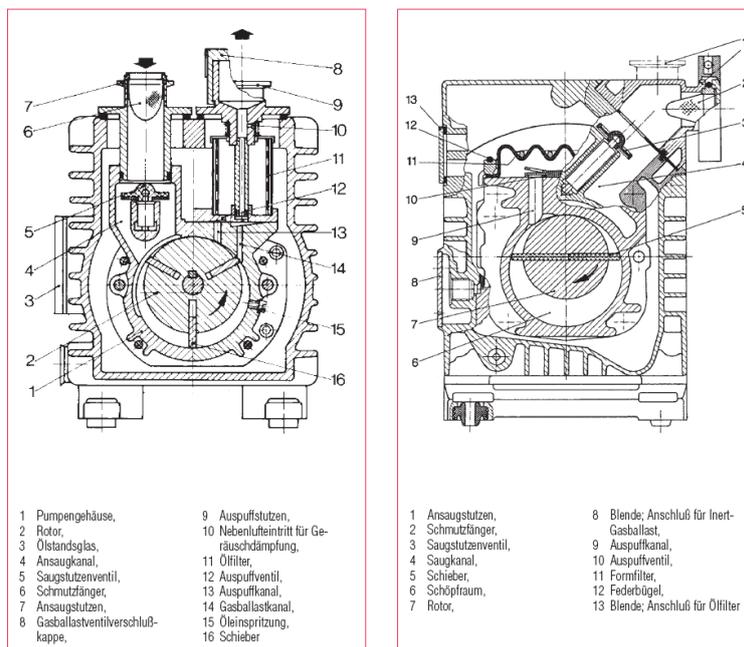


Abbildung A.5: Prinzip einer Drehschieberpumpe.

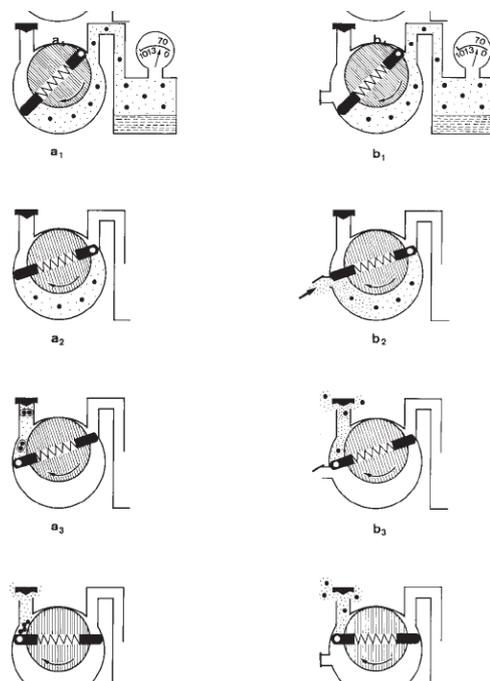
Durch eine mehrstufige Anordnung erhält man Enddrücke bis zu  $10^{-3}$  mbar. Mit Drehschieberpumpe lassen sich große Gasmengen pumpen.

Beim Pumpen von unterschiedlichen Medien, kann es unter Umständen bei der Kompression des Gases vor dem Ausstoßen zu einer Kondensation von Feuchtigkeit in dem Medium kommen. Dies läßt sich vermeiden in dem man die Pumpe mit einem **Gasballast** fährt, d.h. während der Kompression saugt die Pumpe noch Umgebungsluft an und hält damit die Luftfeuchtigkeit in dem Kompressionsraum unter 100 % (siehe Abb. A.6).

Über einen solchen Gasballast ist es auch möglich Inertgase zuzumischen um die Konzentration von brennbaren Gasen im Abgas gering zu halten bzw. um deren Konzentration unterhalb des Zündpunktes zu halten.

### A.2.3 Wälzkolbenpumpe (Rootspumpen)

Wälzkolbenpumpen oder Rootspumpen zeichnen sich durch einen niedrigen Enddruck und einen sehr hohen Gasdurchsatz aus. Sie sind für Anwendungen geschaffen in denen sehr große Gasmengen zu Pumpen sind. Bei dem Wälzkolbenprinzip laufen zwei symmetrisch gestaltete Rotoren gegeneinander (siehe Abb. A.7). Die Rotoren laufen berührungsfrei aneinander vorbei mit nur einem Abstand von wenigen zehntel Millimetern. Aus diesem Grund



**a) Ohne Gasballast:**

- 1) Die Pumpe ist an das schon fast luftleere Gefäß angeschlossen (ca. 70 mbar). Sie muß also fast nur Dampfteilchen fördern.
- 2) Der Schöpfraum ist vom Gefäß getrennt. Die Verdichtung beginnt.
- 3) Der Inhalt des Schöpfraumes ist schon so weit verdichtet, das sich der Dampf zu Tröpfchen kondensiert, es beginnt in der Pumpe »zu regnen«. Überdruck ist noch nicht erreicht.
- 4) Erst jetzt erzeugt die restliche Luft den erforderlichen Überdruck und öffnet das Auspuffventil, doch der Dampf ist bereits kondensiert und die Tröpfchen sind in der Pumpe niedergeschlagen.

**b) Mit Gasballast**

- 1) Die Pumpe ist an das schon fast luftleere Gefäß angeschlossen (ca. 70 mbar). Sie muß also fast nur Dampfteilchen fördern.
- 2) Der Schöpfraum ist vom Gefäß getrennt. Jetzt öffnet das Gasballastventil, wodurch der Schöpfraum zusätzlich von außen mit Luft, dem »Gasballast«, gefüllt wird.
- 3) Das Auspuffventil wird aufgedrückt. Dampf und Gasteilchen werden ausgeblasen. Der erforderliche Überdruck wurde durch die zusätzliche Gasballastluft schon sehr früh erreicht. Es kam also gar nicht erst zu einer Kondensation.
- 4) Die Pumpe stößt weiter Luft und Dampf aus.

**Abbildung A.6:** Durch die Verwendung eines Gasballast läßt sich die Kondensation von Feuchtigkeit im Auslaß unterdrücken. Zusätzlich läßt sich damit Inertgas dem gepumpten Reaktivgas beimischen.

können sie mit sehr hoher Geschwindigkeit laufen, was die hohe Pumpleistung erklärt.

Um Öldämpfe abzuhalten wird zwischen Rezipient und Pumpe noch eine **Adsorptionsfalle** geschaltet, bei der das Gas über einen Zeolithen mit großer Oberfläche strömen muß.

### A.2.4 Turbomolekularpumpe

Für das Pumpen im molekularen Strömungsbereich ist der Leitwert der Ansaugung nicht mehr vom Druck abhängig. D.h. in diesem Druckbereich ist der absolute Querschnitt der Pumpleitung entscheidend. Am weitesten verbreitet in diesem Bereich sind Turbomolekularpumpen (siehe Abb. A.8).

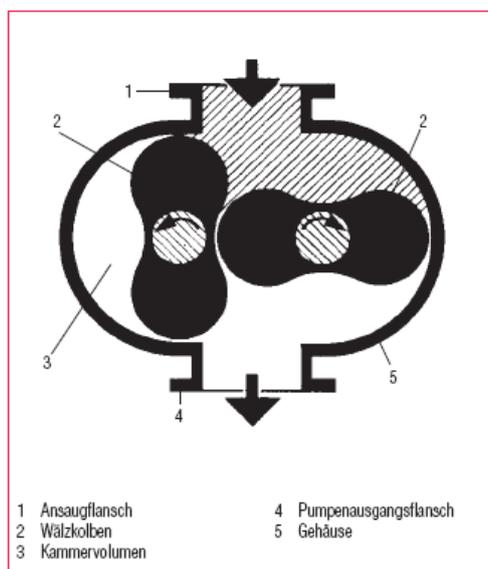


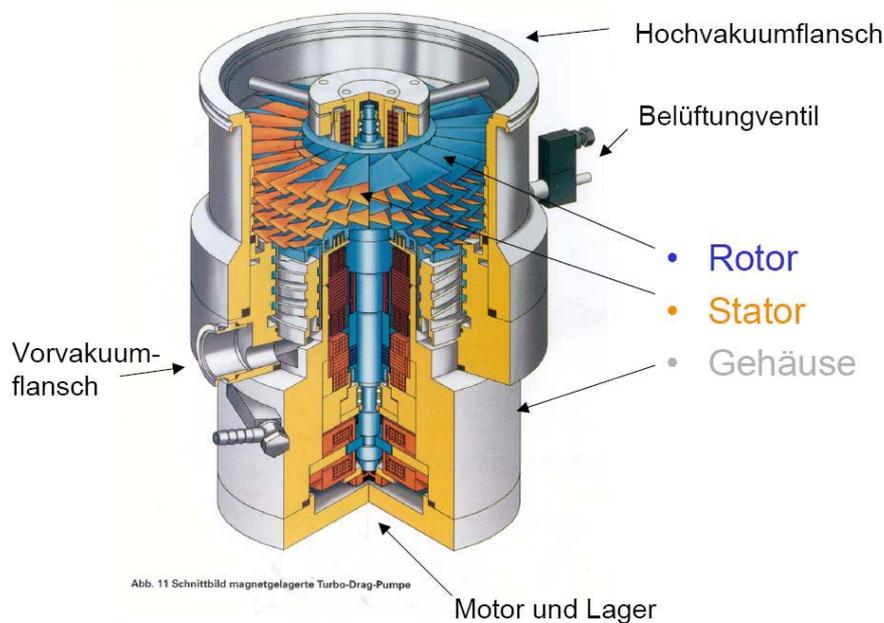
Abb. 2.17  
Schematischer Querschnitt einer Wälzkolbenpumpe

**Abbildung A.7:** Wälzkolbenpumpe.

Bei Turbomolekularpumpen dreht sich ein Rotor gegenüber einem Stator mit schräg gestellten Rotorblätter. Trifft ein Gasteilchen auf ein solches Rotorblatt, so wird es in Richtung Auslaßöffnung beschleunigt. Die Drehgeschwindigkeiten dieser Rotoren liegen im Bereich 10.000 bis 30.000 Umdrehungen pro Minute. Die Rotoren sind dabei oftmals magnetisch gelagert. Mit Turbomolekularpumpen läßt sich ein Enddruck im Bereich  $10^{-10}$  mbar erzeugen.

Turbomolekularpumpen könne eine Kompressionsverhältnis von der Größenordnung  $10^8$  erzeugen. Dieses Kompressionsverhältnis ist für sehr leichte Gase wie Wasserstoff in der Regel kleiner, da Wasserstoff ein große Gasgeschwindigkeit hat und deshalb leichter gegen die Rotoren zurückströmen kann.

Das Funktionsprinzip einer Turbomolekularpumpe läßt sich an Abb. A.9 veranschaulichen: Betrachten wir zunächst ein Gas mit einer mittleren isotropen Geschwindigkeit  $v_{Gas}$ . Dies trifft auf den rotierenden Rotor mit seinen schräg gestellten Rotorblättern. Die Geschwindigkeit des Rotors sei  $v_{Rotor}$ , die typischerweise im Bereich  $300..400 \text{ ms}^{-1}$  liegt. Im ruhenden Bezugssystem des Rotors, sieht dieser eine *verzerrte* Geschwindigkeitsverteilung der Gasatome, wie in Abb. A.9 angedeutet. Ein bestimmter Ausschnitt dieser Geschwindigkeitsverteilung (schraffierter Bereich in Abb. A.9) kann den Rotor ohne Stoß



**Abbildung A.8:** Schnitt durch eine Turbomolekularpumpe.

passieren. Für die Betrachtung der Rückströmung, drehen wir das Bild um. Jetzt kann tritt ein anderer Ausschnitt der Geschwindigkeitsverteilung stoßfrei durch den Rotor (schraffierter Bereich in Abb. A.9). Der Vergleich der Ausschnitte für die beiden Strömungsrichtungen zeigt, daß dann ein effektives Pumpen auftritt, wenn der Anteil für Vorwärtsströmung viel größer als der Anteil für Rückströmung ist (die Berücksichtigung von Adsorption und Desorption der Teilchen von den Rotorblättern ändert diese Abhängigkeit nur wenig).

Dies bedeutet zudem, daß eine gute Kompression nur dann erreicht wird, wenn die Rotorgeschwindigkeit nahe der Gasgeschwindigkeit liegt, da nur dann die Geschwindigkeitsverteilung im Bezugssystem Rotor ausreichend verzerrt ist. Für Stickstoff hat man Gasgeschwindigkeiten im Bereich  $400 \text{ ms}^{-1}$  und erreicht somit eine gute Pumpwirkung. Für Wasserstoff hat man allerdings eine Gasgeschwindigkeit im Bereich  $1600 \text{ ms}^{-1}$ , was somit ein schlechtes Kompressionsverhältnis für  $\text{H}_2$  zur Folge hat. Man erreicht hier Werte nur im Bereich von  $10^4$ .

Den Nachteil des schlechten Kompressionsverhältnis für Wasserstoff vermeiden Turbomolekularpumpen mit Nachkompression, einer sog. **Holweckstufe**. Dabei durchläuft das Gas am Ausgang ein System aus ineinander

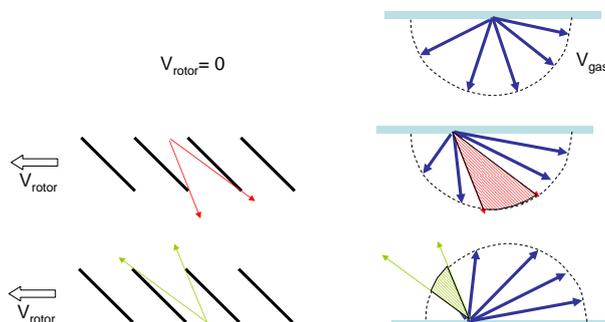


Abbildung A.9: Funktionsprinzip Turbomolekularpumpe.

liegender Zylinder, die den Weg von den Rotoren bis zum Auslaß verlängern. Durch diese Labyrinth bekommt man auch für Wasserstoff ein hohes Kompressionsverhältnis. Nachteil dieses Typ ist wieder ein kleinerer Gasdurchsatz. Alternativ zu dieser Holweckstufe, läßt sich auch eine Serienschaltung von Turbopumpen konzipieren, bei der die schlechte Kompression einer einzelnen Turbopumpe durch die zweite kompensiert wird. Bei letzterem Ansatz kann auch der Gasdurchsatz groß sein.

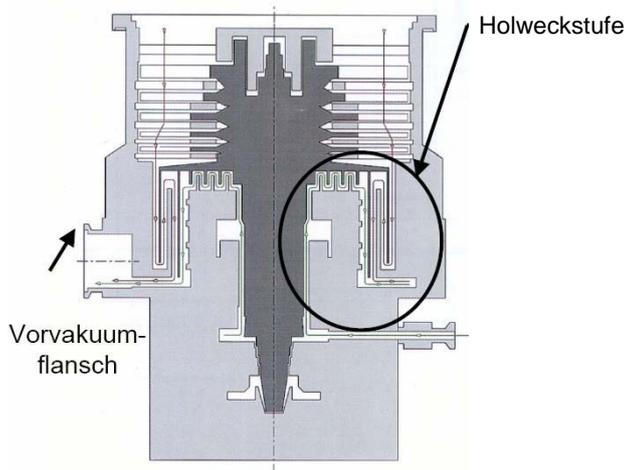


Abbildung A.10: Holweckstufe einer Turbomolekularpumpe.

Um die Lager dieses Pumpentypes vor der Reaktion mit einem reaktiven Gas zu schützen kann ein **Sperrgas** eingelassen werden, daß an der oft

ölgedichteten Auslaßseite, das Lager explizit schützt. Über dieses Sperrgasventil, lassen sich auch Gase einlassen, um das Abgas in seinem Zündpunkt herabzusetzen.

## A.2.5 Ionengerterpumpe

Bei einer Ionengerterpumpe wird über eine Hochspannung eine Gasentladung gezündet. Das Gas dieser Entladung wird von dem Restgas im Rezipienten geliefert. Die Gasteilchen werden ionisiert und in die Oberflächen implantiert. Die Oberflächen dieser Ionengerterpumpe bestehen aus Titan, daß durch die auftreffenden Ionen zerstäubt wird. Die Titanatome treffen auf die umgebende Oberflächen und bilden einen sehr reaktiven Metallfilm. Dieser Metallfilm *gettert* zusätzlich die Gasteilchen (siehe Abb. A.11). Bei nicht reaktiven Gasen, wie Edelgasen, trägt allein die Implantation zur Pumpwirkung bei.

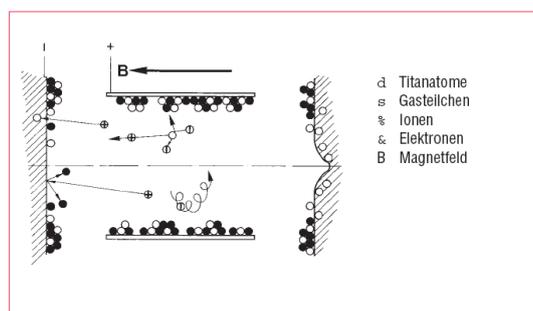


Abb. 2.62  
Elektrodenkonfiguration einer Dioden-Ionenzerstäuberpumpe

Abbildung A.11: Ionengerterpumpe.

## A.3 Vakuummessung

### A.3.1 Gasartunabhängige Sensoren

Im Grobvakuumbereich sind Feder- und Membranvakuumeter am gebräuchlichsten. Hierbei wird eine Membran durch die Druckdifferenz zwischen Rezipienten und Umgebung ausgelenkt. Die Auslenkung selbst wird kalibriert und dient somit zur Anzeige des Druckes.

Moderne Ausführung dieses Messprinzip sind kapazitiv arbeitende Drucksensoren. Hierbei bildet die Membran den mittleren Teil einer Serienschaltung von Kapazitäten. Durch die Verbiegung dieser Membran läßt sich ein

Schwingkreis verstimmen, der diese Kapazitäten enthält. Nach dieser Methode lassen sich Drücke sehr gut bestimmen. Insbesondere ist diese Druckmessung *unabhängig* von der Gasart. Diese Messröhren sind allerdings empfindlich gegenüber Beschichtung, da sich dann die Verformung der Membran ändern könnte. Aus diesem Grund existieren geheizte Typen, die eine Adsorption von Gasen unterdrücken können. Der Meßbereich dieses Types reicht bis herunter zu  $10^{-3}$  mbar.

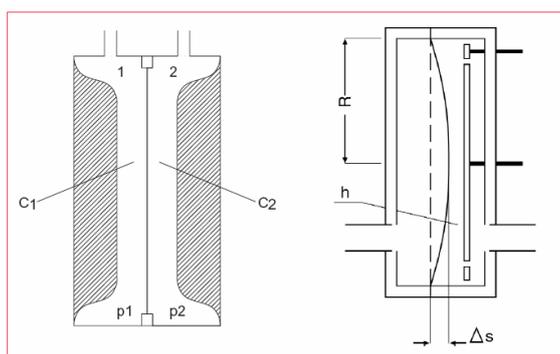


Abb. 3.5  
Kapazitiver Sensor, (Prinzip)

Abbildung A.12: Kapazitiver Druckmesser.

## A.3.2 Gasartabhängige Sensoren

### Reibungsmanometer

In einem Reibungsmanometer wird die Gasreibung als Maß für den Druck ausgenutzt. Hierbei wird eine Stahlkugel in einem Magnetfeld reibungsfrei aufgehängt. Die Kugel wird elektromagnetisch in Rotation (400 Hz) versetzt. Ein Gasstrom bremst diese Kugel ab. In einem Meßzyklus wird diese Kugel beschleunigt und dann durch den Gasstrom abgebremst, die Zeitkonstante dieser Abbremsung ist ein Maß für den Druck. Nachdem die Abbremszeit vom absoluten Druck abhängt, bekommt man Meßzeiten zwischen 5 und 40 Sekunden.

### Pirani-Röhre

Bei einer **Pirani-Röhre** wird ein Draht auf  $100^\circ$  bis  $150^\circ$  Grad erhitzt. Die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases bestimmt den Heizstrom, der zum Halten der Temperatur fließen muß. Mit niedriger werdendem Druck sinkt

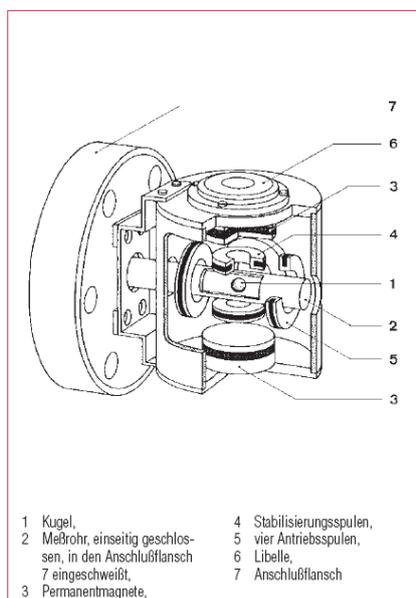


Abb. 3.9  
Schnitt durch den Meßkopf des Reibungs-Vakuummeters  
VISCOVAC VM 212.

### Abbildung A.13: Reibungsmanometer.

die Wärmeleitfähigkeit und damit der Heizstrom. Im Grobvakuumbereich ist Konvektion ausschlaggebend für die Anzeige. Dementsprechend ungenau ist dann die Anzeige. Pirani-Röhren arbeiten im Bereich  $10^{-3}$  mbar bis 1 mbar. Bei niedrigeren Drücken ist die Änderung der Wärmeleitfähigkeit zu gering.

### Penning-Röhre

In einer Penning-Röhre oder Kaltkathoden-Vakuummeter wird über eine Hochspannung eine Entladung gezündet. Der Entladungsstrom ist ein Maß für die Dichte an Gasteilchen. Der Einschluss dieses Plasma wird noch durch ein zusätzliches Magnetfeld erhöht, so daß auch bei sehr niedrigen Drücken noch ein nennenswerter Strom fließt.

### Ionisations-Röhre

Bei einer Ionisations Röhre wird über ein geheiztes Filament ein Elektronenstrom erzeugt. Als Filament verwendet man in der Regel Yttriumoxid beschichtetes Iridium, das schon bei geringen Temperaturen Elektronen emittiert.

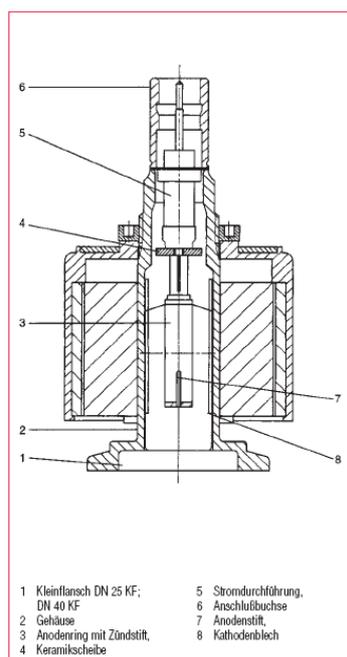


Abb. 3.12  
 Schnitzzeichnung der PENNINGVAC-Meßröhre PR 35

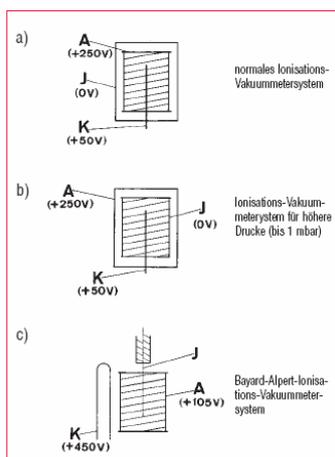
#### Abbildung A.14: Penning-Röhre.

Die Elektronen werden von der geheizten Kathode emittiert und zur Anode hin beschleunigt. Auf ihrem Weg können sie Gasteilchen ionisieren. Diese Gasteilchen werden auf einem Ionenfänger gefangen, der bezüglich der Kathode auf einem negativen Potential liegt. Dort tragen sie zum Strom bei, der damit ein Maß für den herrschenden Druck ist.

Bei hohen Drücken ist diese Methode durch die freie Weglänge der Gasteilchen begrenzt. D.h. Ionisationsröhren arbeiten maximal bis in den Bereich von  $10^{-2}$  mbar. Zu sehr kleinen Drücken hin sind die Ionisationsröhren durch den Röntgeneffekt limitiert. Hierbei lösen die Elektronen an der Anode Photonen aus, die ihrerseits an dem Ionenfänger per Photoeffekt Elektronen auslösen. Dieser Verlust an Elektronen des Ionenfängers wird als Ionenstrom detektiert.

Die Ionisationsröhren können unterschiedlich beschaltet sein, wie in Abb. A.15 illustriert. Mit A ist die Anode, mit K die Kathode und mit J der Ionenfänger gekennzeichnet: (a) In einer herkömmlichen Anordnung werden Elektronen an einem zentralen Filament erzeugt und durch eine Gitteranode nach außen beschleunigt. Dabei pendeln sie um die Gitter der Anode

und erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit der Ionisation. Der Ionenfänger ist ein konzentrisches Gitter außen. (c) die häufigste Beschaltung ist die Bayard-Alpert-Röhre. Hierbei wird der Röntgeneffekt stark reduziert, da der Ionenfänger als sehr dünner Draht ausgebildet ist, und das Auftreffen von Photonen damit minimiert wird. Ionen hingegen werden durch das elektrische Feld des Drahtes eingefangen.



**Abbildung A.15:** Beschaltungsmöglichkeiten eines Ionisationsvakuummeter.

# Anhang B

## Optik dünner Schichten

### B.1 Grenzfläche zwischen zwei Medien

#### B.1.1 Winkel

Betrachten wir eine elektromagnetische Well an der Grenzfläche zwischen zwei Medien 1 und 2. Nachdem keine äußeren Ladungen vorhanden sind, müssen die Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes und die Normalkomponenten von dem  $D$ -Feld identisch sein. Mit  $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$  ergeben sich die Bedingungen:

$$\vec{E}_{t1} = \vec{E}_{t2} \quad (\text{B.1})$$

$$\epsilon_1 \vec{E}_{n1} = \epsilon_2 \vec{E}_{n2} \quad (\text{B.2})$$

Nachdem wir zudem ein unmagnetisches Material betrachten gilt für die Komponenten des Magnetfeldes:

$$\vec{B}_{t1} = \vec{B}_{t2} \quad (\text{B.3})$$

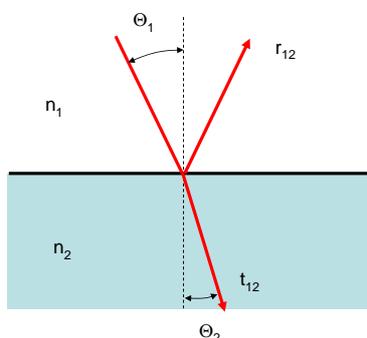
$$\vec{B}_{n1} = \vec{B}_{n2} \quad (\text{B.4})$$

Mit dem Ansatz für  $\vec{E} = A e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t}$  ergibt sich aus den Stetigkeitsbedingungen für den Ort  $\vec{r} = 0$  gemäß Abb. :

$$E_{et} + E_{rt} = E_{gt} \quad (\text{B.5})$$

$$A_{et} e^{i\omega_e t} + A_{rt} e^{i\omega_r t} = A_{gt} e^{i\omega_g t} \quad (\text{B.6})$$

Nachdem die Phase erhalten bleiben muß, sieht man sofort, daß:



**Abbildung B.1:** Reflexion eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien 1 und 2.

$$\omega_e = \omega_r = \omega_g \quad (\text{B.7})$$

d.h. die Frequenz bleibt gleich, es kann sich allerdings die Wellenlänge in dem Medium ändern, wegen:

$$\frac{c}{n} = \frac{\nu}{\lambda} \quad (\text{B.8})$$

Nehmen wir an, daß der Ort auf der Grenzfläche beliebig sein kann. Damit muß für alle Orte gelten:

$$\vec{k}_e \vec{r} = \vec{k}_r \vec{r} = \vec{k}_g \vec{r} \quad (\text{B.9})$$

D.h. durch die Projektion auf die  $xy$ -Ebene ergibt sich:

$$\vec{k}_{ex} = \vec{k}_{rx} = \vec{k}_{gx} \quad (\text{B.10})$$

Aus der Abb. erkennt man, daß gilt:

$$k_{ex} = k_e \sin \alpha \quad (\text{B.11})$$

$$k_{rx} = k_r \sin \alpha' \quad (\text{B.12})$$

$$k_{gx} = k_g \sin \beta \quad (\text{B.13})$$

mit

$$k = n \frac{\omega}{c} \quad (\text{B.14})$$

bekommt man schließlich:

$$n_1 \sin \alpha = n_1 \sin \alpha' = n_2 \sin \beta \quad (\text{B.15})$$

Danach ist  $\alpha = \alpha'$ , d.h. der Einfallswinkel ist gleich Ausfallswinkel, und

$$\boxed{n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta} \quad (\text{B.16})$$

Dies bezeichnet man als **Snellius' Gesetz**. Es bleibt anzumerken, daß die Brechungsindizes im Allgemeinen komplexe Zahlen sind. D.h. betrachtet man die Ausbreitungsrichtung in einem Medium, so ist zum Beispiel  $\sin \beta$  eine komplexe Zahl. Für die wahre Ausbreitungsrichtung zählt hier nur der Realteil von  $n$ . Allerdings ist es bei der Berechnung von Schichtstapeln wesentlich, den Ausdruck für  $\sin \beta$  vollständig als komplexe Zahl der Rechnung zu behandeln.

Zur Berechnung der Fresnelkoeffizienten wird die Größe  $\cos(\Theta_1)$  benötigt. Diese Größe muß formal als komplexe Zahl behandelt werden im Falle von absorbierenden Materialien.

$$\cos(\Theta_2) = \sqrt{1 - \frac{n_1}{n_2} \sin^2(\Theta_1)} \quad (\text{B.17})$$

Diese Beziehung gilt auch für einen Schichtstapel, da das Snellius's Gesetz alle Schichten verknüpft. Für die Ausbreitungsrichtung in einer beliebigen Schicht  $i$  bekommt man mit  $\Theta_0$  als Einfallswinkel:

$$\cos(\Theta_i) = \sqrt{1 - \frac{1}{n_i} \sin^2(\Theta_0)} \quad (\text{B.18})$$

## B.1.2 Amplituden

Betrachten wir jetzt die Amplituden des elektrischen Feldes. Im folgenden teilen wir die Amplituden auf in eine Komponente parallel (Index  $p$ ) zur Einfallsebene und ein senkrecht (Index  $s$ ) dazu.

$$A_{ls} + A_{rs} = A_{gs} \quad (\text{B.19})$$

mit  $\vec{B} = \frac{n}{c} \hat{k} \times \vec{E}$  ( $\hat{k} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}_0|}$ ) ergibt sich:

$$k_{ey} A_{ls} + k_{ry} A_{rs} = k_{gy} A_{gs} \quad (\text{B.20})$$

mit  $k_{ey} = -k_{ry}$  und  $k_{ey} = k_e \cos \alpha$  und  $k_{gy} = k_g \cos \alpha$  ergibt sich:

$$k_g n_1 = k_e n_2 \quad (\text{B.21})$$

Damit wird:

$$r_{s,12} = \frac{A_{rs}}{A_{es}} = \frac{n_1 \cos(\Theta_1) - n_2 \cos(\Theta_2)}{n_1 \cos(\Theta_1) + n_2 \cos(\Theta_2)} \quad (\text{B.22})$$

und

$$t_{s,12} = \frac{A_{gs}}{A_{es}} = \frac{2n_1 \cos(\Theta_1)}{n_1 \cos(\Theta_1) + n_2 \cos(\Theta_2)} \quad (\text{B.23})$$

analog zu dem Komponenten senkrecht zur Einfallsebene, bekommt man für die Komponenten parallel zur Einfallsebene:

$$r_{p,12} = \frac{n_2 \cos(\Theta_1) - n_1 \cos(\Theta_2)}{n_2 \cos(\Theta_1) + n_1 \cos(\Theta_2)} \quad (\text{B.24})$$

und

$$t_{p,12} = \frac{2n_1 \cos(\Theta_{1,p})}{n_2 \cos(\Theta_{1,p}) + n_1 \cos(\Theta_{2,p})} \quad (\text{B.25})$$

Bei der Betrachtung des Brechungsgesetz gibt es zwei Besonderheiten:

- **Brewsterwinkel**

Bei einem bestimmten Einfallswinkel entsteht für den Winkel zwischen dem reflektierten Strahl und dem gebrochenen Strahl 90 Grad. Für den Fall, daß das Licht in der Einfallsebene polarisiert ist, wird die Intensität des reflektierten Strahls zu Null:

$$\tan \alpha = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{B.26})$$

Dies läßt sich mikroskopisch verstehen. Betrachtet man die Festkörperatome als schwingende Dipole, so findet in Richtung dieses Dipolmoments keine Abstrahlung statt. Demnach ist auch eine Abstrahlung in Richtung des reflektierten Strahls nicht mehr möglich wie in Abb. B.2 veranschaulicht.

- **Totalreflektion**

Fällt ein Lichtstrahl vom optisch dichteren Medium auf eine Grenzfläche zum optischen dünneren Medium, so würde kann bei einem bestimmten Grenzwinkel, der gebrochene Strahl parallel zu Oberfläche verlaufen. Ab diesem Grenzwinkel tritt Totalreflektion auf, und in das optisch dünnere Medium tritt nur eine evaneszente Welle auf.

$$\sin \alpha = \frac{n_1}{n_2} \quad (\text{B.27})$$

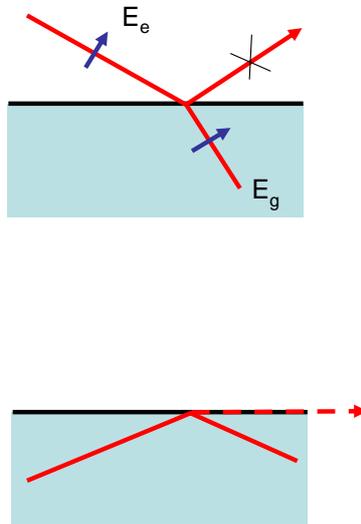


Abbildung B.2: Brewsterwinkel und Winkel der Totalreflektion.

### B.1.3 Transmission durch eine dünne Schicht

Bei der Transmission durch eine dünne Schicht ist es wesentlich die Vielfachinterferenzen zu berücksichtigen, wie in Abb. B.3 illustriert ist. Um die reflektierte Amplitude zu berechnen müssen wir über alle Lichtbündel summieren und sie kohärent überlagern. Dies ergibt:

$$r = r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{-i2\beta} + t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{-i4\beta} + \dots \quad (\text{B.28})$$

Hier ist  $\beta$  die Phasenverschiebung in dem dünnen Film:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda}nd \cos \Theta \quad (\text{B.29})$$

Gl. B.28 läßt sich umschreiben in eine Summe über  $n$  Vielfachinterferenzen gemäß:

$$r = r_{12} + t_{12}t_{21}e^{-i2\beta} \sum_{l=0}^n \underbrace{(r_{21}r_{23}e^{-i2\beta})^l}_{=q} \quad (\text{B.30})$$

mit  $q < 1$ . Damit ergibt sich eine geometrische Reihe, die sich schreiben läßt:

$$r = r_{12} + t_{12}t_{21}e^{-i2\beta}\frac{q^n - 1}{q - 1} \quad (\text{B.31})$$

und im Limes  $n \rightarrow \infty$  ergibt sich:

$$r = r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-i2\beta}\frac{1}{1 - r_{21}r_{23}e^{-i2\beta}} \quad (\text{B.32})$$

Nachdem gilt, daß  $r_{21} = -r_{12}$  und  $t_{12} + r_{12} = 1$  erhalten wir:

$$r = r_{12} + (1 - r_{12})(1 + r_{12})r_{23}e^{-i2\beta}\frac{1}{1 + r_{12}r_{23}e^{-i2\beta}} \quad (\text{B.33})$$

und als Endergebnis schließlich:

$$r = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2\beta}} \quad (\text{B.34})$$

Diese Gleichung gilt für *beide* Polarisationsrichtungen, senkrecht und parallel zur Einfallsebene. Analog zur Ableitung von Gl. B.34 bekommt man für die Transmission eines dünnen Filmes:

$$t = \frac{t_{12}t_{23}e^{-i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-i2\beta}} \quad (\text{B.35})$$

ergibt. Die Reflektivität als ein Mass für das Reflektionsvermögen der Intensität ist:

$$R_{12} = r_{12} \cdot r_{12}^* \quad (\text{B.36})$$

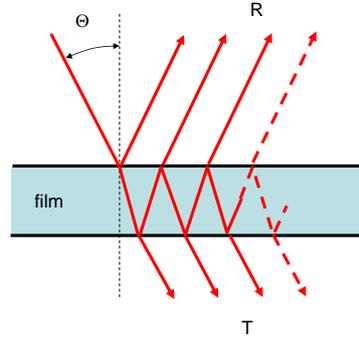
Im Falle der Transmission durch eine Grenzfläche hindurch bekommt man

$$T_{12} = \frac{\cos(\Theta_1)}{\cos(\Theta_2)}t_{12}t_{12}^* \quad (\text{B.37})$$

Die Vorfaktoren verschwinden für den Fall der Transmission durch einen dünnen Film  $T_{12}$ , wobei das Medium auf beiden Seiten identisch ist.

## B.2 Reflektion und Transmission von Licht an einem Schichtstapel

Wie berechnet man jetzt die Transmission bzw. Reflektion eines ganzen Schichtstapels? Dies gelingt mittels einer rekursiven Methode, die bei der



**Abbildung B.3:** Reflexion von Licht an einem dünnen Film.

untersten Schicht beginnt und sich sukzessive durch den Schichtstapel iteriert. In einem ersten Schritt werden zunächst die Fresnelkoeffizienten jeder Grenzfläche berechnet. Hier sei  $i$  der Index jeder Schicht mit  $i=0$  für das Substrat und mit  $i = l$  für die oberste Schicht:

$$r_{p,i-1:i} = \frac{n_i \cos(\Theta_{i-1}) - n_{i-1} \cos(\Theta_i)}{n_i \cos(\Theta_{i-1}) + n_{i-1} \cos(\Theta_i)} \quad (\text{B.38})$$

$$r_{s,i-1:i} = \frac{n_{i-1} \cos(\Theta_{i-1}) - n_i \cos(\Theta_i)}{n_{i-1} \cos(\Theta_{i-1}) + n_i \cos(\Theta_i)} \quad (\text{B.39})$$

Der Reflektionskoeffizient an der untersten Schicht 1 ist (Interface 1:2):

$$r_{\text{total},1} = \frac{r_{21} + r_{10}e^{-i2\beta_1}}{1 + r_{21}r_{10}e^{-i2\beta_1}} \quad (\text{B.40})$$

Die Rekursion besteht jetzt darin, daß dieser Reflektionskoeffizient für den Fresnelkoeffizienten der Grenzfläche 2:3 genutzt wird. Die Rekursionsformel lautet somit:

$$r_{\text{total},i} = \frac{r_{i+1,i} + r_{\text{total},i-1}e^{-i2\beta_i}}{1 + r_{i+1,i}r_{\text{total},i-1}e^{-i2\beta_i}} \quad (\text{B.41})$$

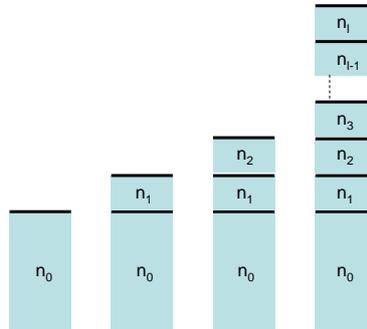


Abbildung B.4: Reflexion an einem Schichtstapel.

## B.3 Kohärente und inkohärente Transmission

### B.3.1 Transmission und Reflexion an einem dünnen Film

Was ändert sich jetzt, wenn wir annehmen, daß die Lichttransmission durch einen Film nicht mehr in kohärenter Weise erfolgt, da die Phasenbeziehung zwischen zwei Lichtbündeln nicht mehr erhalten ist. Dies kann berücksichtigt werden indem man den Realteil von  $\beta$  zu Null setzt und die Intensitäten der einzelnen Lichtbündel addiert und nicht die Feldstärken. In Analogie zu der Betrachtung eines dünnen Filmes müssen wir jetzt die Intensitäten der Vielfachreflexionen *inkohärent* aufsummieren:

$$R = R_{12} + T_{12}R_{23}T_{21}e^{4\beta} + T_{12}T_{21}R_{23}e^{4\beta}R_{21}R_{23}e^{4\beta} + \dots \quad (\text{B.42})$$

Auch dies läßt sich als Summe über  $n$  Reflexionen schreiben:

$$R = R_{12} + T_{12}R_{23}T_{21}e^{4\beta} \sum_{l=0}^n (R_{21}R_{23}e^{4\beta})^l \quad (\text{B.43})$$

mit  $n \rightarrow \infty$  bekommt man schließlich:

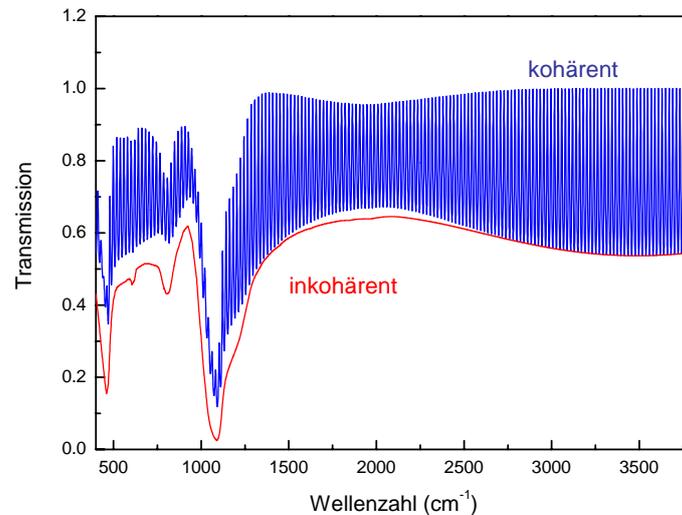
$$R = R_{12} + T_{12}R_{23}T_{21}e^{4\beta} \frac{1}{1 - R_{12}R_{23}e^{4\beta}} \quad (\text{B.44})$$

Analog dazu läßt sich die Transmission ableiten

$$T = T_{12}T_{23}e^{2\beta} + T_{12}T_{23}e^{2\beta}R_{23}R_{21}e^{4\beta} + \dots \quad (\text{B.45})$$

Man bekommt:

$$T = \frac{T_{12}T_{23}e^{2\beta}}{1 - R_{12}R_{23}e^{4\beta}} \quad (\text{B.46})$$



**Abbildung B.5:** Transmission eines oxidierten Si-Wafers (Oxiddicke 1000 nm). Die Transmission durch den Wafer selbst wurde einmal kohärent und einmal inkohärent betrachtet.

### B.3.2 optischer Hohlraumresonator

Der Unterschied zwischen kohärenter und inkohärenter Transmission soll am Beispiel eines optischen Hohlraumresonators illustriert werden (siehe Abb. B.5). Ein optischer Hohlraumresonator besteht aus einer resonanten, transparenten Schicht, deren Dicke so eingestellt wird, daß die elektrische Feldstärke an den Grenzflächen maximal wird. Wird nun ein dünner Film auf diesem Substrat aufgebracht, so führt ein kleine Absorption in diesem Film zu einer großen Änderung der Reflektivität. Ein einfaches Verfahren ein solchen Hohlraumresonator herzustellen ist die Oxidation eines Siliziumwafers. Die dicke Oxidschicht wirkt dann als Hohlraumresonator bei gegebener Wellenlänge. Betrachtet man eine Infrarot-Messung zum Beispiel, so liegt die Wellenlänge im  $\mu\text{m}$ -Bereich womit sich eine Oxiddicke im Bereich  $\mu\text{m}$  bedingt. In Die

Kohärenzlänge einer thermischen Lichtquelle, wie sie in Infrarotspektrometern eingesetzt wird, ist im Bereich von einigen  $\mu\text{m}$  bis  $\text{mm}$ , je nach angestrebter Wellenzahlaufösung. Damit kann der Fall eintreten, daß die Reflektion bzw. Transmission in dem Hohlraumresonator selbst kohärent erfolgt, die Transmission und Reflektion an dem infrarot-transparenten Siliziumwafer darunter inkohärent berechnet werden muß.

Die dünnen Schicht auf dem Hohlraumresonator und der Hohlraumresonator selbst werden als Schichtstapel aufgefasst dessen Reflektions- und Transmissionsvermögen wir kohärent berechnet. Dies ergibt die folgenden Intensitätsfaktoren:  $R_{\text{film}}$  für die Reflektion an der Filmoberfläche;  $T_{\text{top}}$  und  $T_{\text{film}}$  ist die Transmission des einfallenden Lichtes von der Umgebung in den Silizium-Wafer;  $R_{\text{top}}$  ist die Reflektion des Lichtes von innerhalb des Siliziumwafers auf die Rückseite des Hohlraumresonators;  $R_{\text{bottom}}$  ist die Reflektion des Lichtes von dem Silizium-Wafer an der Rückseite des Wafers.

Für die Transmission bzw. Reflektion im Bereich des Wafers selber betrachten wir den inkohärenten Fall. Hier wird der Realteil des Phasenkoeffizienten  $\beta$  Null gesetzt. Ähnlich zu Betrachtung der Reflektion eines dünnen Filmes kommen wir wieder auf eine geometrische Reihe mit dem Ergebnis:

$$R_{\text{total}} = R_{\text{film}} + \frac{T_{\text{top}} T_{\text{film}} R_{\text{bottom}} e^{-4\text{Im}\beta_{\text{substrate}}}}{1 - R_{\text{bottom}} R_{\text{top}} e^{-4\text{Im}\beta_{\text{substrate}}}} \quad (\text{B.47})$$

Die Transmission ergibt in analoger Weise:

$$T_{\text{total}} = \frac{T_{\text{top}} T_{\text{bottom}} e^{-2\text{Im}\beta_{\text{substrate}}}}{1 - R_{\text{bottom}} R_{\text{top}} e^{-4\text{Im}\beta_{\text{substrate}}}} \quad (\text{B.48})$$

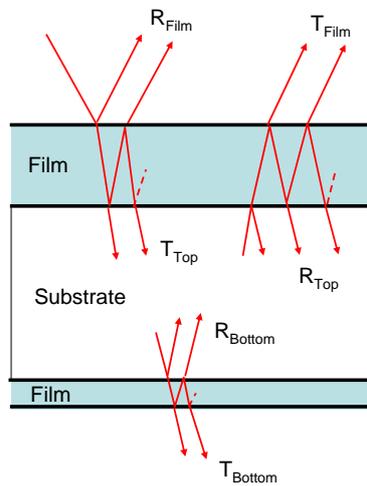


Abbildung B.6: Reflexion an einem optischen Hohlraumresonator.

# Anhang C

## Mie-Streuung

Die Streuung von Licht an Partikeln in der Größe der Wellenlänge, kann nicht mehr mit der Theorie der dünnen Filme beschrieben werden. Hierfür benötigt man die Mie-Theorie. Der Wirkungsquerschnitt für die Lichtstreuung an Partikeln der Größe  $a$  ist:

$$\sigma \sim \frac{a^6}{\lambda^4} \quad (\text{C.1})$$

Man erkennt, daß die gestreute Intensität für sehr kleine Partikel gewöhnlich sehr klein ist. Durch die Analyse des gestreuten Lichtes sowie der Änderung des Polarisationszustand läßt sich die Größe der Partikel und deren Anzahl ableiten.

### C.1 Theorie

Die theoretische Beschreibung der Streuung eine ebenen Lichtwelle an einer Kugel sei im folgenden skizziert.

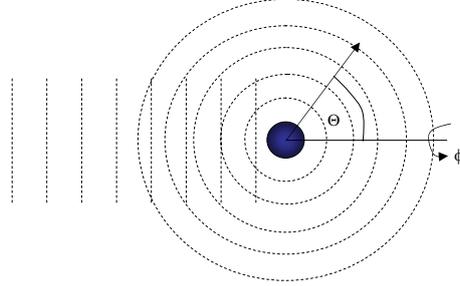
#### C.1.1 Streuung einer Kugel

Die Lösung der Maxwell Gleichungen für die Propagation einer elektromagnetischen Well lassen sich durch die skalare Wellengleichung ausdrücken:

$$\Delta\psi + k^2 m^2 \psi = 0 \quad (\text{C.2})$$

Für das Streuproblem nutzen wir Polarkoordinaten der Form

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (\text{C.3})$$



**Abbildung C.1:** Streuung einer ebenen Welle an einer homogenen Kugel.

Die Wellengleichung ergibt in Polarkoordinaten für die neuen Variablen  $r$ ,  $\theta$  und  $\phi$

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m\Phi^2 = 0 \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{1}{\sin\theta} d d\theta \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] = 0 \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \quad (\text{C.6})$$

Die Konstanten  $m$  und  $n$  müssen durch die Randbedingungen bestimmt werden. Die Lösung der Gl. C.4 ist von der Form:

$$\Phi = \cos(m\phi) \quad \Phi = \sin(m\phi) \quad (\text{C.7})$$

Die Lösung der Gl. C.5 sind assoziierte Legendre Polynome:

$$P_n^m \quad (\text{C.8})$$

Die Lösung der Gl. C.6 sind sphärische Bessel-Funktionen:

$$j_n(z) \quad (\text{C.9})$$

Die Lösung  $\psi$  kann zusätzlich in ein Vektorfeld erweitert werden mittels  $\mathbf{M}$

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi) \quad (\text{C.10})$$

Mit diesem Vektorfeld  $\mathbf{M}$  wird ein weiteres Vektorfeld  $\mathbf{N}$  konstruiert:

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \quad (\text{C.11})$$

Das elektrische und das magnetische Feld  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{H}$  sind durch Linearkombinationen von  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{N}$  gegeben.

### C.1.2 Die einfallende, interne und gestreute Welle

Das Streuproblem wird gelöst indem man eine Lösung sucht, die die einfallende und die gestreute Welle überlagert. Alle Wellen müssen in Polarkoordinaten ausgedrückt werden. Die gestreute Welle ist:

$$\psi_{\text{In}}(\Theta, \varphi, r) = \cos(l\varphi) P_n^l \cos(\Theta) z_n(mkr) \quad (\text{C.12})$$

oder

$$\psi_{\text{In}}(\Theta, \varphi, r) = \sin(l\varphi) P_n^l \cos(\Theta) z_n(mkr) \quad (\text{C.13})$$

Die einfallende Welle ist in Polarkoordinaten mit den Lösungen  $u$  und  $v$ :

$$u = e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(kr) \quad (\text{C.14})$$

$$v = e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(kr) \quad (\text{C.15})$$

Die ausfallende Welle außerhalb der Kugel ist in Polarkoordinaten mit den Lösungen  $u$  und  $v$ :

$$u = e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -a_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) h_n^{(2)}(kr) \quad (\text{C.16})$$

$$v = e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -b_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) h_n^{(2)}(kr) \quad (\text{C.17})$$

Die ausfallende Welle innerhalb der Kugel ist in Polarkoordinaten mit den Lösungen  $u$  und  $v$ :

$$u = e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} mc_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(mkr) \quad (\text{C.18})$$

$$v = e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} m d_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(mkr) \quad (\text{C.19})$$

Die Randbedingungen an der Grenzfläche zwischen der Kugel und dem umgebenden Medium werden genutzt um die Koeffizienten  $a_n, b_n, c_n, d_n$  für  $r = a/2$  zu bestimmen. Dazu verwenden wir die Substitutionen:

$$x = ka = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{C.20})$$

und

$$y = mka \quad (\text{C.21})$$

Man erhält folgende Bedingungen für die Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  für die ausfallende Welle:

$$a_n = \frac{\psi'_n(y)\psi_n(x) - m\psi_n(y)\psi'_n(x)}{\psi'_n(y)\varsigma_n(x) - m\psi_n(y)\varsigma'_n(x)} \quad (\text{C.22})$$

und

$$b_n = \frac{m\psi'_n(y)\psi_n(x) - \psi_n(y)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(y)\varsigma_n(x) - \psi_n(y)\varsigma'_n(x)} \quad (\text{C.23})$$

Die einzelnen Funktionen  $\psi_n$  werden von sphärischen Besselfunktionen abgeleitet:

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} z J_{n+1/2}(z) \quad (\text{C.24})$$

$$\varsigma_n(z) = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} z N_{n+1/2}(z) \quad (\text{C.25})$$

Die einzelnen Funktionen  $\pi_n$  werden von assoziierten Legendre Polynomen abgeleitet:

$$\pi_n(\cos \Theta) = \frac{dP_n(\cos \Theta)}{d \cos \Theta} \quad (\text{C.26})$$

$$\tau_n(\cos \Theta) = \cos \Theta \pi_n(\cos \Theta) - \sin \Theta \frac{d\pi_n(\cos \Theta)}{d \cos \Theta} \quad (\text{C.27})$$

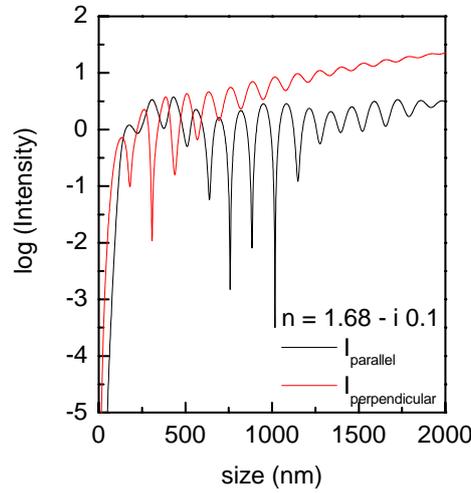
Schließlich erhalten wir das Verhältnis der Amplituden parallel und senkrecht zur Einfallsebene  $S_1$  and  $S_2$ :

$$S_1(\Theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \Theta) + b_n \tau_n(\cos \Theta)\} \quad (\text{C.28})$$

and

$$S_2(\Theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n(\cos \Theta) + a_n \tau_n(\cos \Theta)\} \quad (\text{C.29})$$

The einzelnen Summanden in der Summe entsprechen Dipol-, Quadrupolstrahlung usw. Die Zahl der relevanten Summanden steigt mit der Größe der Partikel. Ein Ergebnis einer solchen Streuberechnung ist in Abb. C.2 gezeigt.



**Abbildung C.2:** Streuintensitäten parallel und senkrecht zur Einfallsebene für homogenen Kugeln mit variabler Größe bei einer Wellenlänge von 488 nm.

## C.2 Mie-Ellipsometrie

Aus den Streuamplituden lassen sich die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  ableiten. Der Streuprozess kann als Jones Vektor ausgedrückt werden zu:

$$\begin{bmatrix} E_{p,OUT} \\ E_{s,OUT} \end{bmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{p,IN} \\ E_{s,IN} \end{bmatrix} \quad (\text{C.30})$$

Für nicht-sphärische Partikel erscheinen Nebendiagonalelemente in der Streumatrix  $S$ . Mit dem Verhältnis der Amplituden aus Gl. C.28 and C.29 erhält man die ellipsometrischen Winkel direkt mittels:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{S_2}{S_1} \quad (\text{C.31})$$

### C.3 Einfluss der Partikelgrößen-Verteilung

Bei Streuung an einem Ensemble von Partikeln unterschiedlicher Größe, werden die Phasen randomisiert und Intensitäten an Stelle von Feldamplituden müssen addiert werden. Im kohärenten Fall war

$$I_p = \left| \sum_i^N S_{2,i} \right|^2 \quad (\text{C.32})$$

Im inkohärenten Fall wird dies zu:

$$I_p = \sum_i^N |S_{2,i}|^2 \quad (\text{C.33})$$

Im Falle einer monodispersen Partikelverteilung führt die inkohärente Addition der individuellen Streuereignisse zu einer Depolarisation des einfallenden Lichtes. Das Signal in einem Ellipsometer mit rotierendem Analysator war:

$$I_i = I_{0,i} (1 + a_i \cos(2\omega t) + b_i \sin(2\omega t)) \quad (\text{C.34})$$

Die Streuung an einem Partikel  $i$  entspricht einem spezifischen Fourierkoeffizienten  $a_i$  und  $b_i$ . Die Summation über die Intensitäten unterschiedlicher Partikel kann man deshalb durch entsprechende Gewichte  $f_i$  ausdrücken:

$$I = \sum_i^N f_i I_{0,i} (1 + a_i \cos(2\omega t) + b_i \sin(2\omega t)) \quad (\text{C.35})$$

Dies kann separiert werden zu:

$$I = \sum_i^N I_{0,i} + \cos(2\omega t) \sum_i^N I_{0,i} a_i + \sin(2\omega t) \sum_i^N I_{0,i} b_i \quad (\text{C.36})$$

Das einfallende Licht hat eine konstante Intensität  $I_0 = NI_{0,1}$ . Damit bekommt man:

$$I = I_0 \left( 1 + \cos(2\omega t) \sum_i^N a_i + \sin(2\omega t) \sum_i^N b_i \right) \quad (\text{C.37})$$

bzw. die effektiven Fourier-Koeffizienten:

$$a_{eff} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i \quad (\text{C.38})$$

und

$$b_{eff} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_i \quad (\text{C.39})$$

Dies zeigt, daß die Summation über die Fourier-Koeffizienten einer Summe über Intensitäten entspricht. Im Falle von monodispersen Partikeln, bedeutet dies, daß die Phasenverschiebung zwischen der senkrecht und der parallel Komponente erhalten bleibt auch wenn die Streuung an vielen Partikeln gleichzeitig stattfindet.

Eine Randomisierung der Phase findet nur dann statt. Falls eine ungleiche Partikelgrößen auch eine Verteilung von Fourierkoeffizienten bedingt. Diese Koeffizienten für ein einzelnes Partikel  $i$  waren:

$$a_i = \frac{\cos 2P - \cos 2\Psi_i}{1 - \cos 2\Psi_i \cos 2P} \quad (\text{C.40})$$

und

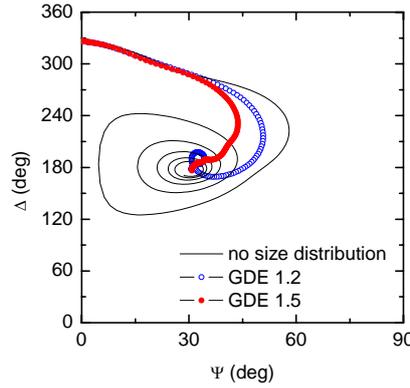
$$b_i = \frac{\sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta_i}{1 - \cos 2\Psi_i \cos 2P} \quad (\text{C.41})$$

Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi_i$  und  $\Delta_i$  werden aus Gl. C.31 für gegebene Partikelgrößen abgeleitet. Ein Größenverteilung kann berücksichtigt werden wenn man die Fourier-Koeffizienten für unterschiedliche Größen aufsummiert mit entsprechenden Gewichten.

$$a_{eff} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i a_i(d) \quad (\text{C.42})$$

mit einer Verteilung  $f_i$ . Für die Verteilung verwendet man oft eine log normal Verteilung, da sie aus der Agglomeration in Aerosolen entsteht. Mit einer mittleren Größe  $d_m$  und einer geometrischen Standardabweichung  $\sigma$  bekommt man:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma) d} \exp \left\{ -\frac{[\ln d - \ln d_m]^2}{2 [\ln \sigma]^2} \right\} \quad (\text{C.43})$$

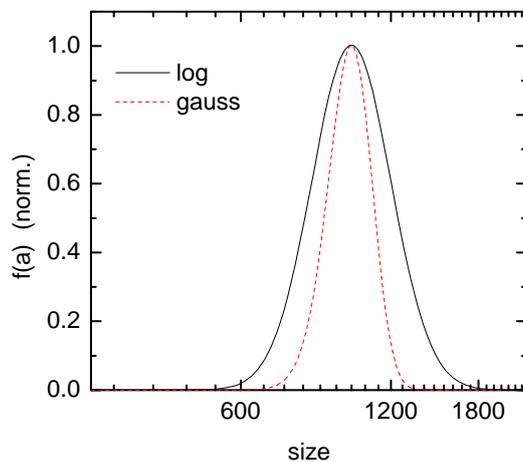


**Abbildung C.3:** Ellipsometrie-Daten für die Streuung an einem Partikel-Ensemble mit einer Größenverteilung entsprechend einer geometrischen Standardabweichung von 1.2 und 1.5.

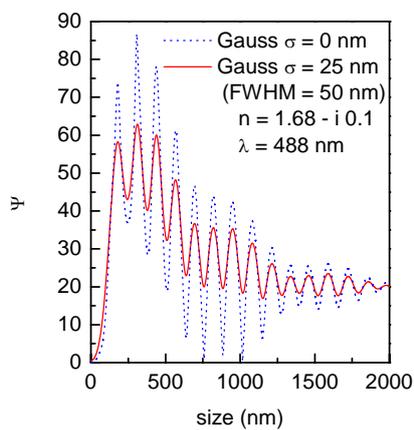
Für eine einfache Gaußverteilung der Größen setzt man:

$$f(d) = \frac{1}{2\sigma} \exp \left\{ -\frac{(d - d_m)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (\text{C.44})$$

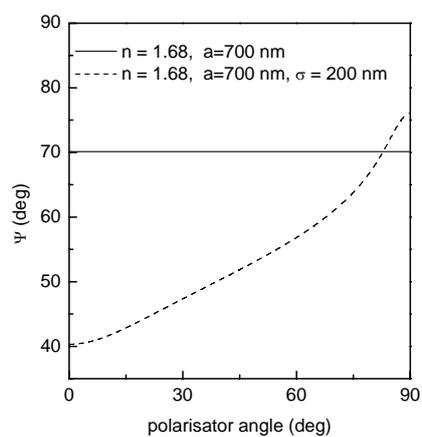
Die experimentelle Bestimmung der Größenverteilung wird durch die Variation eines externen Parameters während der Messung durchgeführt. Im Falle einer kinetischen Messung ist dies das Wachstum der Partikel. Die Trajektorie in der  $\Psi, \Delta$ -Ebene enthält die Information über die Größenverteilung. Alternativ dazu kann auch ein anderer externer Parameter wie der Streuwinkel, die Lichtwellenlänge oder der Polarisatorwinkel variiert werden. Als ein Beispiel ist ein Polarisator-Variation für eine Partikel-Verteilung mit einer gaussförmigen Verteilung in Abb. C.6 gezeigt.



**Abbildung C.4:** Vergleich zwischen einer Gauss- und einer Log-Normal Verteilung.



**Abbildung C.5:** Mittelung durch eine Partikelgrößenverteilung gemäß einer Gaußverteilung.



**Abbildung C.6:** Variation des Winkels  $\Psi$  bei Variation des Polarisator-Winkels für eine monodisperse und eine gaussförmige Verteilung mit Halbwertsbreite von 50 nm.

# Anhang D

## Daten-Analyse mittels Bayes'scher Wahrscheinlichkeitstheorie

Bei der quantitativen Auswertung von Daten die in Plasmen gewonnen werden, ist die Zahl der Unbekannten oft groß, bzw. sind die Kenngrößen eines Plasmas nur ungenau bekannt. Um die gewonnenen Daten bewerten zu können wird deshalb oft "Expertenwissen" bemüht um Mehrdeutigkeiten auszuschließen. Dieses Verfahren hat einen wesentlichen Nachteil: Durch den impliziten Bezug auf Expertenwissen findet eine voreingenommene Bewertung der Daten statt. Falls dieses Expertenwissen von falschen Randbedingungen ausgeht, wird Information, die in den Daten enthalten sein könnte, von vornherein vernachlässigt. Die Bayes'sche Wahrscheinlichkeitstheorie dagegen ermöglicht eine vorurteilsfreie Bewertung von Daten unter expliziter Bewertung jeglichen Vorwissens.

### D.0.1 Bayes'sches Theorem

In der Bayes'schen Theorie rechnet man mit Wahrscheinlichkeiten für gewisse Ereignisse. Dies ist zu unterscheiden vom statistischen Ansatz, bei dem einem Ereignis erst dann eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet wird nach einer großen Zahl von Versuchen (Frequenz-Ansatz). Bei vielen Experimenten, kann man allerdings nicht beliebig viele Versuche durchführen und ist deshalb darauf angewiesen eine Wahrscheinlichkeit auch für eine geringe Anzahl von Versuchen zu berechnen.

Die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis  $A$  unter der Voraussetzung einer bestimmten Information  $I$  notiert man als:

$$p(A|I) \tag{D.1}$$

Für diese Wahrscheinlichkeiten gilt die Summenregel:

$$p(A|I) + p(\bar{A}|I) = 1 \tag{D.2}$$

$\bar{A}$  bezeichnet ein Ereignis, bei dem Hypothese  $A$  nicht eintritt. Die Produktregel lautet:

$$p(A, B|I) = p(A|B, I)p(B|I) \tag{D.3}$$

$$= p(B|A, I)p(A|I) \tag{D.4}$$

Die Produktregel läßt sich umformen zu dem **Bayes'schen Theorem**:

$$\boxed{p(A|B, I) = \frac{1}{p(B|I)}p(B|A, I)p(A|I)} \tag{D.5}$$

Die Bedeutung der Bayes'schen Formel läßt sich anschaulich beschreiben. Betrachten wir einen Datensatz, der durch ein bestimmtes Modell beschrieben sein soll. In der Notation des Bayes'schen Theorems bedeutet dies:

$$p(\text{Modell}|\text{Daten}, I) = \frac{1}{p(\text{Daten}|I)}p(\text{Daten}|\text{Modell}, I)p(\text{Modell}|I) \tag{D.6}$$

Die linke Seite entspricht der Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Modells bei gegebene Daten. Diese Größe gilt es in der Regel zu bestimmen. Der erste Term auf der rechten Seite entspricht der Normierung; der zweite der Wahrscheinlichkeit für die Daten bei gegebene Modell. Dieser Term entspricht der Vorwärtsrechnung, der gleichzusetzen ist mit dem *least-square* Ausdruck  $\chi^2$ . Der letzte Term ist der sog. Prior, die Wahrscheinlichkeit für das Modell selbst.

Die Kunst der Bayes'schen Statistik besteht im wesentlichen in der unvoreingenommenen Bewertung des Modells durch die Prioren. Kurz gesagt werden Prioren gesucht, die die maximale Unkenntnis über die Eingangsparameter eines Modells formalisieren. Dies soll im folgenden illustriert werden.

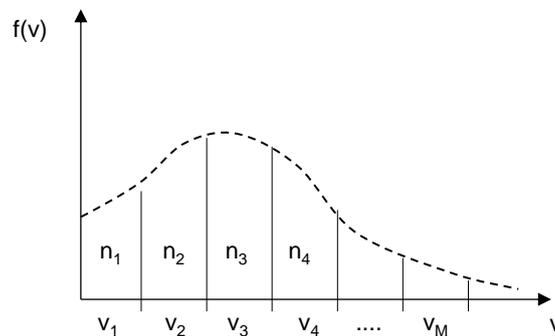
## D.0.2 Prioren

Betrachtet man zum Beispiel eine Verteilungsfunktion, die einen Datensatz widerspiegeln soll, so kann man an die prinzipielle Form der Verteilungsfunktion die Forderung stellen, daß sie maximal *uninformativ* ist. D.h. ohne

das Vorhandensein eines Datensatzes, soll diese Verteilungsfunktion keine Information enthalten.

Um den Informationsgehalt einer Verteilungsfunktion zu charakterisieren betrachten wir zunächst die diskrete Form einer Verteilungsfunktion für  $N$  Teilchen:

$$f_i = \frac{n_i}{N} \quad (\text{D.7})$$



**Abbildung D.1:** Diskrete Verteilungsfunktion.

Die Zahl der Möglichkeiten diese  $N$  Teilchen auf  $M$  bins zu verteilen ist:

$$\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_M!} \quad (\text{D.8})$$

Die Gesamtzahl der Möglichkeiten ist:

$$M^N \quad (\text{D.9})$$

Demnach ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit  $p$  eine bestimmte Verteilungsfunktion vorliegen zu haben:

$$p = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_M!} M^{-N} \quad (\text{D.10})$$

Wir bilden den Logarithmus dieser Wahrscheinlichkeit:

$$\ln p = -N \ln M + \ln N! - \sum_i^M \ln n_i! \quad (\text{D.11})$$

mit der Stirlingformel  $\ln n! = n \ln n - n$  ergibt sich

$$\ln p = -N \ln M - N \sum_i^M f_i \ln f_i \quad (\text{D.12})$$

Die Wahrscheinlichkeit wird maximal, falls der Term

$$S = -N \sum_i^M f_i \ln f_i \quad (\text{D.13})$$

maximal wird. Diesen bezeichnet man als **Entropie der Verteilungsfunktion**. Im folgenden wollen wir typische Prioren ableiten, bei denen die Verteilungsfunktion maximale Entropie besitzt.

### Prior für die Kenntnis, daß der Parameter positiv ist

Den einfachsten Prior kann man erzeugen, wenn man nur voraussetzt, daß der Wert positiv sein soll und innerhalb eines bestimmten Intervalls liegen soll. Ist dieses Intervall für die Größe  $x$  als der Bereich  $0 < x < a$  bestimmt, so ist der Prior für diese Situation:

$$p(x) = \frac{1}{a} \quad (\text{D.14})$$

### Prior für bekannte Mittelwerte

Nehmen wir an, in einem Modell ist als Vorinformation, der Mittelwert  $\mu$  einer Größe  $x$  bekannt. Die Verteilungsfunktion  $f_i$  gibt die Wahrscheinlichkeit an gemäß:

$$\mu = \int xp(x)dx = \sum_i x f_i \quad (\text{D.15})$$

Die Entropie der Verteilungsfunktion  $f$  wird unter dieser Nebenbedingung maximiert. Mit dem Lagrangian:

$$\mathcal{L} = - \sum_i^M f_i \ln f_i + \lambda_0 \left[ \mu - \sum_i f_i x \right] \quad (\text{D.16})$$

Als Lösung erhält man:

$$p(x|\mu, I) = \frac{1}{\mu} \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \quad (\text{D.17})$$

d.h. ein Wert für  $x$  kleiner als  $\mu$  wird sehr viel häufiger gemessen als ein großer Wert, wie man sich leicht veranschaulichen kann: bei vielen Ereignissen, die zu einem bestimmten Mittelwert gehören, gibt es mehr Permutationen, falls kleine Werte häufiger vorkommen.

### Prior für bekannte Mittelwerte plus Fehler

Jetzt suchen wir das Maximum dieser Entropie unter der Nebenbedingung, daß das erste und zweite Moment der Verteilungsfunktion konstant sind:

$$\sum f_i v_i = \mu \quad (\text{D.18})$$

$$\sum f_i (v_i - \mu)^2 = \sigma^2 \quad (\text{D.19})$$

Man bildet die Lagrangefunktion gemäß:

$$L = - \sum_i^M f_i \ln f_i + \lambda_0 \left[ \mu - \sum f_i v_i \right] + \lambda_0 \left[ \sigma^2 - \sum f_i (v_i - \mu)^2 \right] \quad (\text{D.20})$$

mit der Bedingung

$$\frac{\partial L}{\partial f_i} = 0 \quad (\text{D.21})$$

erhält man als Lösung:

$$\boxed{f_i = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(v_i - \mu)^2}{2\sigma^2}}} \quad (\text{D.22})$$

Man erhält die **Gaussverteilung**. Dies entspricht zudem einer Herleitung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung. Diese Form der Verteilungsfunktion entsteht, wenn viele elastische Stöße stattfinden und das System im Gleichgewicht ist. Die Konstanz des ersten und zweiten Moments ist demnach äquivalent einer Bedingung zur Erhaltung des Impulses und der Energie.

# Index

- Kurve
  - universell, 168
- Adiabatengleichung, 43
- Apodisierung, 200
- Arrheniusgesetz, 63
- Austrittsarbeit, 26
- Bedeckung, 10
- Beweglichkeit, 44
- Bloch-Funktionen, 26
- Bohm-Geschwindigkeit, 33
- Chemisorption, 56
- Child-Langmuir-Schicht, 36
- CVD, 6
- Dichteprofil, 46
- Diffusionskonstante, 44
- Einstein-Beziehung, 44
- FTIR, 197
- Gibbs-Duhem Beziehung, 18
- Haftkoeffizient, 11, 64
- kinematischer Faktor, 101
- Kisliuk-Modell, 70
- KPZ-Gleichung, 93
- Ladungstransfer, 59
- LCAO, 57
- LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals, 57
- Leitwert
  - Blende, 235
- Matrix-Schicht, 36
- Michelson-Interferometer, 197
- Oberflächen
  - Spannung, 12
  - Verlustwahrscheinlichkeit, 11
- Oberflächenenergie, 12
- Oberflächenzustände, 28
- Partialdruck, 231
- PCVD, 6
- Physisorption, 53
- Pirani-Röhre, 246
- Potential
  - Plasma, 35
- Pumpe
  - Drehschieber, 239
  - Iongetter, 245
  - Membran, 238
  - Turbomolekular, 242
  - Wälzkolben (Roots), 241
- Raleigh-Streuung, 196
- Raman-Spektroskopie, 204
- Raman-Streuung, 196
- Rauhigkeitsübergang, 22
- Rekonstruktion, 22
- Relaxations-Näherung, 43
- Schwerpunktsystem, 100
- Segregation, 12
- Stoßintegral, 101
- Stoßparameter, 102

- 
- Stoffumsatz, 6  
Strömung  
    laminar, 234  
    molekular, 234  
  
Thomson-Gibbs Formel, 90  
Totaldruck, 231  
  
Vakuum, 231  
van der Waals Bindung, 53  
Verteilung  
    Thompson, 111  
  
Wachstumsexponent  
    dynamisch  $\beta$ , 84  
    statisch  $\alpha$ , 84  
Wenzel Gleichung, 15  
Wirkungsquerschnitt, 102  
Wulff-Plot, 14