

FORSCHUNGSZENTRUM
ROSSENDORF e.V.

FZR

Archiv-Ex.:
FZR-127
Februar 1996

A. Kolitsch und J. Ullmann

Herstellung, Charakterisierung und
Ionenstrahlmodifizierung amorpher
Kohlenstoffschichten

Forschungszentrum Rossendorf e.V.

Postfach 51 01 19 · D-01314 Dresden

Bundesrepublik Deutschland

Telefon (0351) 260 3348

Telefax (0351) 260 2703

E-Mail kolitsch@fz-rossendorf.de

Report

zum
Verbundprojekt 7541-83-FZR/301

Herstellung, Charakterisierung und Ionenstrahlmodifizierung amorpher Kohlenstoffschichten

erstellt von: **Dr. Andreas Kolitsch**
Dr. Jens Ullmann

Rosendorf, den 29.09.1995

Inhalt

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	2
2. WEITERENTWICKLUNG DER IAE-TECHNOLOGIE	2
2.1. DIE METHODE DER IONENUNTERSTÜTZTEN VERDAMPFUNG (IAE).....	2
2.2. DIE CHEMNITZER ANLAGE.....	4
2.2.1. <i>Ergänzung der Ionengeneration durch eine Strahlionenquelle</i>	4
2.2.2. <i>Kohlenstoffverdampfung</i>	5
2.2.3. <i>Clusterungseffekte bei der Kohlenstoffverdampfung</i>	7
2.2.4. <i>Automatisierung des Beschichtungsprozesses</i>	7
2.2.5. <i>Ionenstrahlagnostik</i>	8
2.3. DIE ROSSENDORFER ANLAGE.....	10
3. SCHICHTHERSTELLUNG	19
4. CHARAKTERISIERUNG DES AUSGANGSMATERIALS	20
4.1. SCHICHTDICKE.....	20
4.2. WASSERSTOFFGEHALT.....	20
4.3. SCHICHTHAFTUNG.....	21
4.4. SCHICHTSTRUKTUR.....	21
4.4.1. <i>Ramanspektroskopie</i>	21
4.4.2. <i>Transmissionselektronenmikroskopie</i>	24
4.5. OBERFLÄCHENTOPOGRAPHIE.....	28
4.6. MIKROHÄRTE.....	28
4.7. KORROSIONSSCHUTZVERHALTEN.....	30
5. SIMULATION VON IONEN-FESTKÖRPER-WECHSELWIRKUNGEN	34
6. IONENIMPLANTATIONSEXPERIMENTE	39
7. IONENIMPLANTATIONSEFFEKTE UND DISKUSSION	41
7.1. MIKROHÄRTE.....	41
7.2. SCHICHTSTRUKTUR.....	49
7.2.1. <i>Ramanspektroskopie</i>	49
7.2.2. <i>Transmissionselektronenmikroskopie</i>	55
7.2.3. <i>Elektrische Leitfähigkeit</i>	62
7.2.4. <i>Röntgenreflektometrie</i>	64
8. VERGLEICH MIT ANDEREN AMORPHEN KOHLENSTOFFSCHICHTEN	69
9. ZUSAMMENFASSUNG	72
10. LITERATUR	73
11. ANHANG	77
12. DANKSAGUNG	79

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Eine Aufgabe der Materialforschung, als eine Basis zukünftiger Technologien besteht in der Synthese und Modifikation neuer Materialien mit erhöhtem Gebrauchswert bei reduzierten Aufwendungen. Dünne Schichten werden hierzu in zunehmendem Maße eine Rolle spielen. Ein aktueller Forschungsschwerpunkt beschäftigt sich mit dem ternären Elementesystem C - B - N. Neben dem hypothetischen β -C₃N₄ mit größeren Härtewerten als Diamant und dem potentiellen Kandidaten B₄C für Oberflächenschutzfunktionen ist das kubische Bornitrid (c-BN) mit einem äußerst interessanten Eigenschaftsgefüge in diesem System zu finden [1, 2, 3]. Weiterhin sind in diesem Bereich auch die wasserstofffreien Kohlenstoffmodifikationen, die die einzigartige Möglichkeit besitzen unterschiedliche Hybridisierungszustände (sp¹, sp², sp³) einzugehen und verschiedene Fernordnungen (amorph, kristallin) aufzubauen, angesiedelt. Diese zeichnen sich somit durch eine breite Eigenschaftsvielfalt vom weichen, elektrisch leitenden Graphit über amorphe Modifikationen (diamond-like amorphous carbon (DLC), tetrahedral amorphous carbon (ta-C)) bis hin zum superharten, elektrisch isolierenden Diamanten aus [4, 5].

Amorphe Kohlenstoffschichten können durch eine Vielzahl von Dünnschichtvakuumverfahren (Plasmadekomposition, Sputtern, unterschiedliche Verdampfungsverfahren, Ionenstrahlablagerung, kombinierte Verfahren wie die ionenunterstützte Verdampfung) synthetisiert werden [6]. Diese Methoden unterscheiden sich bezüglich der Teilchengeneration und Wachstumsbedingungen am Substratort wesentlich. Die Nutzung der ionenunterstützten Verdampfung (Ion Assisted Evaporation-IAE) als Herstellungsverfahren bietet die Möglichkeit, die Teilchenflüsse zum Substrat zu separieren und somit eine kontrollierte Schichtabscheidung durchführen zu können. Diese Methode ist ein Verfahren aus der Gruppe der ionenstrahlunterstützten Schichtabscheidung (Ion Beam Assisted Deposition-IBAD). Neben der direkten Bildung neuer Materialien in einem Vakuumzyklus werden in wachsendem Maße auch nachträgliche Modifizierungen genutzt, um die entsprechende Konfiguration zu erhalten. Hierbei ermöglicht die Ionenimplantation gezielte Materialmodifizierungen in einem angestrebten Tiefenbereich durch Variation der Projektionsparameter.

Anliegen des Projektes war es, haftfeste, dünne Kohlenstoffschichten zum Zwecke der Minimierung von Reibung, Verschleiß und Korrosion mit ionengestützten Verfahren herzustellen und zu bewerten [7]. Hierbei sollte die IAE-Technik am Beispiel der Kohlenstoffschichtabscheidung weiterentwickelt sowie der Einfluß der nachträglichen Ionenimplantation auf wesentliche Schichteigenschaften untersucht werden. Weiterhin bestand die Aufgabe, die Ramanspektroskopie zur Strukturcharakterisierung dünner Kohlenstoffschichten auszubauen. Entsprechend den wissenschaftlichen Voraussetzungen arbeiteten im Projekt das Forschungszentrum Rossendorf (Filmdeposition mittels IAE, Ionenimplantation, Materialanalyse), die Technische Universität Chemnitz-Zwickau (Filmdeposition mittels IAE, Materialanalyse) und die Technische Universität Dresden (optische Spektroskopie) zusammen. Sowohl aus Kostengründen (Anschaffung einer Bucket-Type-Ionenquelle nicht möglich) als auch aus dem erreichten Kenntnisstand wurden die im FZR ursprünglich geplanten Untersuchungen an Kohlenstoffschichten, die durch Hochenergie-IAE hergestellt werden sollten, nicht durchgeführt.

2. Weiterentwicklung der IAE-Technologie

2.1. Die Methode der ionenunterstützten Verdampfung (IAE)

Die IAE-Technik basiert auf der Wirkung zweier Teilchenflüsse am Substrat [8]. Einerseits gelangen schichtbildende, thermische Kohlenstoffteilchen, die durch Elektronenstrahlverdampfung

gebildet werden, zum Substrat. Andererseits wird die wachsende Schicht gleichzeitig mit energiereichen, nichtschichtbildenden Edelgasionen beschossen (Abb.2.1). Diese Ionen liefern die zur Strukturmodifizierung notwendige Energie. Die Ionenbereitstellung kann hierbei prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen:

Durch Verwendung einer Ionisationseinrichtung und Anlegen einer negativen Vorspannung an das Substrat können positive Edelgasionen aus der Plasmarandschicht auf die wachsende Schicht beschleunigt werden (Anordnung A).

Die simultane Ionenmodifizierung des Schichtwachstums kann auch durch eine Strahlionenquelle verursacht werden (Anordnung B).

Wesentliche Prozeßparameter, die die Schichtbildung über die Beeinflussung der Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen modifizieren können, sind kurz zusammengefaßt:

- Ionenenergie (E_i),
- Ionenmasse (M_i),
- Ioneneinfallswinkel (β),
- Ionenstromdichte (j_i),
- Verhältnis der am Substratort ankommenden Edelgasionen zu den neutralen Kohlenstoffteilchen (kurz: Ionen/Neutralteilchen-Verhältnis - I/N).

Das Verfahren der ionenunterstützten Verdampfung erlaubt im Vergleich zu anderen Beschichtungsmethoden eine Entkopplung der Ionenflußkomponente von der C-Teilchenkomponente.

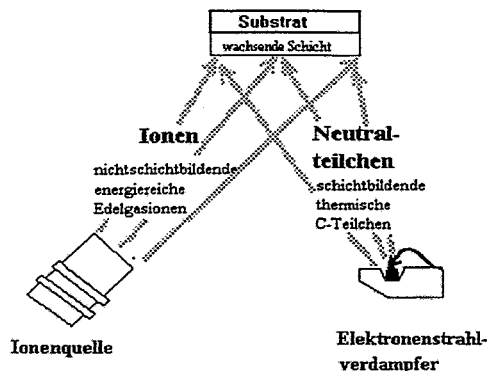


Abb. 2.1:
Schematische Darstellung des IAE-Verfahrens

Somit ergibt sich die einzigartige Möglichkeit, die das Schichtwachstum direkt bestimmenden Parameter unabhängig voneinander zu variieren. Auf dieser Grundlage können außerdem, recht realistisch, durch Anwendung des Zweierstoßmodells oder des Modells der klassischen Dynamik [9] die stattfindenden Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen simuliert werden und letztlich Mechanismen zur Bildung der Schichten abgeleitet werden. Diese grundlegenden Kenntnisse sind auch für das Verständnis der Wirkung einer nachträglichen Ionenimplantation auf die zu untersuchende Schicht von großer Bedeutung.

2.2. Die Chemnitzer Anlage

Das zu Beginn der Arbeiten vorhandene Beschichtungssystem mit Anordnung A erlaubte nur eine manuelle Führung des Prozesses. Aufgrund der Komplexität des Beschichtungsprozesses ergaben sich folgende Erfordernisse:

- ◆ definierter und zeitlich konstanter Kohlenstoff-Teilchenfluß zum Substrat,
- ◆ definierte und flexibel verwendbare Ionenparameter mit der Möglichkeit der Ladungskompensation am Substrat,
- ◆ Automatisierung der Beschichtungsapparatur zur Lösung folgender Probleme:
 - ⇒ Konstanthaltung von Beschichtungsparametern
 - ⇒ definierte Durchführung von zeitkritischen Prozessschritten
 - ⇒ Protokollierung und Datenerfassung
 - ⇒ Entlastung des Bedieners
 - ⇒ Herstellung komplexer Schichtstrukturen (Multilayer-, Gradientenschichten)
 - ⇒ Schaffung von Möglichkeiten zur Ermittlung der Energie- und Teilchenbilanz am Substratort.

Aus der Verwendung von Anordnung A zur Ionengeneration resultieren einige Nachteile:

- ⇒ aufgrund der bei den notwendigen hohen Drücken möglichen Teilchenstößen folgt eine breite Energieverteilung der Beschußionen,
- ⇒ es ist lediglich ein senkrechter Ioneneinfall möglich,
- ⇒ durch den ausschließlichen Einfall von positiven Ionen können Aufladungseffekte auftreten, eine Ladungskompensation ist mit dieser Anordnung nicht möglich,
- ⇒ eine unabhängige Kontrolle bzw. Steuerung von Energie und Stromdichte der Ionen ist aufgrund der Verquickung unterschiedlicher Entladungsparameter nur unzureichend möglich.

Im folgenden soll beschrieben werden, welche Modifizierungen der Apparatur durchgeführt wurden, um einen kontrollierbaren, reproduzierbaren, gut handhabbaren, flexiblen und automatisierten Abscheideprozess zu gewährleisten.

Im Rahmen des vorliegenden Projektes sowie anderer Themenstellungen wurde das Beschichtungssystem grundlegend überarbeitet. Abb. 2.2 zeigt den erreichten Stand einer voll rechnergesteuerten Apparatur mit differentiell gepumpten Massenspektrometersystem zur Teilchenanalyse, Elektronenstrahlverdampfer, beweglicher Kaufman-Ionenquelle einschließlich Strahlneutralisation sowie weiterer Teilchenfluß- und Teilchenenergie-Diagnostik.

2.2.1. Ergänzung der Ionengeneration durch eine Strahlionenquelle

Durch den zusätzlichen Einbau einer Kaufman-Ionenquelle (Investmittel im Rahmen des Projektes) konnte die Variationsbreite des Beschichtungsprozesses erweitert werden. Der hierbei niedrigere notwendige Kammerinnendruck führt zu einer schmaleren Energieverteilung der Ionen (siehe auch Abschnitt 2.3.5.). Ein weiterer Vorteil des reduzierten Arbeitsdrucks um ca. eine Größenordnung besteht in der Verringerung von Kontaminationsflüssen aus dem Restgas auf die wachsende

Schicht. Außerdem sind jetzt auch Untersuchungen bei nichtsenkrechtem Ioneneinfall möglich. Mit dem ebenfalls neu installierten Plasmabrückenneutralisator besteht nun die Möglichkeit, mit raumladungskompensierten Ionenstrahlen zu arbeiten. Das ebenfalls neue Leistungsteil der Ionenquelle erlaubt eine direkte Rechneransteuerung und -kontrolle der Ionenflußkomponente.

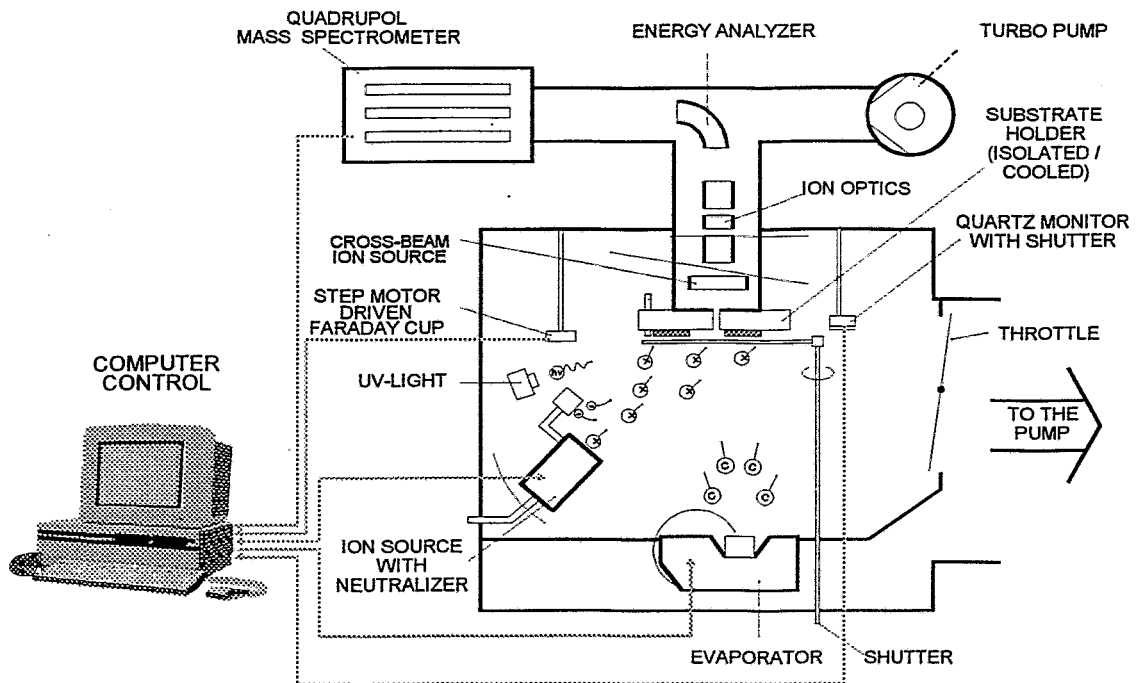


Abb. 2.2: Rechnergesteuerte IAE-Beschichtungsapparatur des Chemnitzer Projektpartners.

2.2.2. Kohlenstoffverdampfung

Elektronenstrahlverdampfer wurden anfänglich für die Verdampfung von nichtsublimierbaren Metallen konzipiert. Diese werden durch den Wärmeeintrag des Elektronenstrahls bis zum Schmelzpunkt erhitzt. Das Material geht vollständig in die flüssige Phase über und die Verdampfung erfolgt von einer homogen aufgeschmolzenen, definierten Oberfläche aus. Somit kann eine konstante Verdampfungsrate R_{VMe} (Anzahl der freigesetzten Dampfteilchen pro Zeiteinheit und Fläche) eingestellt werden. Im Gegensatz dazu ist Kohlenstoff ein sublimierbares Material, d.h., es findet unter Wärmeeintrag ein direkter Übergang von der festen in die gasförmige Phase statt (Sublimation). Dies hat zur Folge, daß die Verdampfungsoberfläche durch die Elektronenstrahlerhitzung nicht gleichmäßig erodiert wird. Somit bildet sich mit der Zeit eine inhomogene Kohlenstoffoberfläche mit Kratern unterschiedlicher Gestalt aus, die zu einer schlecht steuerbaren, inkonstanten Kohlenstoffdampftrate R_{VC} führt (Abb. 2.3, oben).

Aufbauend auf einer Patentidee stellt eine definierte Überlagerung einer langsamen und einer schnellen Geschwindigkeit des Elektronenstrahls auf der Targetoberfläche eine Lösung dieses grundlegenden Problems bei der Kohlenstoffverdampfung dar. Die Steuerung der Bewegung wurde durch einen Personalcomputer (PC) realisiert. Um noch vorhandene Ratenchwankungen auszugleichen wurde außerdem die Verdampferleistung geregelt. Eine Schwierigkeit für diese Regelung stellt einerseits die Wärmeträgheit des Systems und andererseits das spezielle Verhalten des Quarzmonitors dar, auf Temperaturänderungen infolge einer Leistungsänderung mit einer vorgetäuschten Rate entgegengesetzt zur wirklichen Ratenänderung zu reagieren.

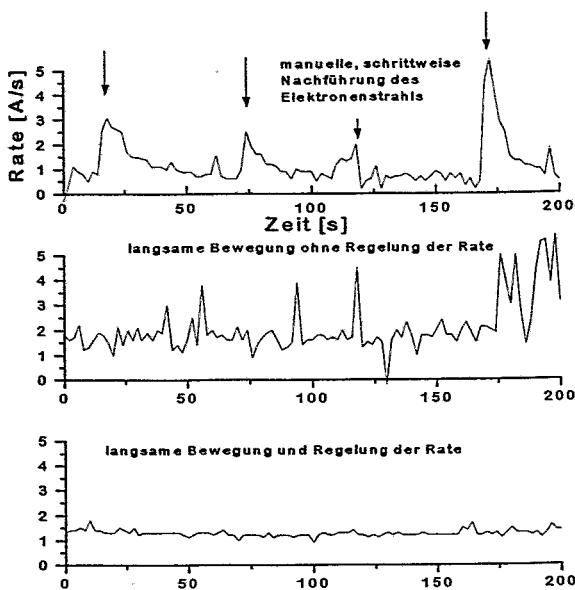


Abb. 2.3: Zeitlicher Verlauf der Kohlenstoff-Verdampfungsrate in Abhängigkeit von der Führung des Verdampfungsprozesses. Die angestrebte konstante Rate über längere Zeit ist nur bei Nutzung der rechnergesteuerten Überlagerung zweier Bewegungen möglich.

Aus diesem Grunde wurde nach Analyse dieser Abhängigkeiten ein spezieller Regelalgorithmus entwickelt. Mit diesen Modifikationen des Verdampfungsregimes ist es nun möglich, ohne äußere Eingriffe eine über die gesamte Beschichtungszeit gewünschte, konstante Rate zu fahren (Abb. 2.3, unten)[10]. Ein weiterer Vorteil der entwickelten Führung des Verdampfungsprozesses liegt im reduzierten Wärmeeintrag am Substrat. Dadurch wird eine um ca. 100 bis 150 K verminderte Temperaturbelastung bei

thermisch freifloatenden Substraten unter sonst gleichen Bedingungen erzielt (Abb. 2.4).

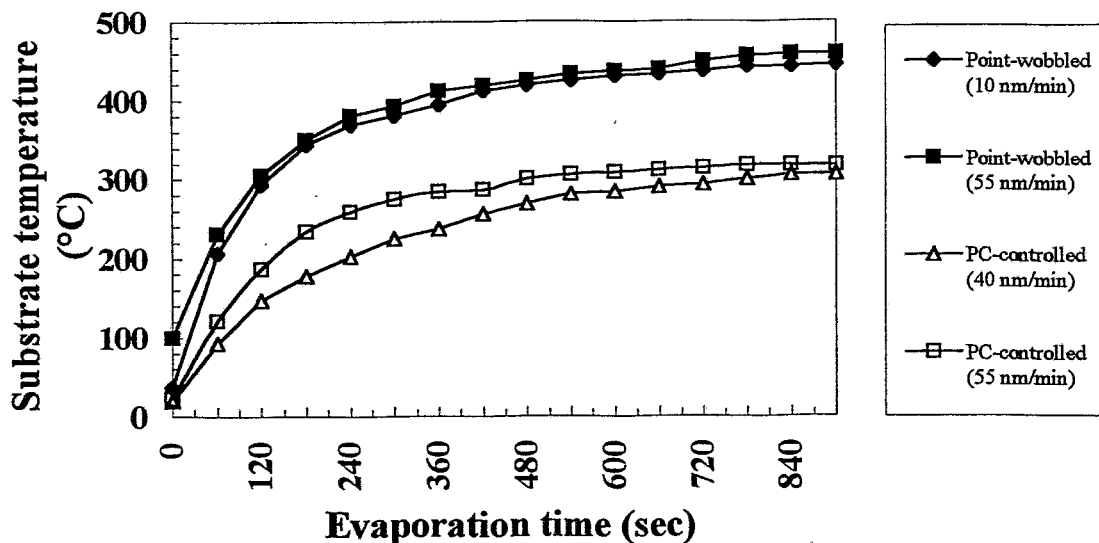


Abb. 2.4: Temperaturbelastung eines thermisch gefloateten Siliziumsubstrats infolge der Strahlungswärme beim Elektronenstrahlverdampfen von Graphit für verschiedene Verdampfungsregime (fixierte Elektronenstrahlposition (nur gewobbelt) und rechnergesteuerter Verdampfungsprozeß) [11].

2.2.3. Clusterungseffekte bei der Kohlenstoffverdampfung

Experimente mit unterschiedlichen Verdampfungsraten zeigten, daß in Abhängigkeit von der Rate die Schichtstruktur in dem Sinne beeinflußt werden kann, daß mit wachsender Rate die Intensität von p-Zuständen in den Schichten zunimmt [12, 13]. Andererseits weisen neuere Arbeiten darauf hin, daß für die wasserstofffreie Diamantsynthese vermutlich C_2 -Cluster eine große Rolle spielen [14, 15]. Somit sollten neben den hauptsächlich beachteten Prozeßparametern (vgl. auch Abschnitt 2.1.) in Zukunft auch mögliche Clusterungseffekte, die die Schichtbildung beeinflussen können, in Abhängigkeit von der Verdampfungsrate berücksichtigt werden. Mit Hilfe des verfügbaren differentiell gepumpten Massenspektrometersystems können derartige Clusterungseffekte in Abhängigkeit der Rate studiert werden. Außerdem sollte mit der massenspektroskopischen Teilchenanalyse das Verständnis bezüglich des Einflusses unterschiedlicher C-Ausgangsmaterialien auf die Dampfzusammensetzung und letztlich die Schichtstruktur verbessert werden. Erste Messungen bei der Verdampfung von Elektrodenkohlenstoff mit drei unterschiedlichen Raten lieferten die in Tab. II-1 zusammengefaßten Ergebnisse.

Tab. II-1: Einfluß der Kohlenstoff-Abscheiderate auf die Zusammensetzung des Kohlenstoffdampf-Flusses bezüglich Clusterungseffekte (Vielfaches der Massenzahl 12).
Angaben als Meßstromintensität in A.

Dampfrate (Å/s)	Massenzahl (Clusterung)					
	12 (C1)	24 (C2)	36 (C3)	48 (C4)	60 (C5)	72 (C6)
1	$2,0 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-11}$	$5,0 \times 10^{-13}$	$8,0 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-11}$
2	$3,9 \times 10^{-10}$	$9,0 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-11}$	$< 10^{-13}$	$< 10^{-13}$	$4,5 \times 10^{-12}$
3	$5,2 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-11}$	$< 10^{-13}$	$< 10^{-13}$?

Verständlicherweise steigen mit wachsenden Raten die Meßintensitäten an. Interessant erscheint aber die Veränderung in den Intensitätsverhältnissen zwischen den einzelnen Massenzahlen. Mit zunehmender Rate dominiert die C1-Intensität immer mehr. Wohingegen bei Raten um 1 Å/s die Intensitäten von C1 und C2 noch vergleichbar sind. Nach diesen Ergebnissen und in Korrelation mit den oben erwähnten Struktur Trends sollte der Anteil einatomarer Kohlenstoffcluster für die bevorzugte Ausbildung von dreifach-koordinierten Kohlenstoffatomen im Netzwerk mitverantwortlich sein.

2.2.4. Automatisierung des Beschichtungsprozesses

Neben dem Verdampfungsprozeß wurden auch andere bedienaufwendige bzw. datenproduzierende Komponenten in die Rechnersteuerung integriert. Die Einbindung der Ionenquelle erlaubt nunmehr die Steuerung bzw. Regelung aller dort veränderbaren Einstellungen. Insbesondere läßt die Software auch kontinuierliche Änderungen zu, wie sie für die Interfacebehandlung oder für Gradientenschichten benötigt werden. Außerdem kann auf alle von der Ionenquelle verfügbaren Parameter zur Protokollierung zugegriffen werden. Über ein zusätzliches analoges Eingangsmodul können verschiedene Größen, wie z.B. Ionenstrom, Druck im Rezipienten und Temperatur am Substrat protokolliert werden. Die Einbindung der Substratblende erlaubt

letztendlich einen vollautomatischen Beschichtungsprozeß. Die Software zur Steuerung des Beschichtungsprozesses wurde interaktiv gestaltet. Es können verschiedene Prozessschritte programmiert werden. Neben den Vorbereitungsschritten wie Substratätzen (zur Substratreinigung), Target ausheizen (zum Entgasen des porösen C-Targets) oder Interfacemixing (zur Erzielung hafter Schichten), können auch die Bedingungen im eigentlichen Beschichtungsprozeß verändert werden (kontinuierlich oder abrupt). Somit ist z.B. die Herstellung von Gradienten- bzw. Multilayerschichten möglich. Von großem Nutzen sind auch die automatische Protokollerstellung und unabhängig davon die in beliebigen Intervallen einstellbare Abspeicherung von Meßwerten.

2.2.5. Ionenstrahldiagnostik

Für die Kenntnis der am Substrat vorherrschenden Wachstumsbedingungen ist eine genauere Untersuchung der Ionenflußkomponente notwendig. Entscheidende Größen sind neben der Ionenmasse (durch das Arbeitsgas bestimmt) die Ionenstromdichte, die Ionenenergieverteilung und der Ladungszustand der Ionen.

Der über das Substrat abfließende integrale Ionenstrom ist zwar bekannt, doch aufgrund des sich real einstellenden Strahlprofils ist die Stromdichte eine Funktion des Ortes auf dem Substrat. Die Messung der Ionenstromdichte wurde durch den Aufbau einer Ionensonde möglich, die durch Schrittmotoren über den gesamten Ionenstrahldurchmesser scanbar ist [16]. Ein Rechner steuert die Schrittmotoren und übernimmt die Messung und Abspeicherung der jeweiligen Ströme. Die speziell entwickelte Software erlaubt u.a. die Suche des Strahlmittelpunktes, Linien- und Flächenscans (Abb. 2.5 und 2.6).

Es zeigt sich, daß sowohl die Strahlspannung, als auch die Acceleratorspannung einen starken Einfluß auf die Homogenität des Strahlprofils ausüben. Mit steigender Acceleratorspannung (Abb. 2.6) bzw. mit sinkender Ionenenergie wird das Profil homogener. Die Parameter der Entladung (Kathodenstrom, Entladungsspannung und -strom, Gasfluß) haben nur einen geringen Einfluß auf die Profilform, mit ihnen können die Stromdichtewerte aber skaliert werden.

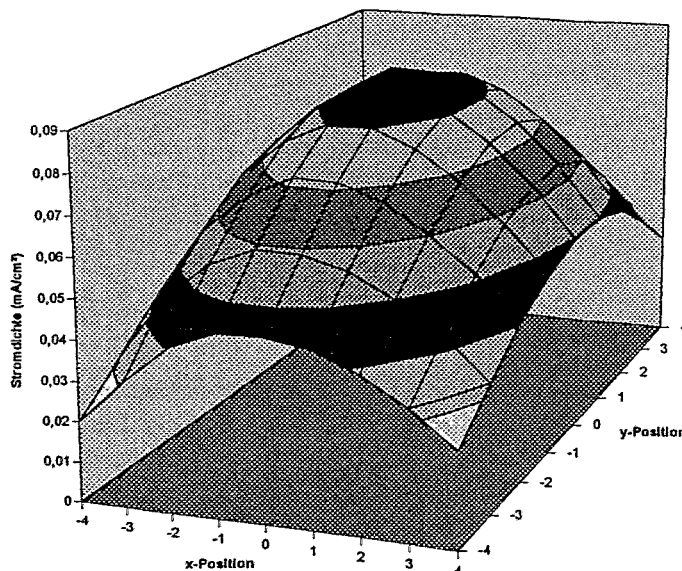


Abb.2.5:
Ionenstromdichte über
den Strahldurchmesser
bei fixierten Quellen-
parametern (Gasfluß:
10 sccm Ne, Strahl-

spannung: 200 V , Strahlstrom: 8mA, Entladungsspannung: 50 V, Entladungsstrom: 1,18 A)

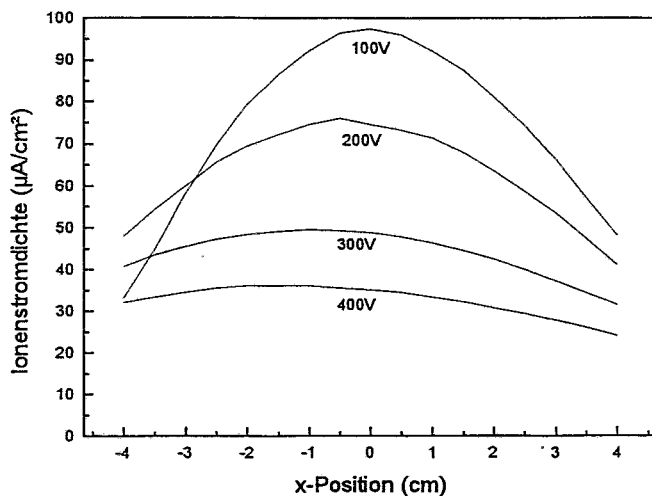


Abb 2.6: Ionenstrahlprofil über der Substratposition in Abhängigkeit von der Acceleratorspannung bei fixierten Quellenparametern (Gasfluß: 10 sccm Ne, Strahlspannung: 200 V, Strahlstrom: 8mA, Entladungsspannung: 50 V, Entladungsstrom: 1,18 A, Abstand Quelle-Faradaycup: 15 cm)

Bei Kenntnis dieser Abhängigkeiten kann je nach geplantem Experiment eine homogene oder auch eine inhomogene Verteilung des Ionenstroms eingestellt werden. Soll beispielsweise während eines Beschichtungsexperimentes eine definierte Variation von I/N durchgeführt werden, so kann ein inhomogenes Stromdichteprofil eingestellt werden und es werden auf verschiedenen Punkten eines Substrates unterschiedliche I/N -Werte bei sonst vollkommen gleichen Herstellungsbedingungen realisiert. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber allen anderen Beschichtungstechniken bezüglich der Probenvergleichbarkeit.

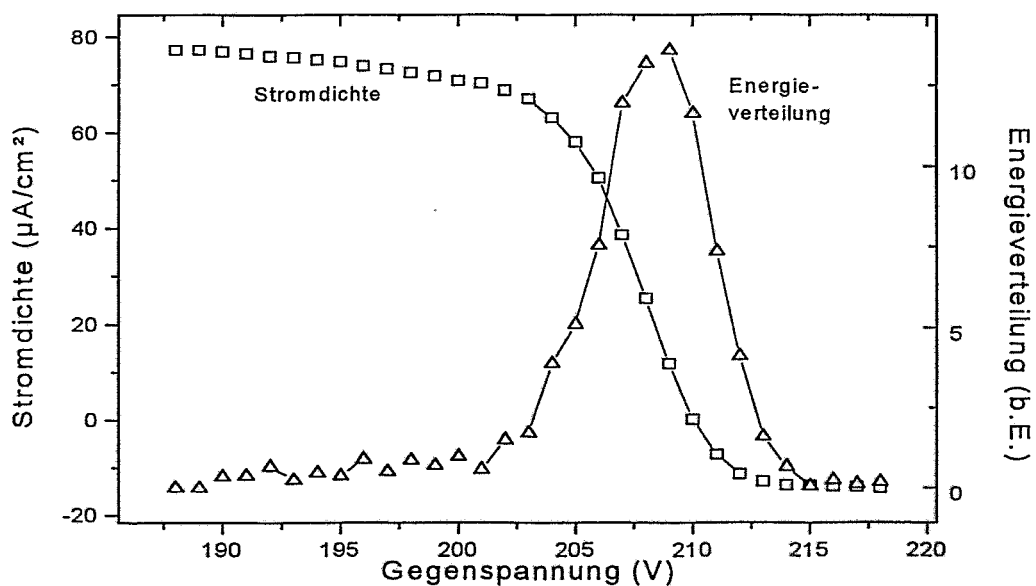


Abb. 2.7: Energieverteilung dN/dE der am Substrat ankommenden Ionen (Strahlspannung: 200V, Acceleratorspannung: 300 V, Gas: Argon, Entladung 40V/ 1,2A)

Üblicherweise tritt aufgrund von Plasmagesetzmäßigkeiten und Stoßprozessen im Strahl bei Verwendung von Ionenquellen eine Verteilung der Energie der ankommenden Ionen auf. Hierbei ist die Breite der Verteilung ein Bewertungskriterium. Von praktischem Interesse sind meist schmale Verteilungen. Die Messung der Energieverteilungen wurde mit der Ionensonde als ortsaufgelöste und rechnergestützte Gegenfeldanalyse durchgeführt. Die bei repräsentativen Bedingungen gemessenen Verteilungen zeigen eine ausreichend schmale Energieverteilung ($<10\text{eV}$). Der Schwerpunkt der Verteilung liegt in allen Fällen etwas über der eingestellten Strahlspannung (Abb. 2.7).

Mit dieser Gegenfeldanalyse läßt sich jedoch nicht ermitteln, ob auch doppelt geladene Ionen im Strahl vorhanden sind. Diese Ionen besitzen dann die doppelte Energie und sollten somit die Schichtbildung beeinflussen. Der Anteil dieser Ionen konnte durch einen speziellen Versuchsaufbau mit dem Quadrupolmassenspektrometer auf ca. 10 % abgeschätzt werden (Ne-Ionenstrahl, Strahlspannung 200 eV).

2.3. Die Rossendorfer Anlage

In Rossendorf wurden im Projektzeitraum zwei Anlagen zur Ionenstrahlgestützten Schichtabscheidung konzipiert, aufgebaut bzw. in Betrieb genommen. Die in Abb. 2.8. schematisch dargestellte IBAD-Apparatur ist integriert in eine Hochenergie-Implantationsanlage von DANFYSIK Typ 1090 und erlaubt die Einkopplung hochenergetischer Ionenstrahlen in die Beschichtungskammer, was zu einer weiteren Modifizierung der Schichtherstellung genutzt werden kann (Abb. 2.9.):

- die Hochenergieionen können zur Substratvorbehandlung eingesetzt werden (Zwischenschichtaufbau, Gradientenschichten, Substratanpassung)
- Hochenergieionen können nach oder während der Abscheidung beim sogenannten Ionenstrahlmischen (Ion Beam Mixing) zur Verbesserung der Haftfähigkeit der deponierten Schichten im Interfacebereich benutzt werden. Ein sehr selektives Mischen des Interfacebereiches ist durch geeignete Auswahl der Ionenart (Masse!) und Ionenenergie durchführbar.
- Hochenergieionen können nach der Schichtabscheidung zur nachträglichen Modifizierung der deponierten Filme benutzt werden. Im vorliegenden Projekt wird eine Nachbehandlung der deponierten Kohlenstoffschichten sowohl mit schichtbildenden hochenergetischen Kohlenstoffionen als auch mit nichtschichtbildenden hochenergetischen Neonionen vergleichsweise untersucht.

Die zweite benutzte Depositionsapparatur ist nach dem gleichen Funktionsschema aufgebaut, arbeitet jedoch im *stand alone* Betrieb ohne Einkopplungsmöglichkeiten von Hochenergieionenstrahlen. Beide Apparaturen wurden zunächst in manueller Fahrweise betrieben, analog zu den Chemnitzer Erfahrungen (s. Kapitel 2.2.) wurde auf Grund der Komplexität und der Vielfalt der Prozeßparameter eine Rechnersteuerung der Anlage in Angriff genommen. Alle Probleme und Erfordernisse hinsichtlich der Prozeßführung (Kohlenstoffverdampfung, Schichtdicken-Monitoring, Ionenstrahl Diagnostik usw.) sind identisch mit den in Kapitel 2.2. am Beispiel der Chemnitzer Apparatur erläuterten Schwerpunkte (siehe dort), lediglich das Konzept der

Rechnersteuerung und -protokollierung der Rossendorfer Anlage als ein Arbeitsschwerpunkt im Förderprojekt soll hier näher ausgeführt werden.

Das Rossendorfer Konzept zur Rechnersteuerung der ionenstrahlunterstützten Schichtabscheidung sah den schrittweisen Ausbau der Steuerung in mehreren Etappen mit in sich geschlossenen Software-Modulen unter einer einheitlichen Benutzeroberfläche vor, die eine einfache

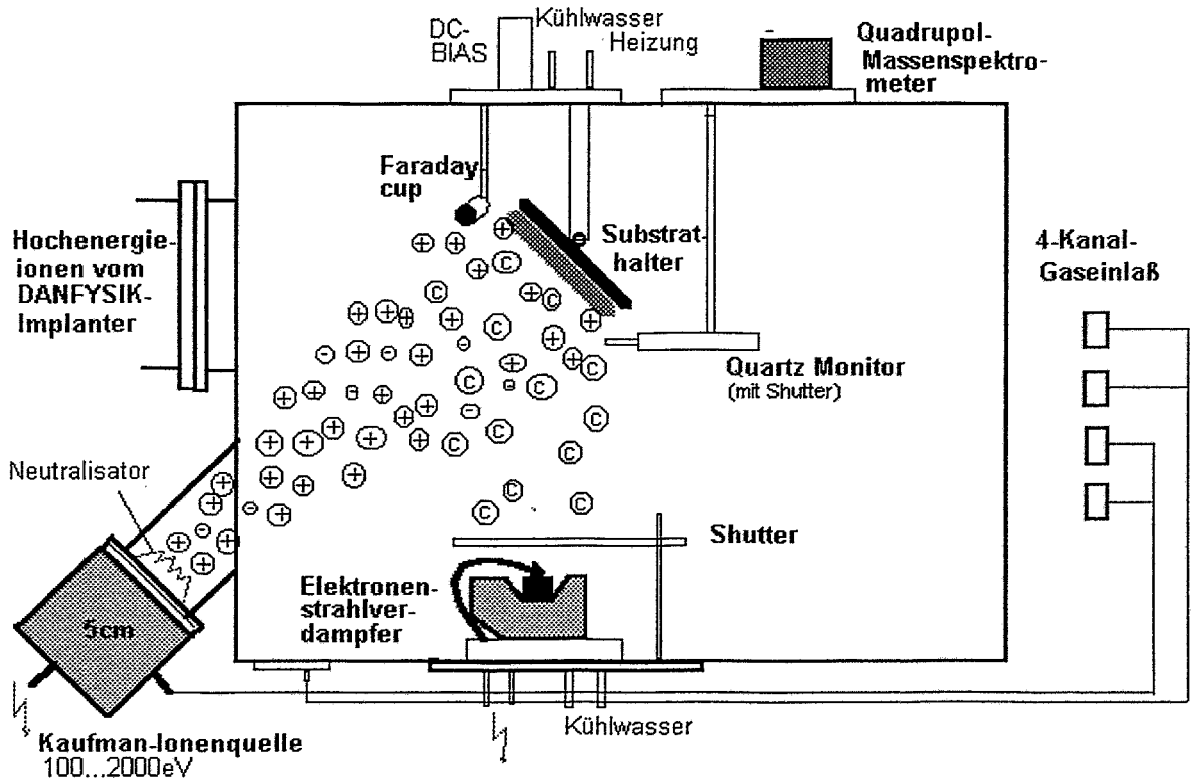


Abb.2.8.: Anlagenprinzip der Rossendorfer IBAD-Anlage

Bedienbarkeit der verschiedenen Anlagenkomponenten nach kurzer Einarbeitungszeit durch den Operator erlaubt.

Abb. 2.10. zeigt die zu automatisierende Anlagenstruktur mit allen wesentlichen Teilkomponenten der Technologie:

- Ionenquelle inkl. Stromversorgung der Ionenquellenfunktionsteile (Katode, Anode, Extraktion, Beschleunigung)
- 4-Kanal-Gasversorgungssystem
- Neutralisator
- Elektronenstrahlverdampfer inkl. Steuerschrank, Hochspannungserzeuger und Tiegelsteuerung
- Vakuumsystem inkl. -messung

- Substratheizung bzw. -kühlung inkl. Messung
- Substrat-BIAS
- Schichtdickenmonitoring
- Ionenstrahlmonitor
- Restgasanalyse mit Massenspektrometer
- Shuttersystem

In Abb. 2.11. ist die zugehörige Hardwarestruktur für das Automatisierungskonzept schematisch dargestellt.

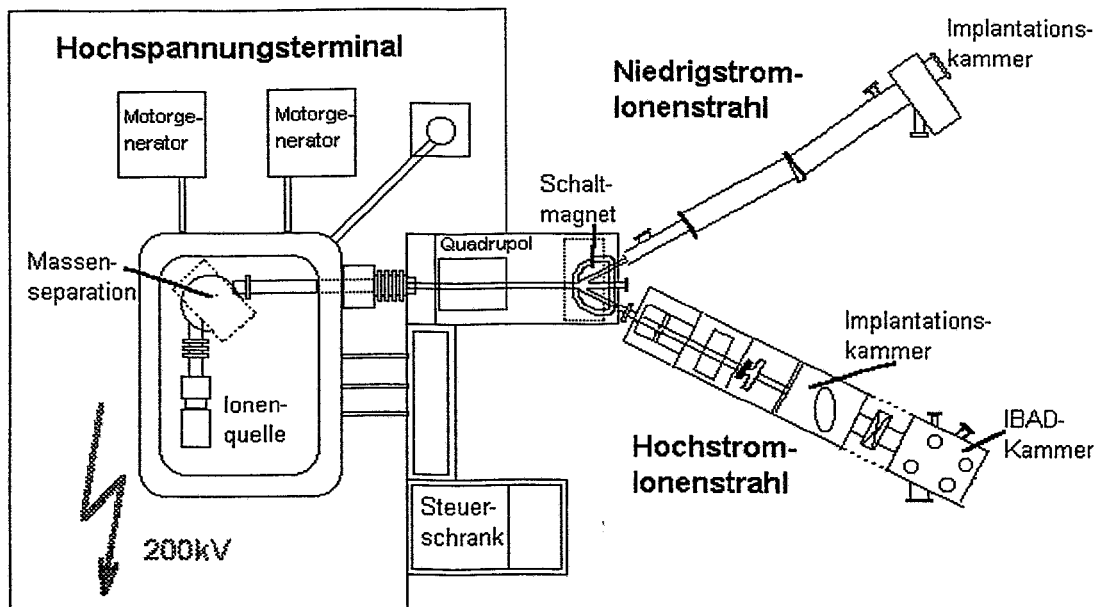


Abb.: 2.9.: Schema der Ionenimplantationsanlage und integrierten IBAD-Kammer im System DANFYSIK 1090

Als Hardwarebasis wurde das SICOMP-Industrie-Mikrocomputersystem der Siemens AG in Verbindung mit Pilz-Bediengeräten eingesetzt. Softwarebasis sind das Automatisierungssystem VAC NT mit dem eingebetteten Echtzeitsystem OS 86 für den die Echtzeitaufgaben lösenden Steuerrechner und Microsoft MS-WINDOWS 3.1. für den Bedien- und Visualisierungsrechner. Die Systemsoftware ist aus dem Automatisierungssystem VAC NT der Firma AIS generiert. Diese setzt auf die Betriebssysteme auf und kommuniziert mit ihnen über API-Schnittstellen (Application Programming Interface). VAC NT ist ein dezentrales Steuersystem, das die Applikationsfunktionen selbst verteilt, wobei globale Funktionen als autarke Softwaremodule realisiert sind, die die Dienste der unterlagerten Betriebssysteme nutzen. Der technische Prozeß wird anhand von VAC NT-Objekten unabhängig von der Hardware und Betriebssystemumgebung visualisiert, manipuliert, aktualisiert und protokolliert.

Diese Kombination von qualitativ hochwertiger Hardware mit einer bereits erfolgreich eingesetzten Basissoftware bot die Voraussetzung für eine kurzfristige Realisierbarkeit, hohe Funktionalität und Zuverlässigkeit. Als industrieller Partner bei der Realisierung des Gesamtkonzeptes wurde ein sächsisches mittelständisches Unternehmen (AIS, Gesellschaft für Automatisierungs- und Informationssysteme mbH) von Anfang an in die Planung und Aufgabendefinition einbezogen.

Der Leistungsumfang für die Automatisierungslösung gliederte sich in folgende Teilschritte und wurde im Rahmen des Projektes realisiert:

1. *Erarbeitung eines Systemkonzeptes* mit Definition der Anforderungen an das System. Das Konzept beinhaltete u.a. Festlegungen zu den automatisierungstechnischen Ressourcen der IBAD-Anlage wie Sensoren, Aktoren, Rezeptparameter, Prozeßstruktur, Regelkreise, Bedienebenen, Visualisierungsebenen usw.
2. *Projektierung und Bau der vollständigen Systemkonfiguration*, die aus folgenden Komponenten besteht:
 - SICOMP-Industrie-Microcomputer SMP (Serielles Interface; 80286) mit integrierter PC-AT-Plattform, einem Echtzeitrechner (Real Time; 80286) zur Steuerung und Prozeßdatenerfassung über analoge und binäre Ein- und Ausgänge, inklusive der entsprechenden Schnittstellenkarten wie z.B. A/D- und D/A-Wandlern; einem PC (80486) der auf dem Bildschirm die entsprechenden Dialoge (Bildoberflächen) zur Anlagenbedienung bereitstellt und damit die Verbindung zwischen Operator und den beiden vorgenannten Prozeßrechnern vermittelt., einem funktionell vollständigen PC-Anteil für die Ansteuerung einer Tastatur und eines VGA-Monitors
 - Pilz-Monitor-Panel mit Folientastatur und allen notwendigen Bedienelementen
 - 19“-Schaltschrank mit allen erforderlichen Stromversorgungen, Anschlußleitungen, Steckverbindern usw.
3. *Projektierung und Generierung der notwendigen Systemsoftware* aus dem Bestand des Automatisierungssystems VAC 386 und Entwicklung notwendiger zusätzlicher Treibersoftware für systemfremde Komponenten wie Meßgeräte.
4. *Entwurf, Implementierung, Generierung und Simulationstestung der anlagen-spezifischen Anwendersoftware*. Wesentliche Komplexe dieses Arbeitsschrittes waren die Entwicklung der Anwendersoftware zur Steuerung der Teilaggregate im Hand- und Automatik-Mode sowie deren Bedienung, Visualisierung, Parametrierung und Protokollierung:
 - Pumpstand
 - Ionenquelle
 - Elektronenstrahlverdampfer
 - Gassteuerung SM 4000
 - Prozeßmeßgerät SENTINEL III
5. *Schulung SICOMP-Industrie-Microcomputer AMS/SMP und ihre Anwendung mit dem Automatisierungssystem VAC 386*

Inbetriebnahme, Erprobung und Optimierung der Automatisierungslösung im Verbund mit der technologischen Ausrüstung der IBAD.

Die Abbildungen 2.12. bis 2.14. zeigen Beispiele der entwickelten grafischen Benutzeroberfläche.

Substrathalter + Meßtechnik

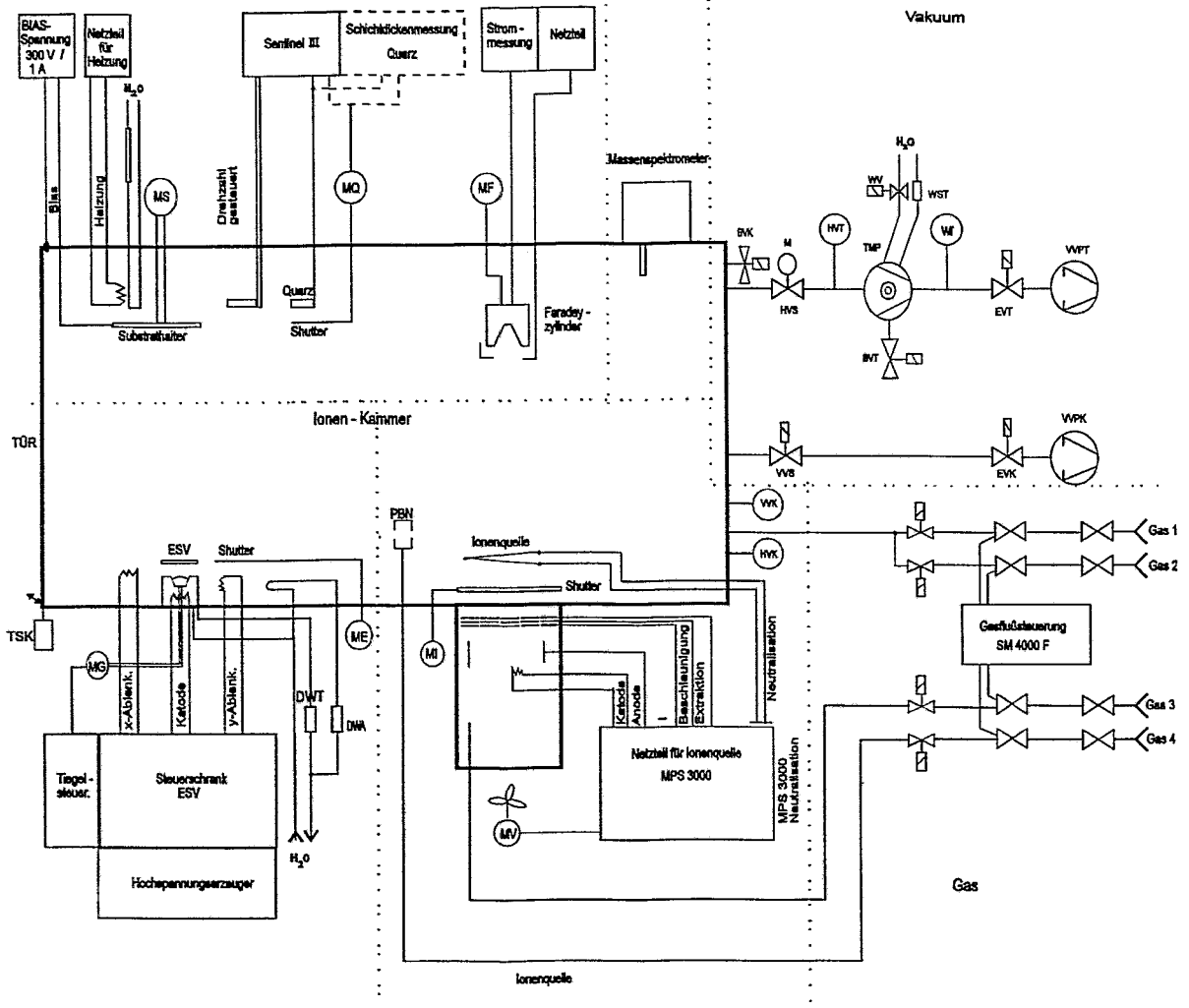


Abb. 2.10.: Anlagenstruktur IBAF-Anlage

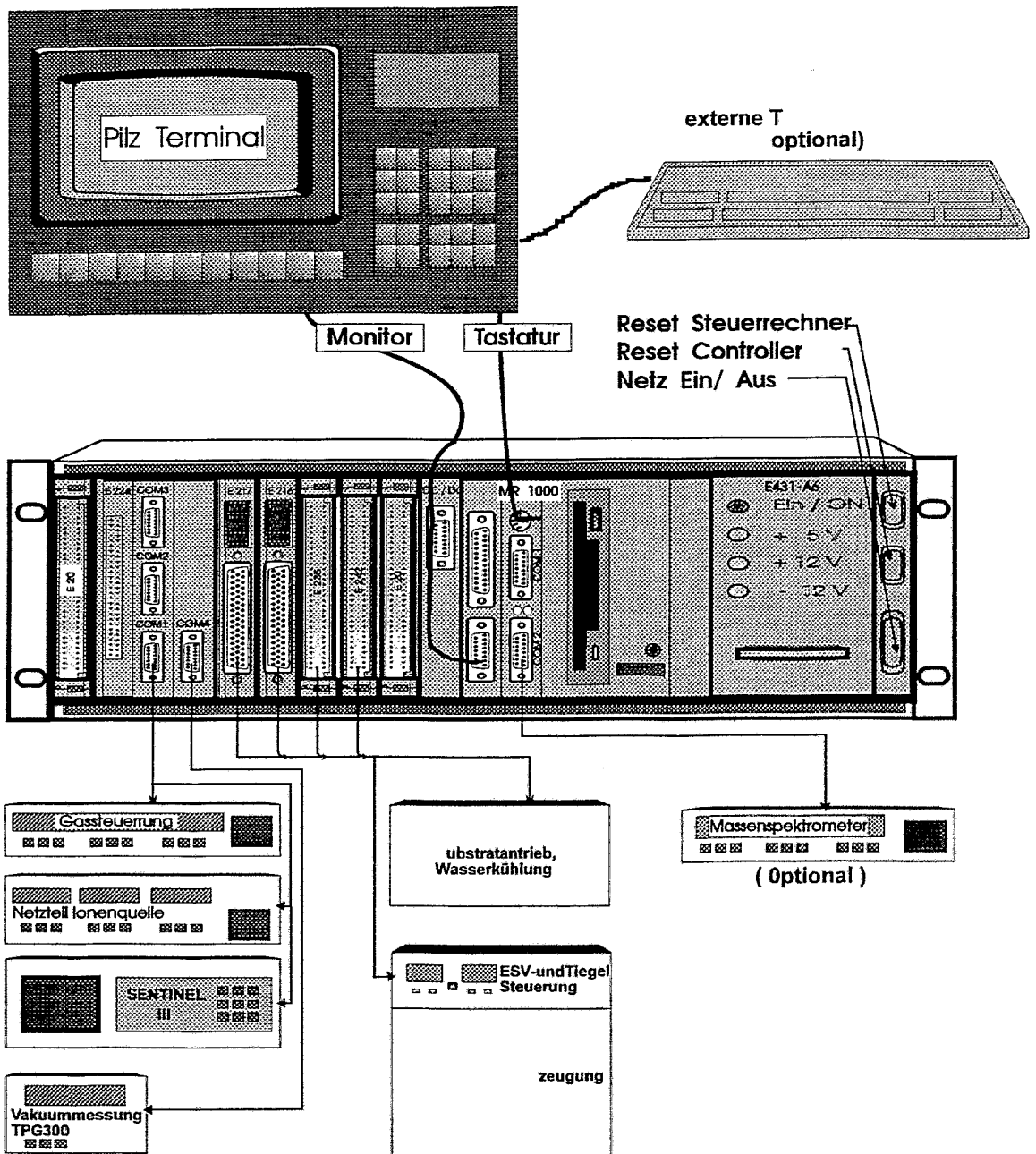


Abb.2.11.: Hardwarestruktur der Automatisierung der IBAD-Anlage

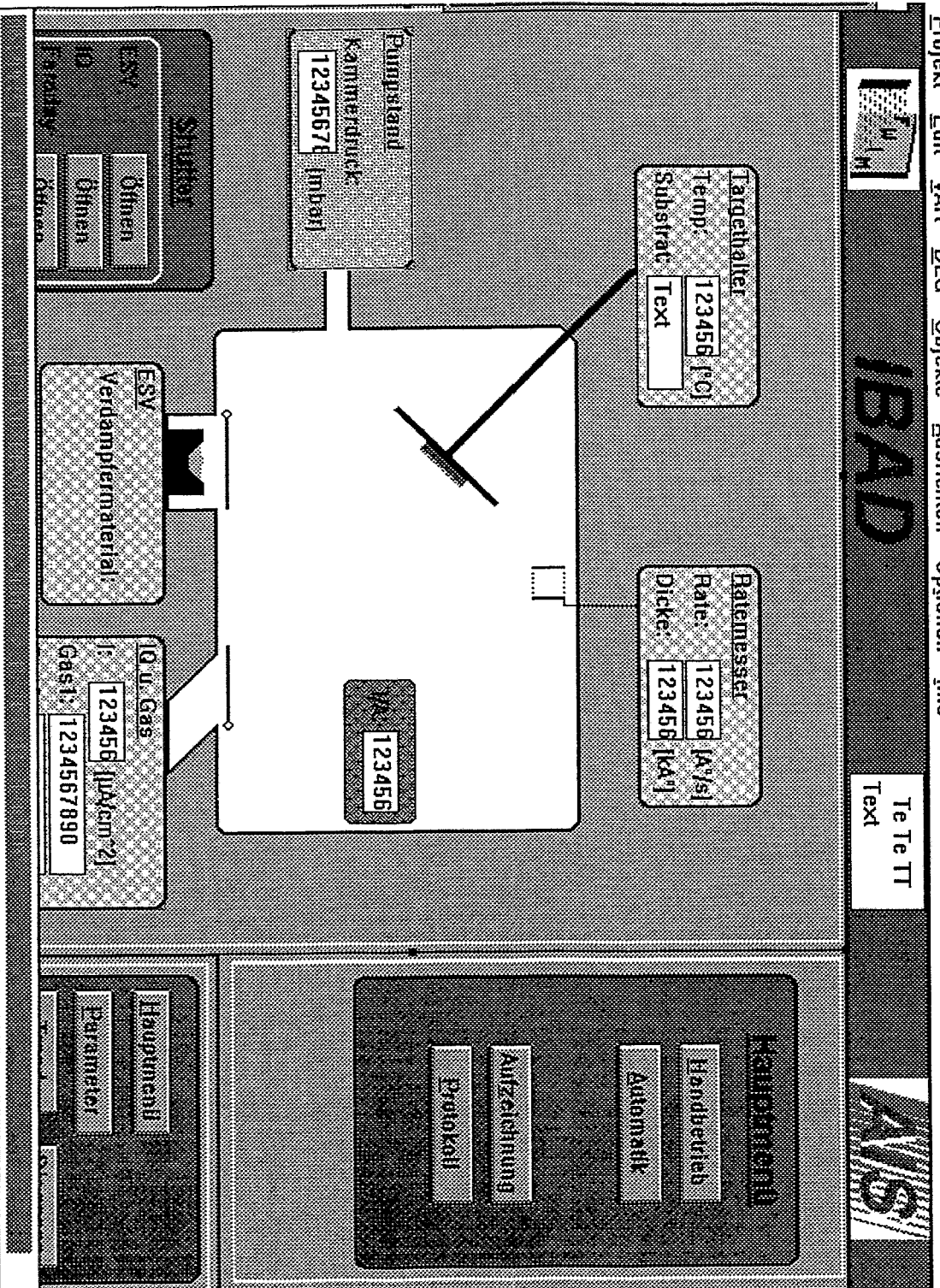


Abb. 2.12.: Übersichtsmenü IBAD

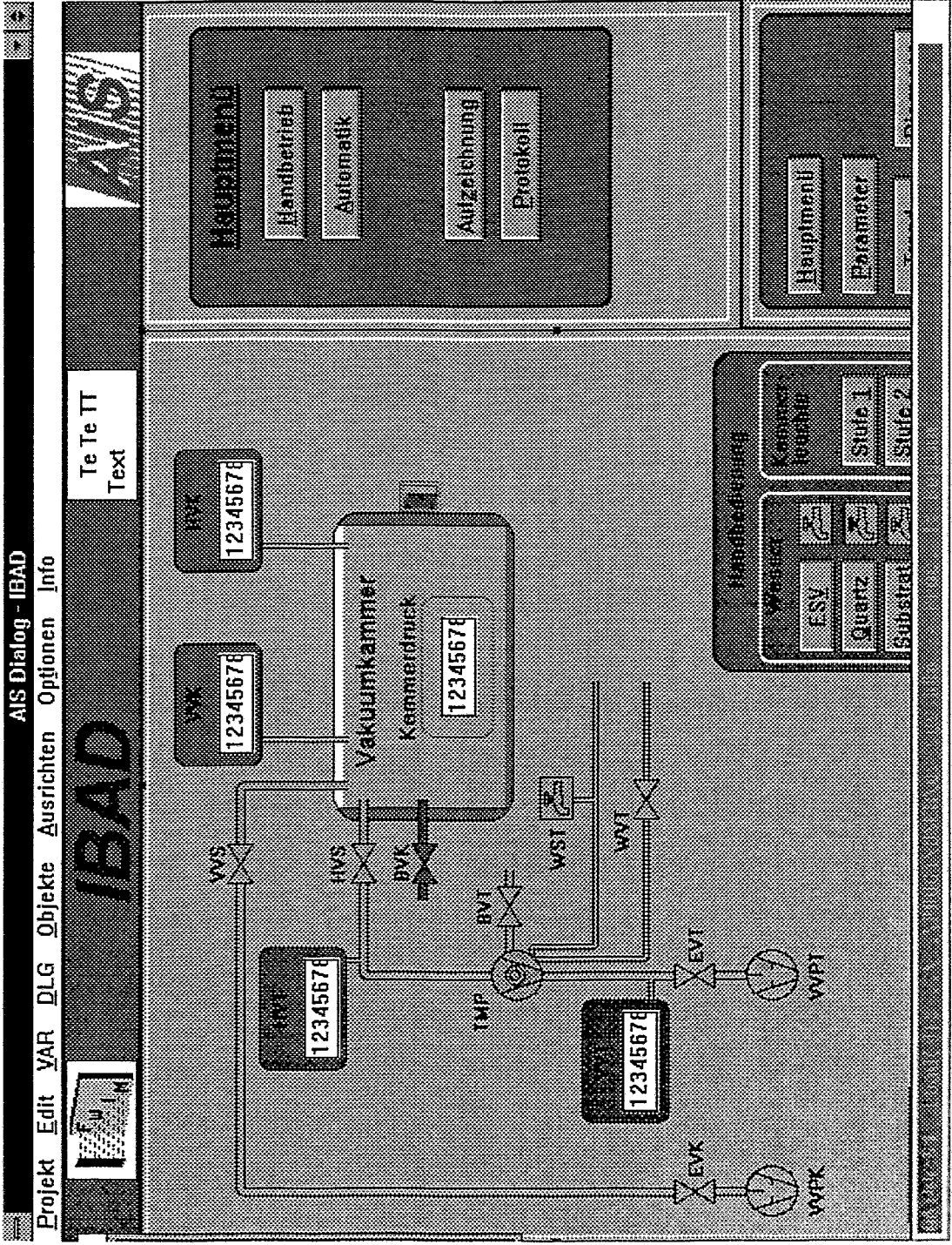


Abb. 2.13.: Menü Vakuumsteuerung

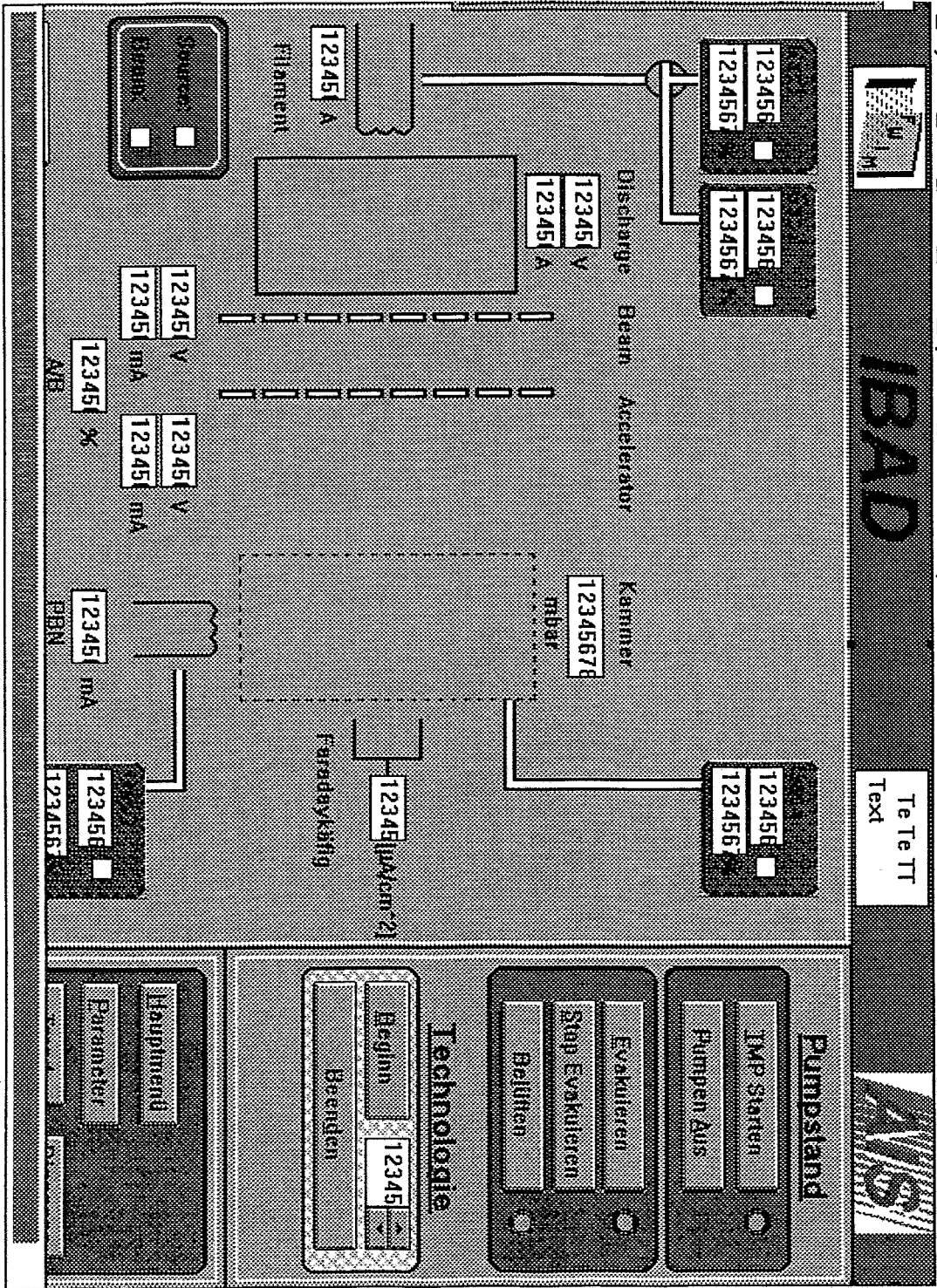


Abb. 2.14. Menu Ionenquelle

3. Schichtherstellung

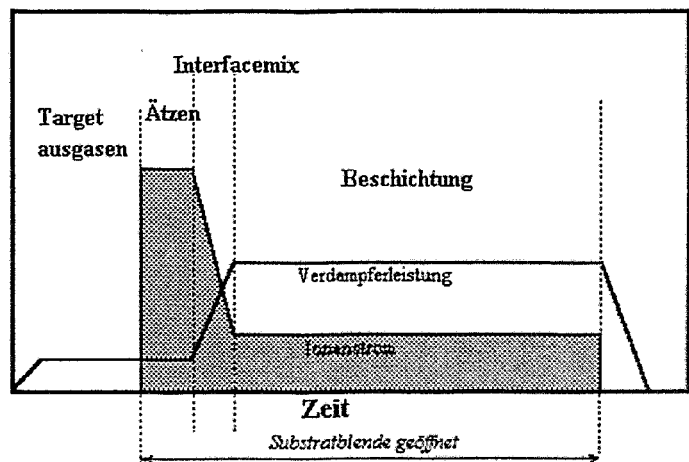
Sowohl zur Optimierung der Schichthaftung und -herstellung als auch als Ausgangsmaterial für die geplanten Implantationsexperimente (vgl. Abschnitt 5) wurden entsprechend des Projektantrages dünne Kohlenstoffschichten mit Hilfe der in Abschnitt 2 beschriebenen IAE-Technologie hergestellt. Hierbei wurden aufbauend auf bereits bekannten Ergebnissen [17, 18] die in Tab. III-1 zusammengefaßten Parameterfelder genutzt.

Tab. III-1: Zusammenstellung der bei der C-Schichtherstellung mittels IAE variierten Parameter

Parameter	Variation
Ionenenergie (eV)	100 ... 600
Ionen/Neutralteilchen	ca. 0,06 ... 2,0
Abscheiderate (Å/s)	0,3 ... 3,0
Ionenspezies	Neon, Argon
Ioneneinfallswinkel (°)	0
Substratmaterial	Silizium (100) poliert
Substrattemperatur (°C)	<100
Ladungskompensation	Nein
Anordnung zur Ionengeneration	A und B

Die Prozeßführung, vor allem in der Startphase zwischen der in-situ Substratreinigung durch Ionenbeschuß und dem Übergang zur eigentlichen Beschichtung (Interfaceausbildung), wurde in dem Sinne optimiert, daß haftfeste Schichten bei den in Tab. III-1 angegebenen Bedingungen bis zu Dicken von ca. 1000 nm herstellbar sind. Dickere Schichten wurden nicht untersucht. Ein typischer Prozeßführungsverlauf ist in Abb. 3.1. dargestellt.

Abb. 3.1: Schematische Darstellung einer typischen IAE-Prozeßführung [19].



4. Charakterisierung des Ausgangsmaterials

4.1. Schichtdicke

Die Schichtdicke wurde sowohl in-situ mittels eines Quarzmonitors durch Auswertung der Frequenzänderung bestimmt (d_{sin}) als auch nachträglich mit Hilfe eines Profilometers (Talystep bzw. Dektak) durch Ausmessen einer Schichtstufe (d_s) ermittelt. Es wurden Kohlenstoffschichten mit Dicken (d_s) von ca. 50 bis 1000 nm hergestellt. Die in-situ ermittelten Schichtdicken stimmen unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der Aufdampfrate (cos-Abhängigkeit) sowie der fehlenden Ionenbeschußkomponente (kein Zerstäubungseffekt) relativ gut mit den nach der Beschichtung ex-situ bestimmten Werten überein. Somit ist über den Quarzmonitor eine gute Kontrollierbarkeit der Schichtdickenzunahme während des Prozesses möglich. Aus der Schichtdicke (d_s) und der Beschichtungszeit kann die Abscheiderate R bestimmt werden. Diese wiederum geht als ein Parameter in das Ionen/Neutralteilchen-Verhältnisses ein.

4.2. Wasserstoffgehalt

Die Bestimmung des absoluten Wasserstoffgehaltes ausgewählter Schichten erfolgte durch Beschuß der Proben mit ^{15}N -Ionen einer Energie von 6,500 MeV. Die Intensität der bei der Kernreaktion $^{15}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + \gamma$ frei werdenden γ -Strahlung ist ein Maß für den Wasserstoffgehalt. Bei einer angenommenen Kohlenstoffschichtdichte von $2,0 \text{ g/cm}^3$ entspricht die verwendete Ionenenergie einer Analysetiefe von ca. 50 nm. Tab. IV-1 zeigt den Einfluß der Abscheiderate auf den Wasserstoffgehalt der hergestellten Schichten. Bei niedrigen Raten ist der Wasserstoffgehalt infolge der intensiveren Kontamination aus dem Restgas mehr als doppelt so hoch wie bei etwa um eine Größenordnung höheren Raten. Mögliche Ursachen für den Wasserstoffgehalt im Restgas, der auch massenspektroskopisch detektiert wurde, können thermisch gebildete Spaltprodukte des Öles der verwendeten Diffusionspumpe (nur Chemtizer Anlage), nicht 100%-ig vermeidbare Lecks in der Hochvakuumapparatur sowie Wandbelegungen sein. Die gemessenen Werte von 2 bis 5 at. % in den Kohlenstoffschichten können als relativ niedrig im Vergleich zu anderen Verfahren angesehen werden. Eine Variation des I/N-Verhältnisses bei vergleichbaren Raten beeinflusst den Wasserstoffanteil in den Schichten nicht nachweisbar. Die Abnahme des Wasserstoffgehaltes mit steigender Rate (3→20 nm/min) bei fallendem I/N (2,2→0,1) sollte somit bevorzugt ein Rateneffekt sein.

Tab. IV-1: Wasserstoffanteil in den IAE-Kohlenstoffschichten bei Variation der Abscheiderate und des Ionen/Neutralteilchenverhältnisses.

Abscheiderate(nm/min)	Ionen/Neutralteilchen-Verhältnis	Wasserstoffgehalt(at. %)
2	3,7	4,6
2,8	2,6	4,3
3,3	2,2	4,6
20	0,1	1,8

4.3. Schichthaftung

Ausgewählte Proben wurden bezüglich Ihres Haftvermögens auf dem Substrat mit einem Scratch-Tester (Shimadzu SST-101 scanning scratch tester) untersucht. Die Proben wurden Lasten bis 1000 mN, einer Scangeschwindigkeit von 5 $\mu\text{m/s}$ mit einer Scanamplitude von 20 μm sowie einer senkrecht dazu wirkenden Ritzgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{m/s}$ ausgesetzt. Die registrierte kritische Last, bei der eine Schichtdelamination einsetzt, wird als Maß für das Haftvermögen angesehen. Hierbei weisen große kritische Lasten auf eine starke Adhesion zwischen Substrat und Schicht hin. Tab. IV-2 zeigt die kritische Last in Abhängigkeit von der Abscheiderate und dem Ionen/Neutralteilchen-Verhältnis.

Tab. IV-2: Ergebnisse des Ritztestes an 200 eV-Ne-IAE Kohlenstoffproben in Abhängigkeit von der Abscheiderate sowie des Ionen/Neutralteilchen-Verhältnisses.

Abscheiderate(nm/min)	Ionen/Neutralteilchen-Verhältnis	Kritische Last (mN)
2	3,7	440
2,8	2,6	410
3,3	2,2	400
3,3	1,1	400
20	0,1	100

Ein deutlicher Unterschied im Haftverhalten ist zwischen Schichten, die mit niedriger und hoher Rate hergestellt wurden, erkennbar. Hohe Raten und somit niedrige I/N-Werte bewirken kleine kritische Lasten, die auf ein vermindertes Haftvermögen hinweisen. Im Gegensatz dazu führen niedrige Raten bzw. hohe I/N-Verhältnisse zu einer wesentlich besseren Haftung. Mit zunehmendem I/N-Verhältnis (ab ca. 2) ist eine weitere geringfügige Haftverbesserung ersichtlich. Unter Beachtung, daß alle Schichten nach dem gleichen Prozeßablauf (vgl. Abb. 3.1) hergestellt wurden, sollte der unterschiedliche Ionenbeschuß in Verbindung mit den verschiedenen Aufwachsengeschwindigkeiten die Ausbildung einer Mischschicht (Haftvermittler) am Substrat-Schicht-Interface bewirken und beeinflussen. Dieses ioneninduzierte atomare Mischen [20] infolge des Transfers der kinetischen Energie der Ionen durch elastische Streuprozesse wird (i) sowohl durch die Anzahl der im möglichen Volumen eindringenden Neon-Ionen (ii) als auch durch die Geschwindigkeit des Wachstums der Kohlenstoffschicht, deren Dicke als Dämpfungsfaktor für das Eindringen in die Siliziummatrix angesehen werden kann, bestimmt.

4.4. Schichtstruktur

Zur Strukturuntersuchung wurde einerseits die Ramanspektroskopie (Raman) [21] und andererseits die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genutzt.

4.4.1. Ramanspektroskopie

Die Ramanexperimente erfolgten bei den Laserwellenlängen $\lambda_1=1064$ nm (FT-NIR-Ramanspektrometer, Bruker RFS 100) und $\lambda_2=647,1$ nm sowie $\lambda_3=514,4$ nm (dispersives Ramanspektrometer Dilor XY800). Die Ramanstreuung erlaubt bei wohldefinierter Wahl der Laserleistung eine weitestgehend zerstörungsfreie Analyse der Proben.

Die Messungen an den C-Schichten mit dem FT-NIR-Gerät (Makroversion) ergaben aufgrund der verwendeten Anregungswellenlänge und somit eines entsprechenden Eindringvermögens der Lichtquanten in die Probe bis zum Siliziumträger Probleme bei der Detektion dünner Schichten. Weiterhin wirkte sich der intensive Lumineszenzuntergrund zwischen 0 und 2000 cm^{-1} im Vergleich zu den weniger intensiven Kohlenstoffbanden zwischen 1000 und 2000 cm^{-1} negativ auf die Sensitivität dieser Anordnung aus. Von Schichten mit Dicken größer als ca. 300 nm konnten verwertbare Spektren erhalten werden, da hier die Anregungsstrahlung mehr in der Kohlenstoffschicht absorbiert wird. Da ein Großteil der Schichten auch Dicken unter 300 nm aufwies, wurde aus Vergleichbarkeitsgründen nach den Voruntersuchungen von der weiteren Arbeit mit dem FT-NIR-Spektrometer abgesehen.

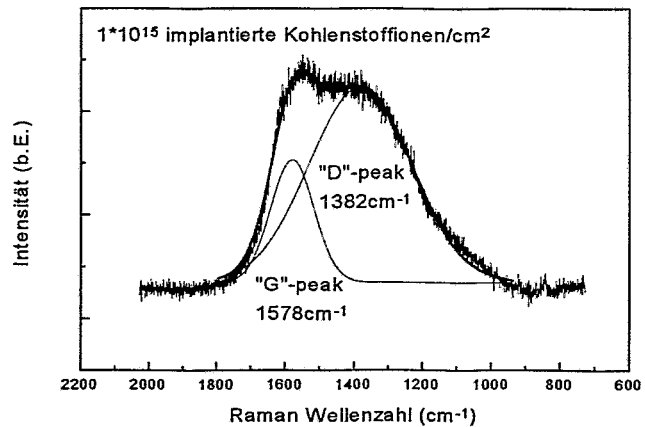
Bei der Messung mit dem roten Laser ($\lambda_2 = 647,1\text{ nm}$) wurde ein meßtechnisches Problem sichtbar. Durch den Gittermonochromator ist ein spektraler Bereich vorgegeben, der vom Detektor erfaßt werden kann. Dieser Bereich ist bei einer Anregung im Roten relativ schmal (ca. 250 cm^{-1}). Die somit erforderliche Messung mehrerer Wellenzahlabschnitte ("Fenster") führt zu Intensitätsunterschieden bei gleichen Wellenzahlen benachbarter "Fenster". Die dadurch entstehenden Diskontinuitäten in der Spektrenform erschweren und verfälschen die weitere Auswertung. Durch Anpassung der Meßdaten in der Nähe benachbarter Wellenzahlabschnitte kann eine Korrektur der Linienform erreicht werden, die jedoch stark subjektiv beeinflusst ist.

Bei Anregung mit dem grünen Laser ($\lambda_3 = 514,5\text{ nm}$) treten die oben genannten Intensitätsunterschiede an den Rändern der einzelnen spektralen Fenster jedoch nicht so gravierend auf. Somit wurden die vorhandenen Kohlenstoffproben routinemäßig mit dem Dilorgerät (Mikroversion) bei einer Anregungswellenlänge von $514,5\text{ nm}$, einer Laserleistung am Geräteeingang von $15\text{...}40\text{ mW}$ und einer Integrationszeit von 50 bzw. 100 s untersucht. Die oben angeführten Laserleistungen führten zu keiner durch thermische Effekte bedingten Veränderung der Schichten und sicherten noch eine ausreichende Signalintensität bei einer vertretbaren Meßzeit von 5 bis 10 min pro Spektrum. Messungen der Schichten an verschiedenen Probenstellen ergaben weitestgehend vergleichbare Spektren, die auf homogene Proben hindeuten. Um Einflüsse der Herstellungsparameter auf die Schichten auch quantitativ untersuchen zu können, wurden die gemessenen Spektren durch Fits mit charakteristischen Kurven angepaßt.

Die Ramansignale der Kohlenstoffmodifikationen werden durch inelastische Wechselwirkungen der Photonen des Anregungslasers mit dem Schichtgitter hervorgerufen. Das Diamantspektrum, welches aus einer einzelnen sehr schmalen Bande (FWHM: $2\text{...}20\text{ cm}^{-1}$) bei 1332 cm^{-1} besteht, ist leicht von denen der anderen Kohlenstoffmodifikationen zu unterscheiden. Der Peak im Spektrum von Graphit bei 1580 cm^{-1} , der sogenannte G-Peak, ist auf die ramanaktive in-plane Schwingungsmode E_{2g2} für ein infinites oder finites hexagonales Kohlenstoffnetzwerk zurückzuführen [22]. Falls sich die Ordnung im graphitischen Material verringert, ist die $k = 0$ - Auswahlregel für Ramanstreuung in Kristallen nicht länger gültig. Somit entsteht ein zweiter Peak bei ca. 1350 cm^{-1} infolge der vorhandenen Unordnung, der sogenannte D-Peak („Disorder“-Peak). Dieser Peak ist auf Phononen in Kristalliten endlicher Größe zurückzuführen [23]. Mit einem höheren Grad der Kristallunordnung verbreitern sich auch die charakteristischen Banden durch Deformation der Bindungswinkel und Veränderungen der Bindungslängen im Kohlenstoffgerüst. Das Ramanspektrum von amorphen (und wasserstoffhaltigen amorphen) Kohlenstoffmodifikationen besteht im allgemeinen aus zwei breiten überlappenden Kurven zwischen 1200 und 1650 cm^{-1} [24]. Zur quantitativen Auswertung der Ramanspektren wurde das Rohspektrum durch ein "D" und ein "G"-Peak angepaßt (Abb. 4.1). Aus der resultierenden Lage

der Peaks, deren Intensität und Halbwertsbreite sowie dem Flächenintensitätsverhältnis von D- zu G-Peak (I_D/I_G) können bei Korrelation mit den Herstellungsparametern Trends in der Änderung der Schichtstruktur abgeleitet werden.

Abb. 4.1.: Anpassung eines typischen Meßspektrums einer IAE-Kohlenstoffschicht mit einem "D"- und "G"-Peak.



Nicht alle Originalspektren konnten unter Verwendung eines D- und G-Peaks zufriedenstellend angepaßt werden. Im Bereich um 1150 cm^{-1} und um 1450 cm^{-1} weichen die originale und die angefitete Kurve manchmal deutlich voneinander ab. So wurden in diesen Fällen entsprechend eines Vorschlages von Bachmann/Wiechert [25] zusätzlich in die Anpassung zwei Kurven mit Peaklagen um 1150 cm^{-1} bzw. um 1470 cm^{-1} aufgenommen. Hierbei deutet der Peak bei 1150 cm^{-1} auf nanokristallinen Diamant (ND) hin. Nach Yarbrough/Roy [26] könnte ein tetraedrisch gebundener Diamantprecursor (DP) für das Erscheinen des Peaks bei 1470 cm^{-1} die Erklärung sein. Mit diesen beiden zusätzlichen Peaks konnten die meisten Spektren gut angepaßt werden. Eine Vielzahl von Ramanspektren sowohl von den Ar- als auch von den Ne-IAE Proben wurden mit den vier oben erwähnten Peaks angepaßt. Proben, bei niedrigen I/N-Werten ($<1,0$) hergestellt, lassen sich gut durch den "G"-, "D"- und "DP"-Peak anfiten. Hier konnte kein "ND"-Peak gefunden werden. Bei höheren I/N-Verhältnissen abgeschiedene Schichten zeigen auch "ND"-Peaks unterschiedlicher Intensität und Peaklage. Generell weisen diese Proben bezüglich der Ramanspektroskopie die in Tab. IV-3. zusammengefaßten Charakteristika auf. Die Halbwertsbreiten des G-Peaks nehmen mit steigender Wellenzahlen ab. Dies deutet auf eine zunehmende Ordnung im Material hin. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß auch bei den rein gedampften Referenzproben und im Ausgangsmaterial (polykristalliner Graphit) das Meßspektrum im Bereich niedriger Wellenzahlen ($1100 \dots 1200\text{ cm}^{-1}$) durch einen "ND"-Peak angepaßt werden kann. Dies ist auf den ersten Blick physikalisch nicht erklärbar. Jedoch sind diese Peaks von geringer Intensität (teilweise im Bereich des Anpaßfehlers) und liegen alle auffallend bei niedrigen Wellenzahlen um 1110 cm^{-1} . Demgegenüber liegt der ND-Peak bei den IAE-Proben, soweit vorhanden, fast ausschließlich bei höheren Wellenzahlen um 1180 cm^{-1} mit bis zu 26% der Gesamtkurvenintensität. Interessant erscheint auch die Tatsache, daß bei den Ne-IAE-Proben zum Ionenstrahlzentrum hin (zunehmendes I/N bei Chemnitzer Anlage) mit steigender ND-Peakintensität auch eine Verschiebung der Peaklage zu höheren Wellenzahlen stattfindet. Die physikalische Ursache dieser Peaks zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} wirft auch in der internationalen Literatur noch viele Fragen auf [27]. Generell sollte bei der Diskussion der vorhandenen Ramanergebniss noch darauf geachtet werden, daß unterschiedliche Anregungswellenlängen sowohl zu Verschiebungen in der G-Peaklage als auch zu Änderungen der D-Peakintensität führen [28]. Mit zunehmender Anregungswellenlänge tritt eine merkliche Verschiebung der G-Peaklage

zu niedrigeren Wellenzahlen auf. Einhergehend mit diesem experimentellen Befund nimmt die Intensität des D-Peaks bezüglich der des G-Peaks zu.

Tab. IV-3: Zusammenstellung wesentlicher Ramandaten bei Anpassung mit 4 Peaks

Proben	G-Peak		D-Peak		DP-Peak		ND-Peak	
	Lage (cm^{-1})	Intensität (%)	Lage (cm^{-1})	Intensität (%)	Lage (cm^{-1})	Intensität (%)	Lage (cm^{-1})	Intensität (%)
Ar- und Ne-IAE, I/N-hoch	1560	29 - 42	1295	29 - 57	1421	12 - 23	1120	1 - 26
	-		-		-		-	
Ne-IAE, I/N-klein	1575	19 - 25	1361	60 - 79	1473	2 - 15	1219	0
	-		-		-		-	
nur gedampft Referenz	1582	17 - 23	1315	61 - 69	1452	3 - 13	-	2 - 11
	-		-		-		-	
Graphit-target	1590	52	1354	39	1503	5	1104	2
	1581		1349		1478		1118	
	1583		1384		1481		1115	

4.4.2. Transmissionselektronenmikroskopie

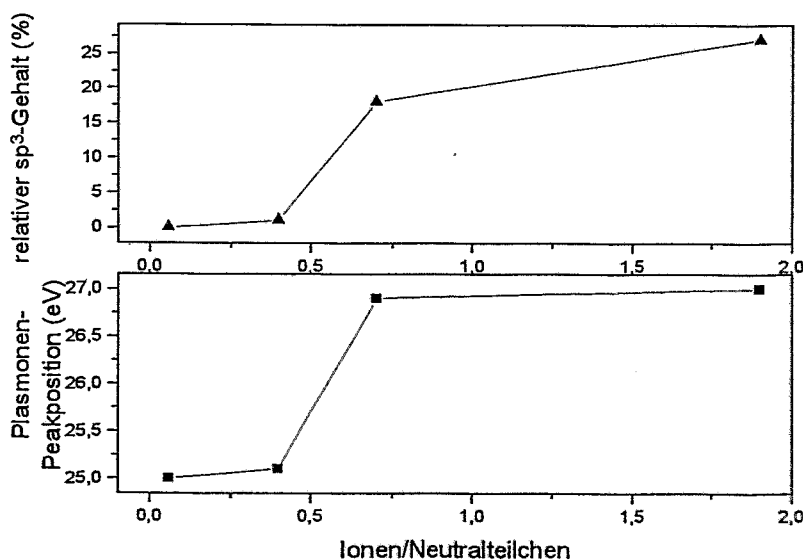
Mit Hilfe der Elektronenenergie-Verlustspektroskopie in Transmission (TEELS), einem speziellen Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Strukturaufklärung, wurde die Struktur sowohl von IAE-Proben als auch von C-ionenimplantierten Proben (vgl. Abschnitt 7) studiert.

Die EELS-Spektren liefern Informationen über die elektronische Struktur des zu untersuchenden Materials. Die elektronische Zustandsdichte (DOS) von amorphem Kohlenstoff weist infolge des Mangels an Fernordnung und der Integration der Energieverluste über Stellen mit unterschiedlichen Umgebungen wenige Merkmale auf. Nur zwei typische Peaks erscheinen im niederenergetischen Verlustbereich zwischen 1 und 50 eV. Der erste Peak liegt bei 4 bis 7 eV und beruht auf Interbandübergängen der π -Elektronen in angeregte Zustände (π^*). Der zweite Peak liegt, abhängig vom Material, im Bereich zwischen 20 und 33 eV und wird durch die Anregung freier Elektronen zu kollektiven Schwingungen (Plasmonen) hervorgerufen. Trotz der Modifizierung der DRUDE-Verlustfunktion [29] durch σ - σ^* Interbandübergänge bei etwa 12 bis 16 eV liefert das freie Elektronen-Plasmonen-Modell eine brauchbare Beschreibung dieses Verlustpeaks, der die totale Valenzelektronendichte repräsentiert [30]. Die Feinstruktur der Kohlenstoff C1s Energieverlustkante (K-Kante) im höherenergetischen Verlustbereich (275 ... 310 eV) wird hauptsächlich durch die Zustandsdichte im Leitungsband (CDOS) bestimmt [31]. Da die angeregten π -Zustände (π^*) bei Energien einige eV unterhalb von denen der angeregten σ -Zustände (σ^*) zu finden sind, ist es möglich, separat über die beiden Bereiche zu integrieren. Somit kann das Verhältnis der dreifach zu den vierfach koordinierten Kohlenstoffatomen (sp^2/sp^3) abgeschätzt werden [32].

Die EELS-Ergebnisse von Ne-IAE-Kohlenstoffproben, die durch Variation der Ionenenergie sowie des Ionen/Neutralteilchenverhältnisses hergestellt wurden, sind in Tab. IV-4 zusammengestellt und in den Abbildungen 4.2. und 4.3. aufbereitet. Aus den C-K-Kantenspektren wurde der relative sp^3 -Anteil entsprechend der in [32] beschriebenen Prozedur abgeschätzt. Die Probe mit dem geringsten Anteil sp^3 -gebundener Kohlenstoffatome wurde mangels einer strukturell definierten amorphen Kohlenstoffreferenz ein sp^3 -Gehalt von 0% zugeordnet. Dies kann zu einem beträchtlichen systematischen Fehler führen. Die Proben sind so jedoch untereinander vergleichbar. Aus den Plasmonenspektren wurde unter Verwendung des DRUDE-Modells eines nahezu freien Elektronengases im Festkörper die Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$ angepaßt. Dieses Vorgehen liefert einen Wert für die Plasmonenenergie E_p (Lage des Hauptplasmons), der wesentlich exakter ist als die Lage des Maximums der Verlustfunktion oder gar des Maximums der Rohdaten.

Tab. IV-4: Einfluß der Ionenenergie bzw. des Ionen/Neutralteilchen-Verhältnisses von Ne-IAE-Kohlenstoffschichten auf die Strukturausbildung, untersucht mittels EELS

Proben-Nr.	Ionenenergie (eV)	Ionenstrom (mA)	Ionen/Neutralteilchen-Verhältnis	Fit Plasmonpeakposition (eV)	Relativer sp^3 -Gehalt (%)
1	200	0.8	0.06	25.0	0
2	200	4	0.4	25.1	1
3	200	8	0.7	26.9	18
4	200	20	1.9	27.0	27
5	100	20	2.1	27.6	32
6	300	20	1.1	27.0	28
7	600	20	1.9	26.5	22



Die mit niedrigen I/N-Werten hergestellten Schichten ($I/N < 0,5$ und Ionenenergie=200 eV) weisen Peaklagen des Hauptplasmons um 25 eV auf, wie sie für weniger dichte a-C- und a-C:H-Schichten typisch sind [33, 34]. Bei I/N zwischen 0,5 und 0,7 scheint ein Schwellwert bezüglich einer deutlichen Änderung der Schichtstruktur (Plasmonenlage, relativer sp^3 -Gehalt) zu liegen. Die Änderung des I/N-

Abb. 4.2. Plasmon-Peakposition und relativer sp^3 -Gehalt als Funktion der Ionen/Neutralteilchen-Verhältnisse bei der Schichtdeposition mit 200eV Ne^+

Verhältnisses unterhalb dieser Grenze bewirkt nur geringe Modifizierungen der Filme. Unterschiedliche hohe I/N-Werte führen zu relativ konstanten Plasmonenenergien um 27 eV. Dagegen ist mit Zunahme von I/N ein monotoner Anstieg des Anteils vierfachkoordinierter Kohlenstoffatome erkennbar. Einhergehend mit diesem Anstieg nimmt die Intensität des π - π^* -Übergangs bei 6 eV von Film 2 zu Film 4 ab [35]. Somit besteht bei steigendem I/N eine klare Korrelation zwischen der abnehmenden Anzahl von π -Zuständen (Plasmonenspektren) und der Zunahme des sp^3 -Gehalts (Kantenspektren). Die relativ konstante energetische Position des Hauptplasmons von Film 3 und 4 bei sichtbarem I/N-Effekt auf den sp^3 -Gehalt und die π - π^* -Übergangsintensität könnte auf unterschiedliche mittelreichweitige Ordnung im Kohlenstoffnetzwerk hindeuten. Eine Reduzierung der Ionenenergie von 200 auf 100 eV bei vergleichbar hohem I/N (ca. 2,0) bewirkt einen weiteren Anstieg des sp^3 -Gehalts.

Verschiedenen Ansätze zum Verständnis der Wachstumsmechanismen, welche sp^3 -Bindungen in amorphen Kohlenstoffschichten verursachen, existieren. Spencer und Mitarbeiter [36] machen ein bevorzugtes Abstäuben von sp^2 -gebundenen Kohlenstoffatomen für die Bildung von sp^3 -Kohlenstoff verantwortlich. Lifshitz und Mitarbeiter [37] beschrieben als erste den sogenannten Subplantationsmechanismus. Hierbei verursacht eine bevorzugte, ioneninduzierte Verschiebung von sp^2 -gebundenen C-Atomen eine Anreicherung von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff unter der Oberfläche. Unterschiedliche Grenzwertenergien zur Verschiebung von Gitteratomen in Graphit (25 eV) [38] und Diamant (80 eV) bildeten die Grundlage ihrer Überlegungen. Bei all diesen Betrachtungen wurde versucht, die Wirkung energiereicher, schichtbildender Ionen zu verstehen. In dieser Arbeit ist die Situation jedoch eine etwas andere. Es soll der Einfluß energiereicher, nichtschichtbildender Ionen auf das Wachstum schichtbildender, thermischer Kohlenstoffteilchen betrachtet werden.

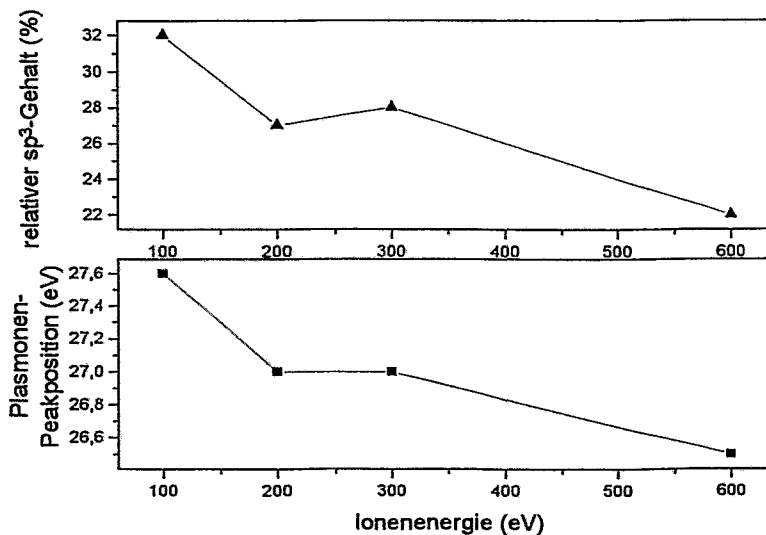


Abb. 4.3.: Plasmon- Peakposition und relativer sp^3 -Gehalt als Funktion der Neonionenenergie bei der Abscheidung mit hohem I/N

Niedrigere Energien (200 eV \rightarrow 100 eV) verursachen eine geringere Eindringtiefe der Neonionen in die wachsende Kohlenstoffschicht (10 Å \rightarrow 7 Å). Gleichzeitig nimmt dabei die Defektdichte (Verschiebung von Gitteratomen, Bildung von Leerstellen und Zwischengitterplätze, etc.) in der entstehenden Kollisionskaskade ab [39]. Somit verringert sich auch die effektive Anzahl

Außerdem weisen weitere Daten der Schwellwertenergie für die Verschiebung von Atomen in Graphit (25-42 eV, abhängig von der kristallographischen Ordnung) [43] und direkte Messungen für Diamant (37-47 eV, abhängig von der kristallographischen Ordnung) [44, 45] auf die Hinfalligkeit des Modells der bevorzugten Verschiebung hin. Mit abnehmenden Ionenenergien fällt auch die Zerstäubungsrate von 0,143 Atome/Ion (200 eV) auf 0,025 Atome/Ion (100 eV, berechnet mit TRIM-TC [46] senkrechter Ne-Ionenbeschuß auf a-C (Dichte: 2,5 g/cm³)). Die Zunahme des sp³-Anteils mit fallender Ionenenergie ist unter Berücksichtigung des Zerstäubungsverhaltens mit dem Modell des bevorzugten Abstäubens ebenfalls nicht erklärbar. Unter Beachtung des abrupten Übergangs von Schichten (vgl. Tab. IV-4) mit niedrigem relativem sp³-Anteil (ca. 0 %) zu solchen mit erhöhtem Anteil (≥18 %) bei I/N-Werten um 0,5 sollten Betrachtungen zu den deponierten Energiedichten und möglichen dadurch ausgelösten Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen zur Klärung des Verständnisses beitragen [35]. Die durch die Ionen bereitgestellte Energie sowie die eindringenden Teilchen rufen eine Aktivierung von Wachstumsprozessen sowohl an der Schichtoberfläche als auch in den ersten Atomlagen darunter (Surface activated subplantation) hervor. Hierbei kann es in Abhängigkeit vom I/N-Verhältnis zur lokalen Vergrößerung der inneren Spannungen kommen, die eine Materialverdichtung herbeiführen.

Zunehmende Ionenenergien (hohes I/N) bewirken fallende sp³-Anteile bei gleichzeitiger Verschiebung der Peaklage des Hauptplasmons zu niedrigeren Energien. Wachsende Ionenenergien (→ 600 eV) verursachen größere Eindringtiefen (→ 19 Å) und eine Verlagerung der Kollisionskaskadeneffekte tiefer unter die aktuelle Wachstumsoberfläche. Somit kondensieren an der Oberfläche vorwiegend thermische Kohlenstoffteilchen ohne wesentliche Ionenanregung. Die Bildung von sp²-Kohlenstoff, wie beim reinen Verdampfen, dominiert [47]. Durch das fortschreitende Wachstum wandern diese sp²-Regionen in die Tiefe und wechselwirken mit den eindringenden Ionen. Die bereits gebildeten Bindungen mit Energien von wenigen eV können somit durch die transferierte Ionenenergie aufgebrochen und umgeordnet werden. Diese Prozesse laufen in Verbindung mit einer verstärkten Defektbildung in der Kollisionskaskade ab. Infolge des Auftretens von Primärteilchen und Recoils mit ähnlichen Energien wie bei der Niederenergie-IAE (100 eV), nur in größeren Tiefen, ist die Bildung sp³-reicher Schichtregionen wahrscheinlich. Gleichzeitig führt der Ionenbeschuß zur Graphitisierung und beginnenden Ordnungseffekten in der sp²-Matrix führen, wie sie bei der Ioneninduzierten Kristallisation beobachtet werden [48]. Einerseits bestätigen die experimentell Befunde (Tab. IV-4) eine Ioneninduzierte Anreicherung von vierfach koordiniertem Kohlenstoff, andererseits weist die Bildung geordneter Gebiete sp²-gebundenen Kohlenstoffs im nm-Bereich auf beginnende Kristallisationseffekte mit zunehmenden Ionenenergien hin [32].

4.5. Oberflächentopographie

Die Oberfläche eines beträchtlichen Teils der hergestellten Proben wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Die REM-Untersuchungen zeigen in fast allen Fällen relativ glatte Oberflächentopographien. Ausnahmen bilden jedoch dickere Schichten (200 ... 500 nm), die bei hohen I/N-Werten und Ionenenergien kleiner gleich 200 eV abgeschieden wurden (Abb. 4.4) [49]. Hier ist eine auffallende Oberflächenrauigkeit erkennbar. Die gefundenen und systematisierten Resultate weisen auf unterschiedliche Wachstumsmechanismen für Nieder- und Mittelenergie Ne-IAE-C-Schichten hin, wie sie bereits im Abschnitt 4.4 diskutiert wurden. Der Ne-Ionenbeschuss bei mittleren Energien (600 eV) verursacht Eindringtiefen der Teilchen um 20 Å. In diesem Falle sollten vor allem Bindungsumordnungen für die Strukturmodifikation verantwortlich sein. Andererseits werden bei IAE-Experimenten mit niedrigen Ionenenergien sowohl Oberflächenprozesse als auch Subplantationseffekte maßgeblich die Struktur- und Strukturmodifikation bestimmen. Bemerkenswert ist jedoch der ausgezeichnete Parameterbereich mit niedrigen Ionenenergien und hohen I/N-Werten.

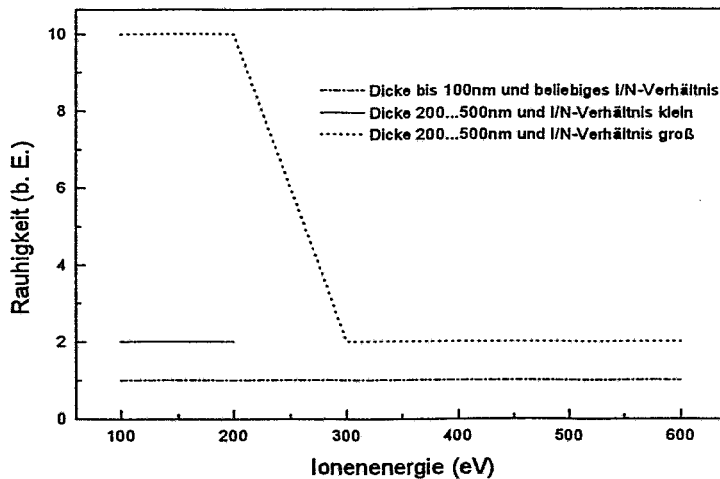


Abb. 4.4: Einfluß der Abscheidebedingungen auf die Oberflächenrauigkeit von Kohlenstoffschichten, die durch Ne-IAE hergestellt wurden.

4.6. Mikrohärtete

Die dynamische Vickers-Eindringmethode wurde zur Bestimmung brauchbarer Mikrohärtewerte für unsere einige 100 nm dicken Kohlenstoffschichten verwendet. Hierzu wurde im Forschungszentrum Rossendorf der dynamische Ultramikrohärtetester Shimadzu DUH-200 und durch den Chemnitzer Partner der Mikrohärtetester Fischerscope® H 100 im Lastbereich von 0,4 bis 40 mN genutzt. Die durch die beiden Geräte erhaltenen Härtewerte weisen vergleichbare Trends auf. Ein Vergleich von Absolutwerten ist, wie allgemein bekannt, nur begrenzt möglich.

Die bekannten Probleme der Härtemessung an dünnen Schichten und die Wirkung des Substrates auf die Härtemessung berücksichtigend wurden im FZR zunächst Schichtdicke und maximale Indenterlast aufeinander abgestimmt, so daß die maximale Indentertiefe in der Regel nicht größer

als 20% der Schichtdicke auf dem Substrat betrug. In Abbildung 4.5. sind die erreichten Eindringtiefen als Funktion der aufgetragenen Indenterlast gezeigt. Für 100nm dicke Filme

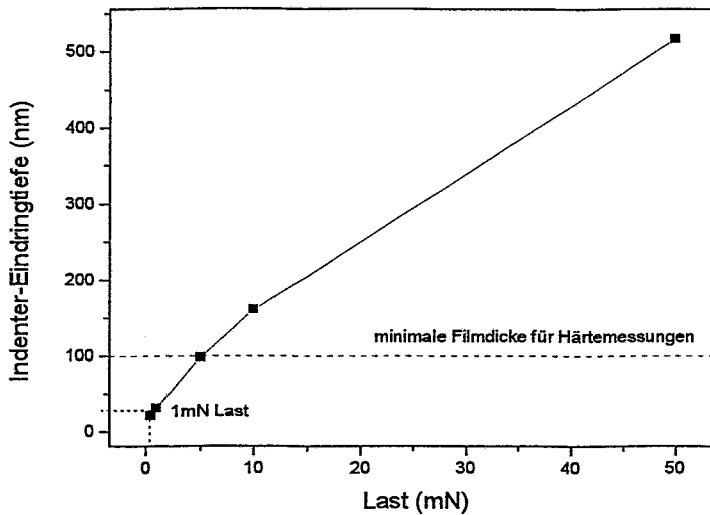


Abb.4.5.: Indentereindringtiefen bei der dynamischen Ultramikrohärtemessung als Funktion der aufgetragenen Last

bedeutete dies eine maximale Meßlast von 1mN. Höhere Lasten bewirken Eindringtiefen in der Größenordnung der Filmdicke und mehr, was sich im Resultat zunehmend als gemessene

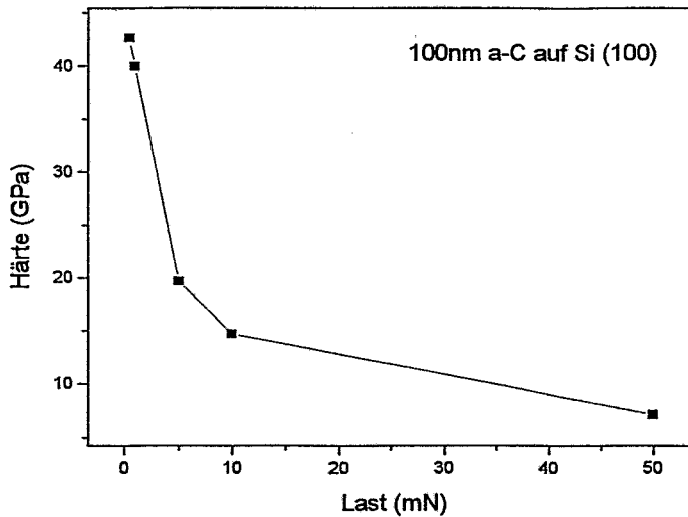


Abb.4.6.: Härtemessungen an einer dünnen a-C-Schicht auf Si(100) mit unterschiedlichen Indenterlasten

Substrathärte wider spiegelt. In Abbildung 4.6. ist am Beispiel einer sehr harten ca. 100nm dicken a-C-Schicht auf Si(100) die gemessene Härte als Funktion der verwendeten Meßlast dargestellt. Es wird deutlich, daß (i) die Indentereindringtiefe wesentlich kleiner als die Schichtdicke auf dem Substrat gewählt werden muß und daß (ii) für vergleichende Messungen die maximale Indenterlast bei der dynamischen Messung einheitlich sein muß.

Bei allen Untersuchungen im FZR wurden deshalb einheitliche maximale Indenterlasten von 1mN bei der dynamischen Mikrohärtemessung von amorphen Kohlenstoffschichten vorgegeben. Abb. 4.7 zeigt den Einfluß des I/N-Verhältnisses auf die Mikrohärte von 200 eV Ne-IAE Kohlenstoffschichten [32]. Mit steigendem Ionenanteil (I/N: 0,004 → 1,7) nimmt die Schichthärte

monoton zu. Die Härte des Silizium-Trägermaterials (13 GPa) wird bei I/N-Werten um 0,2 erreicht. Bereits die Wahl des Ionenanteils im Teilchenfluß zum Substrat ermöglicht eine breite Variation der Schichthärte von relativ weich (ca. 4 GPa) bis hart (ca. 27 GPa). Die ausgewählten Proben (für die weitere Ionenstrahlmodifizierung mit höherenergetischen Ionen) mit I/N-Werten um 1 (Härte um 15 GPa - gemessen im FZR) lassen sich gut in den Parameterverlauf (gemessen durch den Chemnitzer Partner) von Abb. 4.7 einordnen. Die Variation der Ionenenergie zwischen 200 und 600 eV ergab keine klare Wirkung auf die Schichthärte. Die in Abschnitt 4.4 diskutierten ioneninduzierten Strukturänderungen sollten auch für die Schichthärte als kollektive Reaktion des Kohlenstoffnetzwerkes auf das Eindringen eines Körpers verantwortlich sein.

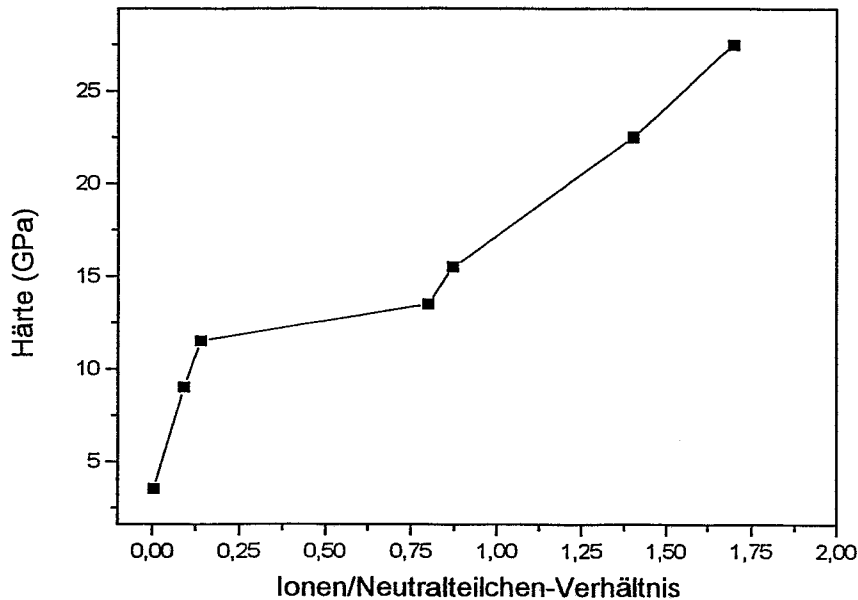


Abb. 4.7: Einfluß des Ionen/Neutral-Verhältnisses auf die Mikrohärtigkeit von Kohlenstoffschichten, die durch 200 eV-Ne-IAE hergestellt wurden.

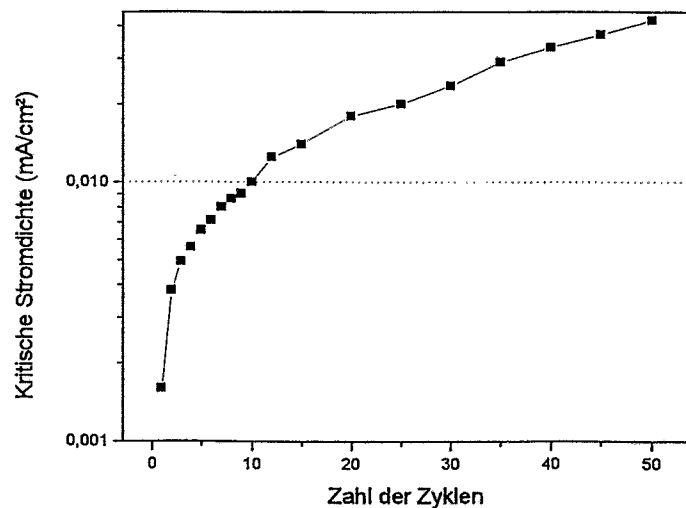
4.7. Korrosionsschutzverhalten

Die Schutzwirkung von unterschiedlichen Kohlenstoffschichten auf CK 45 Stahlsubstraten als korrodierendes Material wurden durch zyklischer Voltametrie in Acetat-Puffer (pH = 5,6) bei Raumtemperatur untersucht [50, 51]. Die Proben wurden bezüglich einer gesättigten Calomelektrode (+245 mV im Vergleich zur Standard-Wasserstoffelektrode) von -1250 bis +1250 mV polarisiert. Halblogarithmische Plots der gemessenen Ströme bezüglich der angelegten Potentiale (Polarisation) wurden mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV pro Sekunde über 50 Zyklen aufgezeichnet. Aus dem erhaltenen Zyclovoltamogramm kann die maximale Stromdichte bei der Eisenauflösung ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, bei ca. -400 bis -200 mV Polarisationspotential) als Maß für den Korrosionsschutzeffekt der Kohlenstoffbeschichtung auf dem Stahlsubstrat angesehen werden. Diese maximale Stromdichte wird üblicherweise auch als

kritische Stromdichte für die Eisenauflösung (j_{crit}) bezeichnet. Die dargestellten Experimente zur zyklischen Voltametrie konnten mit freundlicher Genehmigung am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg im Bereich von Prof. Dr. G.K. Wolf durchgeführt werden.

Abb. 4.8: zeigt einen typischen Verlauf der kritischen Stromdichte mit zunehmender Anzahl der Meßzyklen. Hier ist die Stromdichte auf eine Einheitsfläche der Schicht bezogen, die parallel zum Substrat-Schicht-Interface verläuft. In Wirklichkeit ist die Änderung der Stromdichte mit der Zyklenzahl ein Ausdruck der Änderung der Größe der Stahlsubstratoberfläche, die während der Korrosionsmessung an den ablaufenden elektrochemischen Prozessen teilnimmt. Die Stromdichtewerte der ersten Zyklen beinhalten eine Information über die Porosität der abgeschiedenen Schichten. Ein vollständig geschütztes Substrat sollte keinerlei Eisenauflösung zeigen. Somit existieren in den untersuchten Schichten Schädigungen, die Zentren beginnender Korrosion des Stahlsubstrates darstellen. Aus dem weiteren Verlauf der kritischen Stromdichte mit der Zyklenzahl können mögliche Mechanismen, die den komplexen Korrosionsprozeß dominieren, abgeleitet werden [52].

Abb. 4.8: Typischer Verlauf der kritischen Stromdichte für Eisenauflösung mit der Anzahl der Meßzyklen für ein durch IAE-Kohlenstoff geschütztes Stahlsubstrat in korrosiver Lösung.



Die Dicke ist ein wesentlicher ökonomischer und funktionaler Parameter von Oberflächenschutzschichten. Abb. 4.9 demonstriert den Einfluß der Schichtdicke auf die kritische Stromdichte nach 50 Zyklen für durch Ne-IAE-Kohlenstoffschichten ($\beta = 45^\circ$, $I/N \approx 0,04$) geschützte im Vergleich zu einem ungeschützten Stahlsubstrat (0 nm). Schon bei geringen I/N -Werten von 0,04 und einer Schichtdicke von 1200 nm ist ein kleiner Wert der kritischen Stromdichte von $42 \mu A/cm^2$ möglich. Dieses Ergebnis liegt in der Größenordnung korrosionsschützender Ti-TiN-Vielfachschichten [53]. Die zunehmende Schutzeffektivität mit nur dreifacher Schichtdicke (450 nm \rightarrow 1200 nm) ist auf eine drastische Verringerung der Anzahl der Poren, die von der Schichtoberfläche bis zum Stahlsubstrat reichen, zurückzuführen. Einhergehend mit der wachsenden Schichtdicke nehmen in den Kohlenstoffschichten aber auch die inneren Spannungen zu, die das Abplatzen vom Träger beschleunigen. Die Superposition beider Dickeneffekte führt zu einer optimalen Dicke der noch haftfesten Filme für Korrosionsschutzfunktionen.

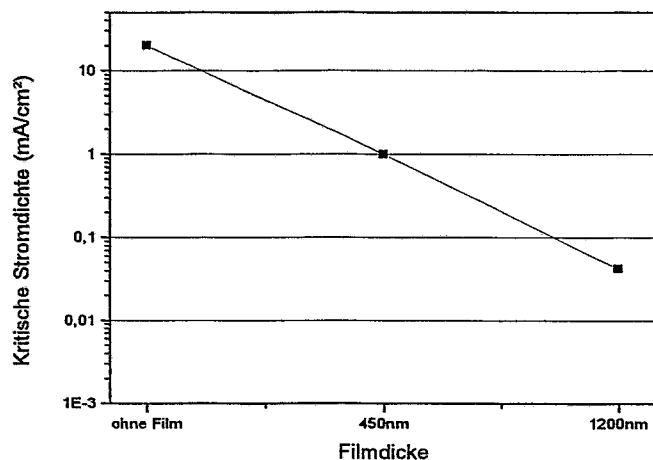
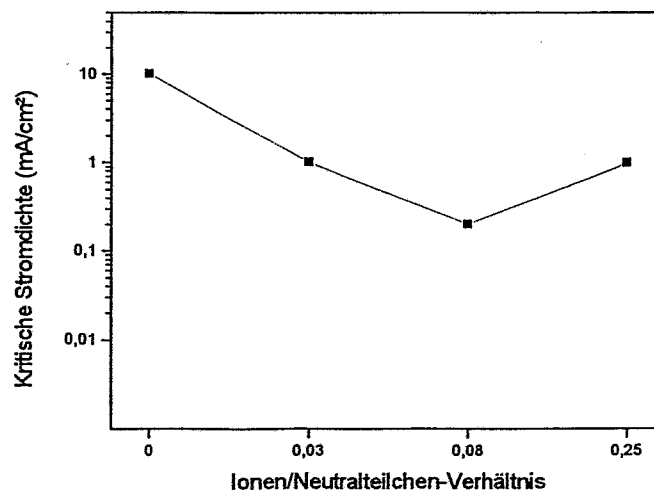


Abb. 4.9: Wirkung der Schichtdicke auf die kritische Stromdichte nach 50 Meßzyklen. Die Schichtdicke von 0 nm entspricht einem ungeschützten Stahlsubstrat mit einem j_{crit} -Wert von ca. 20 mA/cm².

Der zusätzliche Edelgasionenbeschuss der wachsenden Schicht beim Verdampfen ist eine hilfreiche Methode zur Beeinflussung des Korrosionsschutzpotentials von Kohlenstoffschichten. Abb. 4.10. zeigt den Einfluß der zusätzlichen Ionenkomponente auf die Schutzwirkung von schon dünnen (Schichtdicke ca. 150 nm) 200 eV Ne-IAE-Kohlenstoffschichten. Die mittels reiner Verdampfung ($I/N = 0$) erzeugte Kohlenstoffschicht zeigt nur eine äußerst schwache Reduzierung der kritischen Stromdichte im Vergleich zum unbeschichteten Stahlsubstrat (vgl. Abb. 4.9.).

Abb. 4.10: Einfluß des Ionen/Neutralteilchen-Verhältnisses von 200 eV-Ne-IAE Kohlenstoffschichten auf die kritische Stromdichte nach 50 Meßzyklen. Der I/N -Wert von 0 entspricht dem Ergebnis einer rein gedampften Kohlenstoffprobe vergleichbarer Dicke. (ca. 150 nm)



Mit zunehmendem I/N -Verhältnis ($\rightarrow 0,08$) kann eine Verringerung der kritischen Stromdichte bis zu zwei Größenordnungen festgestellt werden. Dies entspricht einer drastischen Reduzierung der Korrosion des Stahlsubstrates durch die Kohlenstoffschicht. Für diesen Effekt sollte eine Materialverdichtung mit zunehmenden I/N -Werten verantwortlich sein, die eine Verringerung von Poren und Löchern in den Schichten bewirkt. Überraschenderweise verursacht eine weitere Erhöhung des Ionenbeschusses während der Schichtbildung eine Trendwende. Der Korrosionsschutz nimmt wieder ab (j_{crit} : 0,20 \rightarrow 0,98). Infolge der weiteren Verdichtung mit I/N

sollte der Anteil von Poren und Löchern am Schichtvolumen weiter zurückgehen. Der unerwartete Trend ist jedoch bei Untersuchung der entsprechenden Oberflächentopographien erklärbar (vgl. Abschnitt 4.5). Bei niedrigem I/N besitzen die Schichten eine glatte und defektfreie Oberfläche. Der zunehmende Ionenbeschuß (Erhöhung von I/N) führt zu Oberflächen mit Defekten wie Hügel und Löcher, die als Zentren beginnender Korrosion in Frage kommen. Diese Erscheinungen sind bei niederenergetisch (bis 200 eV) hergestellten IAE-Kohlenstoffschichten beobachtbar. Ein deutlicher Effekt unterschiedlicher Ionenenergien im Bereich bis 1000 eV bei der IAE auf die Korrosionsschutzwirkung konnte nicht festgestellt werden.

5. Simulation von Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen

Während des Eindringens in den Festkörper verliert das Ion durch nukleare (elastische) und elektronische (inelastische) Streuprozesse [54] Energie. Zur mathematischen Beschreibung dieses Abbremsvorganges kann die sogenannte "stopping power" (dE/dx) eingeführt werden, die den Energieverlust des Ions dE pro zurückgelegtem Weg im Festkörper dx angibt. Mit dem Stoßquerschnitt $d\sigma$, der Dichte der Streuzentren im Festkörper N und der Energie T , die pro Stoßereignis übertragen wird, wird die "stopping power" als

$$\frac{dE}{dx} = N \int T \cdot d\sigma \quad (1)$$

dargestellt. Da die Ionenabbremmung durch elektronische und nukleare Prozesse beeinflusst wird, folgt aus Beziehung (1)

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \left[\frac{dE}{dx}\right]_{le} + \left[\frac{dE}{dx}\right]_{ce} + \left[\frac{dE}{dx}\right]_n \quad (2)$$

Hierbei beschreibt $[\frac{dE}{dx}]_{le}$ den lokalen elektronischen Energieverlust durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen von Ion und Targetatom, der zur Anregung von Elektronen in höhere diskrete Energieniveaus oder in das Vakuumniveau (Ionisation) beider Stoßpartner führen kann. Der kontinuierliche elektronische Energieverlust $[\frac{dE}{dx}]_{ce}$ basiert auf der Energieabgabe des Ions auf dem Weg durch das Elektronengas des Festkörper, ähnlich der Energieabgabe beim Durchgang durch ein viskoses Medium. Diese Vorstellung verwendeten schon Fermi und Teller [55] bei der Herleitung einer der Teilchengeschwindigkeit proportionalen Abbremsung. Lindhard und Scharff [56] entwickelten auf der Basis der Anpassung experimenteller Daten eine Formel für den inelastischen Abbremsquerschnitt für niedrige Ionenenergien E_i . Für hohe Energien $E_i \gg$ behandelten Bethe [57, 58] und Bloch [59, 60] das Problem quantenmechanisch. Ziegler u.a. [61] schlugen eine neue Methode der Bestimmung des elektronischen Energieverlustes für alle atomaren Projektile in allen Elementen (Festkörpern) in einem weiten Energiebereich vor. Das Konzept gründet sich auf einer effektiven Ladung, die durch Brandt [62] eingeführt wurde. Alle elektronischen Abbremsquerschnitte basieren auf Wasserstoff-Daten. Diese werden empirisch durch Anpassung an verfügbare experimentelle Daten beschrieben. Der elektronische Energieverlust $(\frac{dE}{dx})_e$ wird im Bereich kleiner Ionenenergien durch Elektronenstreuung [63] dominiert und ist nahezu proportional zur Quadratwurzel der Ionenenergie

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \propto \sqrt{E_i} \quad (3)$$

Dagegen kann im Hochenergiebereich (MeV), wo der überwiegende Teil der Projektilenergie auf die Targetelektronen übertragen wird, die folgende Abhängigkeit

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \propto \frac{1}{E_i} \quad (4)$$

verallgemeinert werden [64]. Somit verursacht die elektronische Abbremsung eines Ions beim Eindringen in den Festkörper einen Verlust an kinetischer Energie.

Im Gegensatz dazu stellt die nukleare Abbremsung, die Ion-Kern-Wechselwirkung, die einfache coulombsche Wechselwirkung zwischen zwei positiven, abgeschirmten Ladungen dar. Im Ergebnis dieses Prozesses verliert das Ion kinetische Energie, die auf den Stoßpartner übertragen wird, und kann in seiner Bewegungsrichtung deutlich beeinflusst werden [65]. Hieraus resultiert die laterale Ausdehnung und Tiefenverteilung der Kaskadenergebnisse.

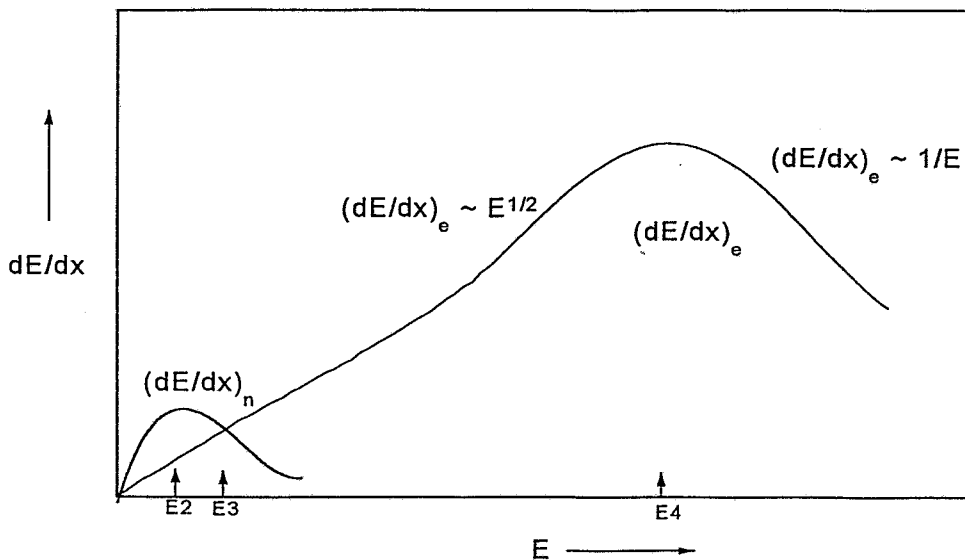


Abb. 5.1.: Abhängigkeit des nuklearen und elektronischen Energieverlustes von der Energie des in den Festkörper eindringenden Ions.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß das Targetatom aus seiner Originalposition verschoben wird, ebenfalls als stoßendes Teilchen wirkt, Sekundärkaskaden ausbildet und im Kaskadenvolumen Defekte gebildet werden. Abb. 5.1. zeigt schematisch die Abhängigkeit des nuklearen und elektronischen Energieverlustes von der Ionenenergie. Bei niedrigen Energien dominiert der nukleare Energieverlust infolge der $1/E_i^2$ -Abhängigkeit des Rutherford Streuquerschnitts, wohingegen bei hohen Energien elektronische Wechselwirkungen die Verluste bestimmen. Die nuklearen Wechselwirkungsprozesse können über das Zweierstoßmodell (BCA-Binary Collision Approximation) der klassischen Mechanik auf der Grundlage der Erhaltung von Energie und Impuls betrachtet werden. Im Gegensatz zu diesem Modell liefert das Modell der klassischen Dynamik die Bewegung der Atome im Festkörper als eine Funktion der Zeit [66, 67]. Durch die Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung wird die Wechselwirkung mit allen Nachbarn im Modell berücksichtigt. Zur Vorbereitung und Analyse der Implantationsexperimente wurde für die Abschätzung von Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen das TRIM-Programm [68] genutzt, welches bis heute durch eine Vielzahl von Versionen ergänzt ist. Dieses Monte Carlo Programm basiert auf dem BCA-Modell und ist für nichtkristalline Targets (Festkörper) geeignet. Wohlgermerkt werden hier mathematische Simulationen betrachtet, die die Vielfalt der Realität nur

annähernd widerspiegeln können. Durch Variation der energetischen Randbedingungen Oberflächenbindungsenergie (E_{SBE}), Volumenbindungsenergie (B_{BE}), Displacementsenergie (E_D) können sowohl oberflächennahe Zerstäubungsprozesse ("Sputtering-Output") als auch in der Kollisionskaskade hervorgerufene Schädigungen ("Damage-Output") betrachtet werden. Wird die Energie der stoßenden Teilchen (Ionen oder Recoils) in der Kaskade kleiner als die Energie zur Verschiebung von Gitteratomen, so werden Gitterschwingungen angeregt. Mit dem Programm können abgeschätzt werden:

- ⇒ Zerstäubungsraten,
- ⇒ Eindringtiefen,
- ⇒ Tiefenverteilung der auf die Recoils transferierten Ionenenergie,
- ⇒ Tiefenverteilung des Energieverlustes durch Ionisation,
- ⇒ Tiefenverteilung des Energieverlustes durch Phononen,
- ⇒ Tiefenverteilung der gebildeten Leerstellen und Replacementstöße,
- ⇒ Tiefenverteilung der Beschußionen (Implantationsprofil) und Recoilatome,
- ⇒ Kaskadenvolumina und Eindringwege.

Die unterschiedlichen mechanischen und strukturelle Untersuchungen an den implantierten Proben verlangten verschiedenen Schichtdicken. Die TEM-Experimente können nur an dünnen, bis ca. 100 nm dicken Proben durchgeführt werden. Für die Bestimmung brauchbarer Härtewerte sind Proben von einigen hundert nm Dicke notwendig. Somit sind Schichten mit Dicken um die 80 nm und 300 nm präpariert worden. Durch die nachträgliche Ionenimplantation sollte die Wirkung des nuklearen und des elektronischen Energieverlustes auf das Schichtmaterial untersucht werden. Wie aus Abb. 5.1. zu erkennen ist, kann bei Verwendung unterschiedlicher Ionenenergien entweder der eine oder der andere Fall studiert werden. Aus diesem Grunde wurden als Standardionenenergien 20 und 200 keV ausgewählt. Der Einfluß der Teilchenmasse kann durch die Wahl der Ionenspezies untersucht werden, da über den maximalen Energieübertragungskoeffizienten für Zweierstöße

$$\gamma = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \quad (5)$$

die Größe der transferierten Energie T beeinflusbar ist. Zur Ermittlung von γ wird die Masse des Beschußions M_i und des Targetatoms M_t benötigt. Ein maximaler Energieübertrag wird bei gleichartigen Stoßpartnern (z. B. $C \rightarrow C$: $\gamma = 1$) erreicht. Für Edelgasbeschuß auf Kohlenstoff ergeben sich folgende Koeffizienten: 0,75 ($He \rightarrow C$); 0,94 ($Ne \rightarrow C$); 0,71 ($Ar \rightarrow C$); 0,44 ($Kr \rightarrow C$); 0,31 ($Xe \rightarrow C$). Durch die Wahl von Kohlenstoff- und Neonionen kann bei vergleichbaren γ -Parametern außerdem die Wirkung von schichtbildenden bzw. nichtschichtbildenden implantierten Teilchen auf das Ausgangsmaterial analysiert werden. Falls nicht anders erwähnt, wurde bei den TRIM-Simulationen von einer ungeordneten Kohlenstoffmatrix ausgegangen, die durch eine Schichtdichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$, eine Verschiebungsenergie von 25 eV und eine Volumenbindungsenergie von 2 eV charakterisiert wird. Abb. 5.2. und 5.3. zeigen die Implantationsprofile für die ausgewählten Parameter.

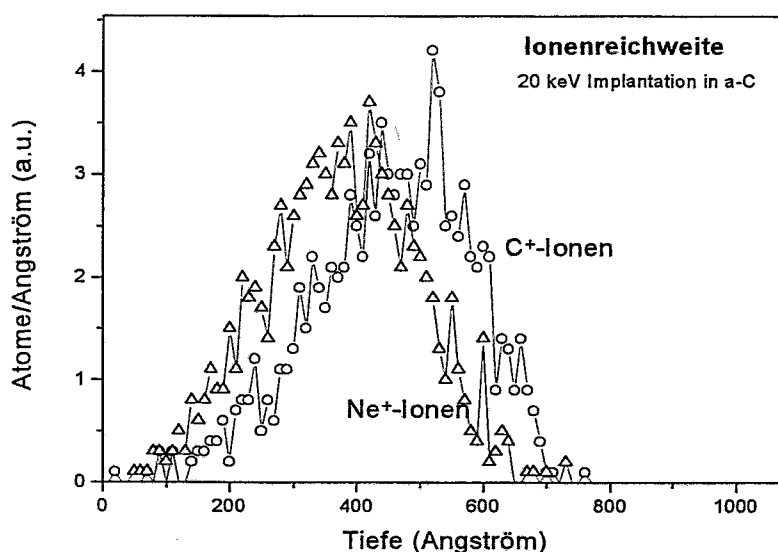


Abb. 5.2.: Mit TRIM berechnete Implantatprofile bei 20 keV Ionenimplantation (Kohlenstoff, Neon) unter senkrechtem Einfall in ungeordneten Kohlenstoff (Dichte: $2,5 \text{ g/cm}^3$, Verschiebungsenergie: 25 eV, Volumenbindungsenergie: 2 eV).

Der 20 keV-Ionenbeschuss verursacht relativ breite Profile mit mittleren Eindringtiefen von ca. 45 nm (C-Ionen) bzw. 37 nm (Ne-Ionen). Wie bekannt, führen Diffusionsprozesse zu einer Implantatverteilung, die sich von einer Gaußform in eine Rechteckform ändert [69]. Unter Berücksichtigung der berechneten Tiefenverteilungen von Leerstellen, der transferierten Energie usw. kann bei beiden Spezies ein wirksam nachbehandeltes Schichtvolumen bis in eine Tiefe von ca. 60 nm betrachtet werden.

Die 200 keV-Implantationen bewirken mittlere Eindringtiefen von ca. 350 nm (C-Ionen) bzw. 270 nm (Ne-Ionen) wobei die Implantationsprofile eine Halbwertsbreite von ca. 50 nm (C-Ionen) bzw. 100 nm (Ne-Ionen) aufweisen. Das Kohlenstoffprofil ist spitz mit doppelt so hohen maximalen Intensitäten im Vergleich zum Neonprofil. Die Profilmaxima liegen somit im Interfacebereich der dickeren C-Schichten oder gar im Siliziumsubstrat bei den dünneren Ausgangsproben. Somit wechselwirken die energiereichen Ionen nur beim Durchgang durch das Target mit den Atomen der Kohlenstoffschichten. Effekte infolge der zusätzlichen Einlagerung von Beschußteilchen in die Kohlenstoffmatrix können weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Schwankungen benachbarter Ergebnisse (Abb. 5.2. und 5.3.) sind auf eine ungenügende Statistik während der Rechnung (kleine Zahl der für die Simulation verwendeten Ionen) zurückzuführen. Die Tiefenverteilungen unterschiedlicher Wechselwirkungsergebnisse (Energietransfer, Defektbildung, usw.) weisen aber bereits in den ersten Nanometern Schichttiefe auf ein wirksam nachbehandeltes Schichtvolumen hin. Jedoch steigt die Intensität dieser Effekte bis zum Implantationsmaximum, teilweise um eine Größenordnung an. Neben dem Simulationsprogramm TRIM wurde zur Bestimmung von Implantationsprofilen auch der PROFILECode™ [70] eingesetzt. Mit PROFILE ist es möglich die Tiefenverteilung der Beschußteilchen im Target unter Berücksichtigung ihrer Zerstäubungswirkung darzustellen. Bei

einem Bedingungsgefüge, welches zu einem hohen Zerstäubungskoeffizienten führt, bedeutet dies bei PROFILE eine Verschiebung der Implantatverteilung in Oberflächenrichtung. Außerdem wird hierbei die verwendete Ionendosis berücksichtigt. Diese Möglichkeiten bietet TRIM nicht.

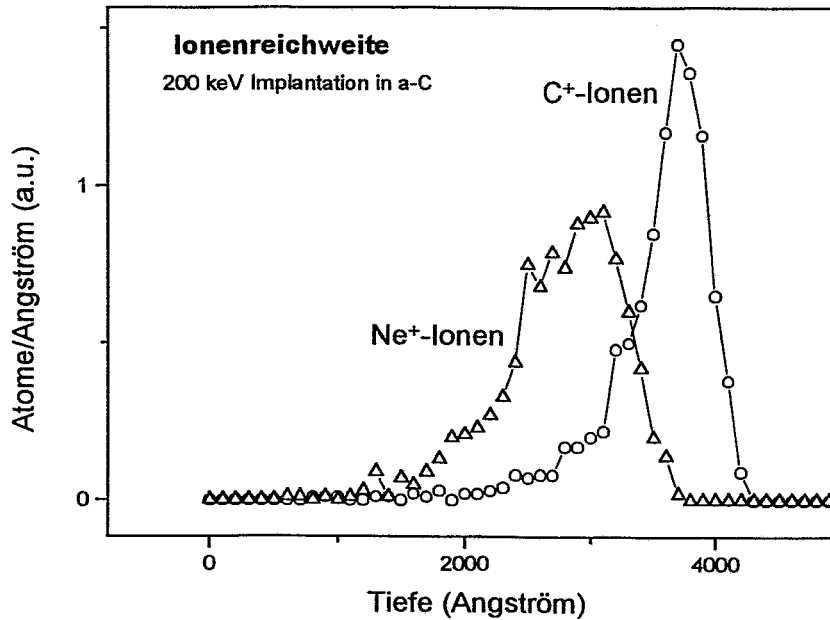


Abb. 5.3: Mit TRIM berechnete Implantatprofile bei 200 keV Ionenimplantation (Kohlenstoff, Neon) unter senkrechtem Einfall in ungeordneten Kohlenstoff (Dichte: $2,5 \text{ g/cm}^3$, Verschiebungsenergie: 25 eV, Volumenbindungsenergie: 2 eV).

Dort kann der Zerstäubungsprozeß nur separat für einen Einzelbeschuß simuliert werden. Abb. 5.4. zeigt das Implantatprofil für 20 keV C⁺-Ionenimplantation in amorphen Kohlenstoff (Dichte: $2,26 \text{ g/cm}^3$, Verschiebungsenergie: 25 eV, Volumenbindungsenergie: 2 eV) zum Vergleich ermittelt mit TRIM und PROFILE. Die Profile weisen eine vergleichbare Form auf. Die bei 20 keV C⁺-Ionenbeschuß auf a-C verursachte Zerstäubungsrate von ca. 0,35 Atome/Ion sowie eine verwendete Ionendosis von 10^{17} Ionen/cm² führen nur zu einer geringen Verschiebung der PROFILE-Kurve in Richtung Oberfläche.

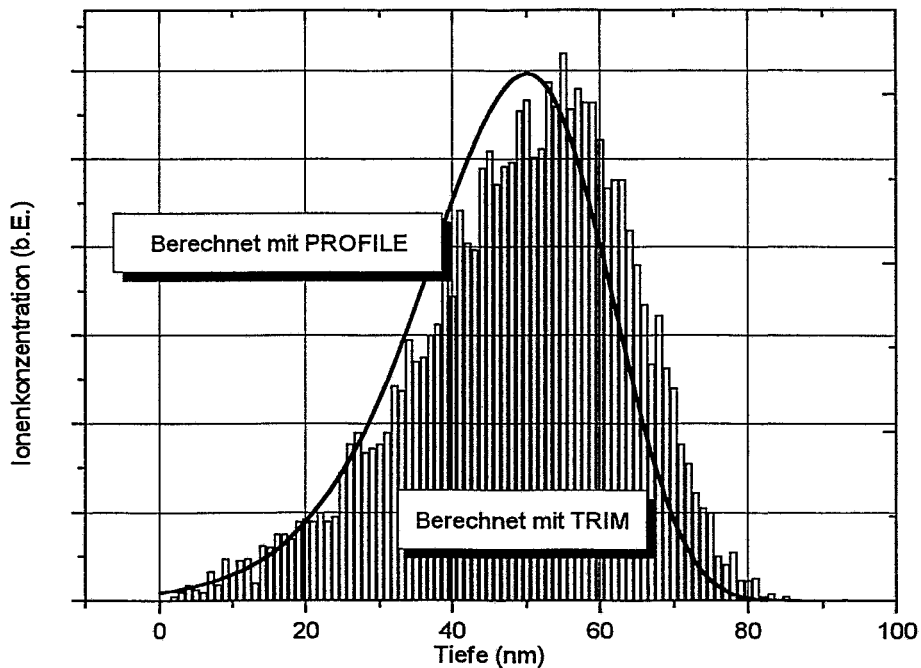


Abb. 5.4: Implantattiefenverteilung in ungeordneten Kohlenstoff (Dichte: $2,26\text{g/cm}^3$, Verschiebungsenergie: 25eV , Oberflächenbindungsenergie: $3,5\text{eV}$, Volumenbindungsenergie: 2eV) bei 20 keV C^+ -Ionenbeschuss berechnet mit TRIM (Säulendiagramm) und PROFILE (Ionendosis: $10^{17}\text{ Ionen/cm}^2$).

6. Ionenimplantationsexperimente

Die Ionenimplantationsexperimente wurden in einem DANFYSIK Hochstromimplantationssystem (Modell 1090, Abb. 6.1.) unter den in Tabelle VI-1 zusammengefaßten Bedingungen als Schichtnachbehandlung durchgeführt. Für die Chemnitzer Proben erfolgte die Implantation nach Transport unter Umgebungsbedingungen in der eigentlichen Implantationskammer des Beschleunigers. Die Rossendorfer Proben wurden nach der Beschichtung in der IBAD-Kammer auch in dieser in-situ bestrahlt. Zwischen der Beschichtung und Implantation konnten die Proben in einer Zeitspanne von mindestens 60 Minuten thermisch relaxieren. Der Ioneneinfall führt bei hohen Dosen zu geringfügigen Erwärmungen der Proben bis maximal 100 °C . Aus diesem Grunde wurden die gewählten Ionenstromdichten klein gehalten, um thermische Nebeneffekte der Ionenimplantation auszuschließen.

Tab. VI-1: Zusammenstellung der Implantationsparameter

Implantationsparameter	Wertevariation
Ionendosis	$1 \times 10^{13} \dots 1 \times 10^{18}$ Ionen/cm ²
Ionenenergie	20 keV, 200keV
Ionenstromdichten	$< 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Ionenspezies	¹² C, ²⁰ Ne
Ioneneinfall	Senkrecht zur Probenoberfläche
Probentemperatur	$< 100 \text{ }^\circ\text{C}$
Implantationsmode	Strahlrasterung
Strahldurchmesser	1cm
Arbeitsdruck	10^{-6} mbar

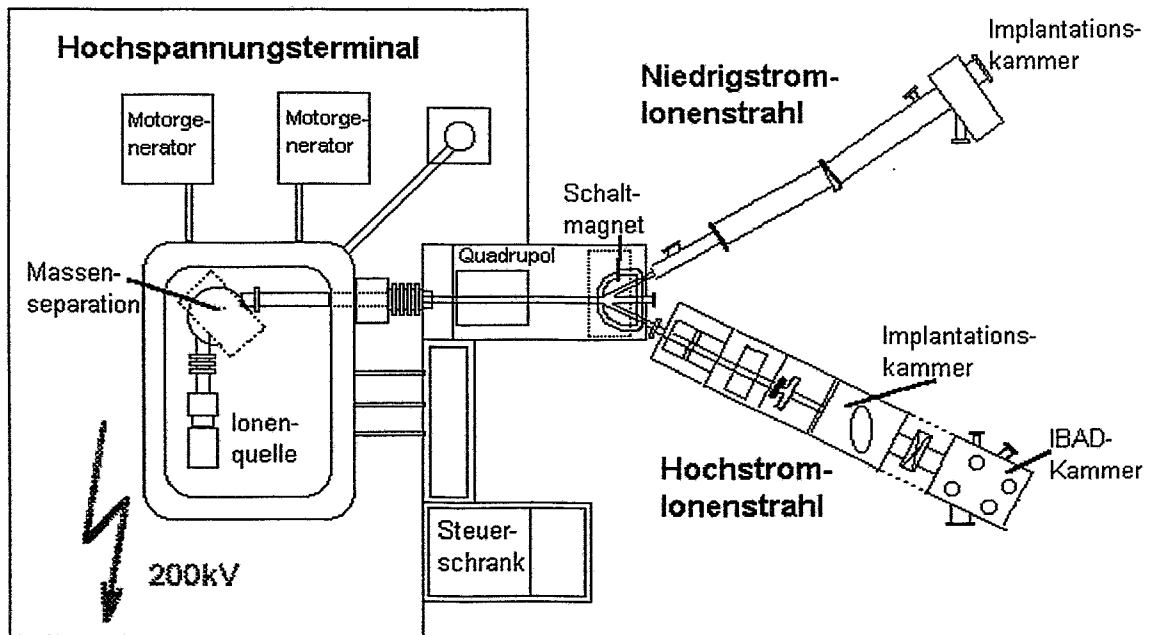


Abb. 6.1. Schema des Rossendorfer Hochstromimplanters 1090

7. Ionenimplantationseffekte und Diskussion

7.1. Mikrohärte

Abb. 7.1. zeigt den Einfluß der Ionendosis ($10^{13} \dots 10^{18}$ Ionen/cm²) auf die Mikrohärte von 200 eV Ne-IAE Kohlenstoffschichten nach 20 keV-Implantationen mit Kohlenstoff- und Neonionen. Die ermittelten Härte­werte (ca. 15 GPa) der nichtimplantierten Referenzschichten ($I/N \approx 1$) ordnen sich zufriedenstellend in den in Abb. 4.7. ersichtlichen Trend der Schichthärte in Abhängigkeit vom Ionen/Neutralteilchen-Verhältnis ein. Infolge der Implantation mit schichtbildenden Teilchen führen niedrige Dosen (10^{13} Ionen/cm²) zu einer deutlichen Verringerung der Härte im Vergleich zum Ausgangswert. Dem schließt sich ein Dosisbereich von 10^{13} bis 10^{15} Ionen/cm² mit relativ konstanten Werten an. Die weitere Erhöhung der Ionendosis verursacht einen raschen Anstieg der Schichthärte weit über den Ausgangswert hinaus (27 GPa). Dieses ioneninduzierte Härteverhalten ist auch für Ausgangsschichten (Ne-IAE, $I/N \approx 1$), die mit anderen Neonionenenergien (100 ... 600 eV) hergestellt wurden, charakteristisch. Dagegen führen Neon-Implantationen zu einem gegenläufigen Verhalten. Niedrige Dosen zeigen einen vernachlässigbaren Effekt. Mit der Dosissteigerung wird ein schwaches Härtemaximum bei 10^{15} Ionen/cm² erkennbar. Die weitere Dosiserhöhung bewirkt einen deutlichen Härteabfall.

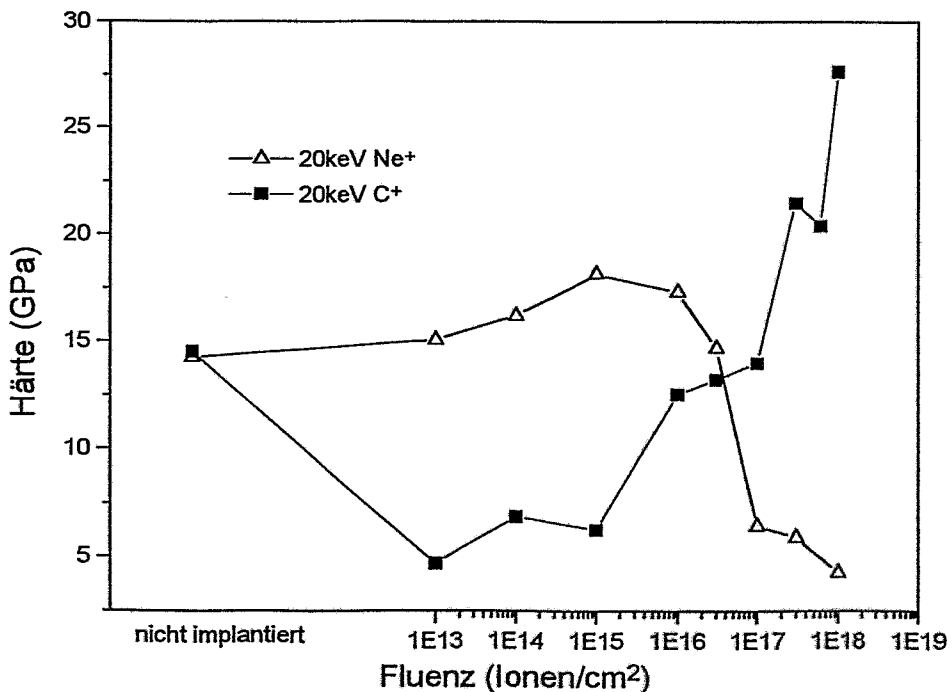


Abb. 7.1.: Einfluß der Ionendosis bei der nachträglichen Implantation mit 20 keV Kohlenstoff- bzw. Neonionen auf die Schichthärte des Ausgangsmaterials.

200 keV Implantationen rufen keinen klar erkennbaren Effekt bezüglich der Modifikation der Schichthärte (Abb. 7.2.) hervor. Mit steigender Ionendosis nimmt bei der Kohlenstoffimplantation im Mittel die Mikrohärtigkeit geringfügig zu. Die Neonimplantationen verursachen bei 10^{14} Ionen/cm² ein schwaches Härtemaximum. Mit zunehmenden Fluenzen verringert sich die Schichthärte. Schädigungen der Indenterform, Substrateinflüsse, Temperaturschwankungen und subjektive Bedingungen bei der Bestimmung der Härte dünner Schichten können zu Fehlern von 10 bis 20 % führen. Unter Beachtung dieser Fehlergrenzen ist eine weitere Diskussion der Wirkung der Dosisänderung bei der 200keV Hochenergieimplantationsergebnisse auf die Schichthärte kaum hilfreich.

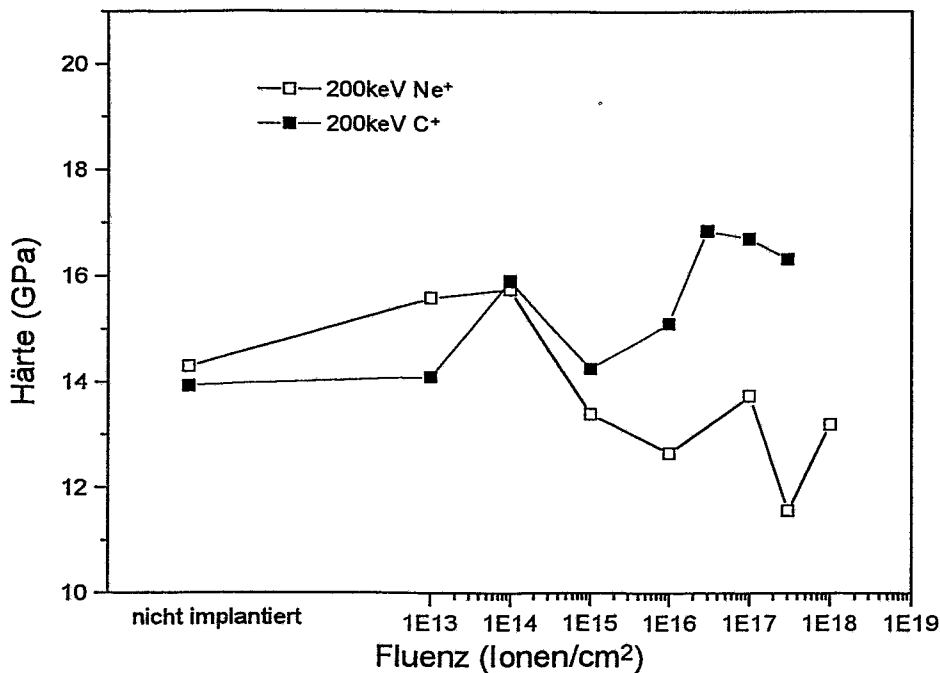


Abb. 7.2.:Einfluß der Ionendosis bei der nachträglichen Implantation mit 200 keV Kohlenstoff- bzw. Neonionen auf die Schichthärte des Ausgangsmaterials.

Das bei 20 keV erzeugte Implantationsprofil (Abb. 5.2.) zeigt, daß nur ein Teil des gesamten Volumens der etwa 300 nm dicken Schichten beeinflusst wird. Als ein weiterer Fakt für die Störung der Kohlenstoffmatrix durch die Implantation kann die Bildung von Leerstellen angesehen werden. In Abb. 7.3. sind die mit dem TRIM-Programm abgeschätzten Tiefenverteilungen der durch Ionenimplantation (Kohlenstoff, Neon) bei unterschiedlichen Energien (20 und 200 keV) erzeugten Leerstellen dargestellt. Der nachträgliche Ionenbeschuß (20 keV C⁺) verursacht merkliche Schädigungen bis zu einer Schichttiefe von etwa 70 nm. Dreiviertel des Volumens (Schichttiefen größer ca. 70 nm) ist jedoch keiner Störung durch den Ionenbeschuß ausgesetzt. Somit rufen die unbeeinflussten Volumenanteile eine Dämpfung der Meßergebnisse hervor. Bei der

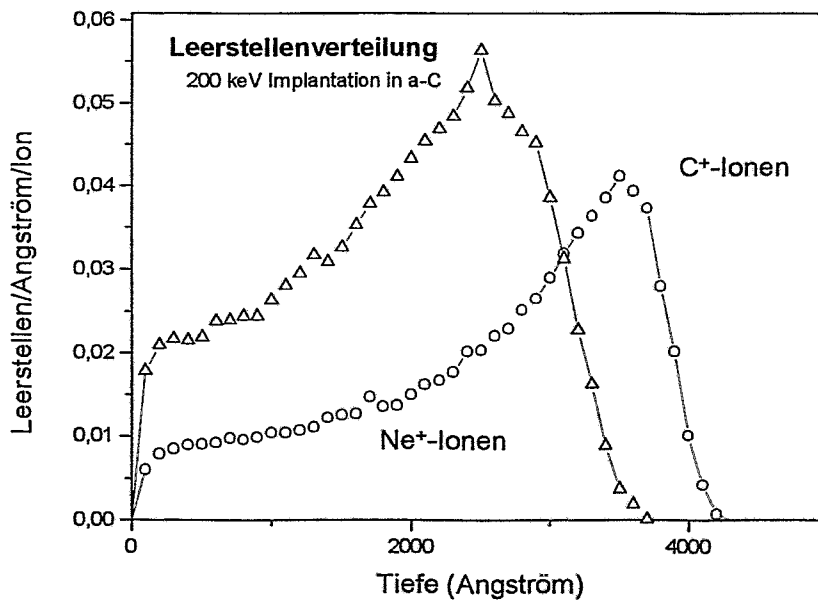
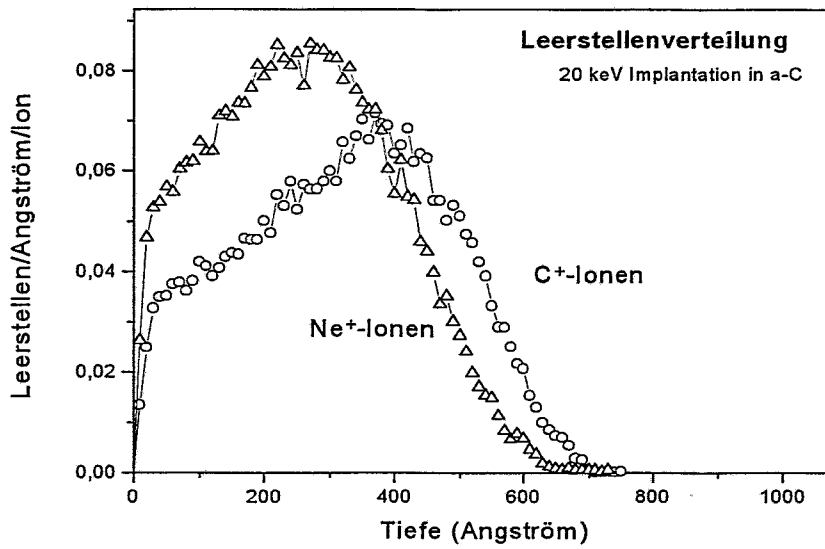


Abb. 7.3.: Tiefenverteilung der bei der Implantation von Neon- bzw. Kohlenstoffionen mit (a) 20 keV und (b) 200 keV Ionenenergie in amorphen Kohlenstoff (a-C) gebildeten Leerstellen (TRIM-Berechnung).

dynamischen Härtemessung wirken die Materialschichten unterhalb des Eindruckes infolge ihrer elastischen Eigenschaften auf den Indenter zurück [71, 72]. Bei der Ramanspektroskopie und

TEM-Technik (siehe Abschnitt 7.5.) wird der Informationsgehalt sowohl durch das implantierte als auch durch das originale Gesamtfilmvolumen bestimmt. Die Einstellung der integralen Schichthärte über einen weiten Bereich infolge Variation der Ionendosis bei 20 keV Kohlenstoffimplantation ist ein wesentliches Ergebnis der durchgeführten Experimente. Zum besseren Verständnis dieses interessanten Verhaltens sind neben den notwendigen strukturellen Untersuchungen (vgl. Abschnitt 7.3.) auch spezielle Härtemessungen heranzuziehen. Die nachträgliche Implantation mit Kohlenstoff führt einerseits

(i) zur Deponie zusätzlicher schichtbildender Teilchen und andererseits

(ii) zur Beeinflussung eines Teils des Schichtvolumens durch ioneninduzierte Wechselwirkungsprozesse (vgl. auch Abschnitt 5).

Mit der registrierenden dynamischen Mikrohärtmessung ist es möglich, Aussagen zur Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Fall (i) bzw. (ii) zu treffen. Durch Variation der Last werden tiefenabhängig Härtewerte (HV_{Depth}) ermittelt. Diese können ins Verhältnis zur Härte des Ausgangsmaterials HV_{as-dep} bei gleicher Last gesetzt werden. Die Messungen wurden bis zu einer Eindringtiefe des Indenters von maximal 60 nm durchgeführt. Dieser Wert liegt mit ca. 20 % der Gesamtschichtdicke noch im vorgeschlagenen Bereich [73] für brauchbare Meßergebnisse bei der Härtemessung an dünnen Schichten. Bei größeren Eindringtiefen nimmt der verfälschende Einfluß des Substratmaterial auf den Meßwert rapide zu. In Abb. 7.4. sind die Härteverhältnisse ($HV_{Depth}/HV_{as-dep} = VHV$) tiefenabhängig für unterschiedliche Ionendosen (20 keV-C) aufgetragen. Zur Orientierung sind zusätzlich die mittels des Simulationsprogrammes PROFILE ermittelten Implantationsprofile dargestellt. Bei der kleinsten Dosis nimmt das Härteverhältnis von der Oberfläche ($VHV_{Surf} = 1,1$) mit zunehmender Tiefe bis ins Implantationsprofil ($VHV_{Prof} = 0,5$) ab, d.h., die Schichthärte wird geringer. Mit zunehmender Dosis bis zu 10^{15} Ionen/cm² ist ein vergleichbarer Trend erkennbar. Jedoch steigen mit der Dosis die absoluten VHV-Werte. Ab 10^{16} implantierte Ionen/cm² ist eine Trendwende erkennbar. Die VHV-Werte in den ersten Nanometern der Schicht liegen um 1 und steigen dann abrupt auf 1,5 in geringen Tiefen an. Anschließend fallen die Werte mit zunehmender Tiefe bis zum Implantationsmaximum wieder auf 1 ab. Bei Implantationen mit Dosen von 10^{17} Ionen/cm² wird der Abfall der Härtewerte zum Profilmaximum geringer. Die VHV-Werte liegen in einem breiten Tiefenbereich (50 nm) über denen an der Oberfläche (um 1). Die Implantationen mit der höchsten Dosis verursachen im gesamten Meßbereich VHV-Werte deutlich größer als 1. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit dem Leerstellenprofil aus Abb. 7.3. läßt vermuten, daß neben der zusätzlichen Einlagerung von C-Teilchen in die Schichtmatrix auch die nuklearen und elektronischen Abbremsprozesse das Schichtverhalten beeinflussen.

Bei niedriger Dosis (bis 10^{15} Ionen/cm²) ist der Einfluß der Defektbildung, deren Tiefenverteilung bereits in den ersten Atomlagen merkliche Intensitäten aufweist, auf die Schichthärte gering. Jedoch scheint die zusätzliche Einlagerung von Kohlenstoffteilchen in die Schichtmatrix mit einem sehr kleinen Anteil von etwa 0,001 % (10^{13} Ionen/cm²) bis 0,1 % (10^{15} Ionen/cm²) der Teilchen des betrachteten Schichtvolumens (bis in eine Tiefe von 60 nm) die Struktur des Ausgangsmaterials zu beeinflussen. Im Implantatprofil ist deutlich eine Härteabnahme erkennbar. Die Implantation der Kohlenstoffteilchen mit diesen Fluenzen in die Schichtmatrix ist für Verdichtungseffekte vernachlässigbar. Bei Dosen von 10^{16} Ionen/cm² steigt die Dichte der gebildeten Leerstellen auf die Anzahl der im implantierten Volumen original vorhandenen Kohlenstoffteilchen. Die Härtewerte in geringen Tiefen liegen deutlich über dem Ausgangswert und fallen erst im Profilverzentrum wieder auf diesen ab. Die geringe Anzahl zusätzlich implantierter

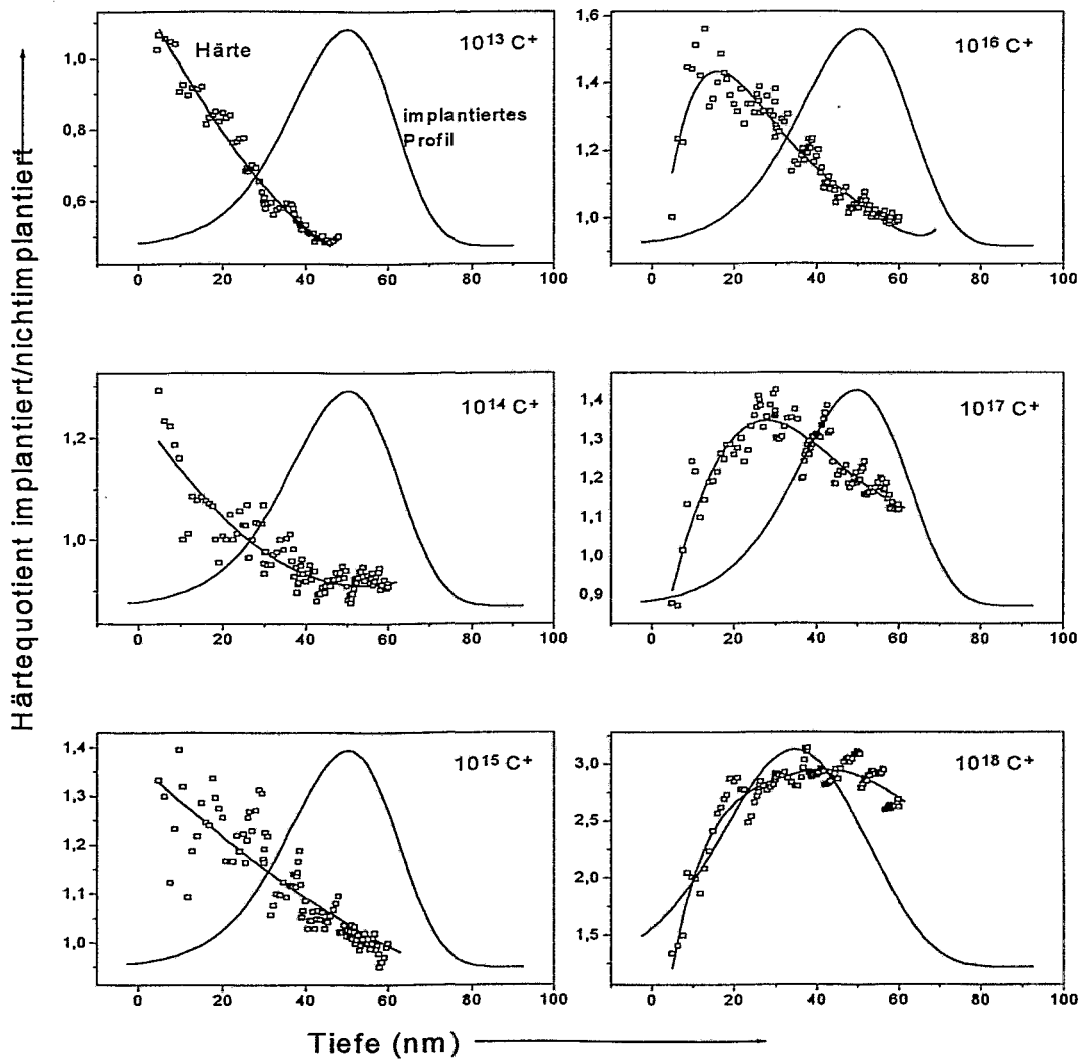


Abb. 7.4.: Tiefenabhängige Verhältnisse der Härtewerte nach Implantation zu denen vor der Implantation für unterschiedliche Ionendosen. Zur Orientierung sind zusätzlich die mittels PROFILE berechneten Implantationsprofile (20 keV C → a-C, Dosis: 10¹³ ... 10¹⁸ Ionen/cm²) dargestellt.

Kohlenstoffteilchen (ca. 1 % der C-Atome des implantierten Volumens) wirkt der defektinduzierten Härtesteigerung noch entgegen. Dieser Effekt verliert bei einer Dosis von 10^{17} Ionen/cm² weiter an Bedeutung. Sowohl die hohen Defektbildungsdichten als auch die zusätzliche Deponie von C-Teilchen (ca. 100 % des Originalanteils) bewirken bei einer Dosis von 10^{18} Ionen/cm² im gesamten Meßbereich VHV-Werte, die deutlich über dem Ausgangswert liegen. In der Nähe des Profilzentrums, wo bis zu $2,5 \times 10^{23}$ C-Ionen/cm³ (abgeschätzt mit PROFILE) implantiert werden, sind die größten Härtewerte registrierbar. Im Vergleich dazu liegt die maximal mögliche Kohlenstoffteilchendichte (Diamantstruktur) bei $1,76 \times 10^{23}$ C-Atomen/cm³. Ein Teil des implantierten Volumens ist demzufolge mit Kohlenstoffatomen übersättigt. Erstens kann dies zu einer Profilverbreiterung mit noch hohen Teilchendichten durch Diffusionsprozesse führen. Zweitens wird das Wachstum einer Zwischenschicht (Volumenexpansion [74, 75]) wahrscheinlich. Drittens verursacht der Ionenbeschuß lokal innere Spannungen [76]. Diese inneren Spannungen, die als Folge hoher Interstitialdichten auftreten, können bei Kohlenstoffmaterialien zu einer Anreicherung von sp³-gebundenen C-Atomen führen [77, 78]. Präzisere Aussagen zu diesem Punkt sollten die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen (vgl. Abschnitt 7.4.) liefern.

Bei der 20 keV-Ne Implantation (Abb. 7.1.) dringen chemisch inerte Teilchen in die Kohlenstoffmatrix ein. Im Gegensatz zum Kohlenstoffbeschuß, wo die implantierten C-Teilchen durch ihre reine Anwesenheit zur Änderung des Netzwerkes beitragen können, sollten die Ne-Teilchen durch Defektbildungen (Anregungen, Verschiebungen, Leerstellen, Interstitialbildung) die Ausgangsstruktur beeinflussen. Bei der 20 keV C-Implantation liegen die oberflächennahen, tiefenabhängig gemessenen Härtewerte im Bereich der Ausgangshärte mit geringfügiger Härtezunahme von 10^{13} Ionen/cm² zu 10^{15} Ionen/cm² (Abb. 7.4.). Mit zunehmender Schichttiefe nimmt die Anzahl der implantierten Kohlenstoffteilchen zu und die Härte ab. Bei der Ne-Implantation fehlen die eingelagerten, zusätzlichen Kohlenstoffteilchen. Der Härteanstieg bis zu Dosen von 10^{15} Ionen/cm² (20 keV Ne-Implantation, Abb. 7.1.) korreliert mit den entsprechenden Härtewerten außerhalb der Implantationsprofile für die 20 keV C-Implantation (Abb. 7.4.). Infolge der vergleichbaren γ -Koeffizienten (vgl. Abschnitt 5) für die Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen $C^+ \rightarrow C$ und $Ne^+ \rightarrow C$ liefert TRIM vergleichbare Ergebnisse für die hervorgerufenen Defektdichten. Abb. 7.3. zeigt die Tiefenverteilungen der gebildeten Leerstellen bei 20 keV-Ionenimplantation in amorphen Kohlenstoff. Die durch Ne-Beschuß erzeugte Verteilung hat eine kleinere Halbwertsbreite als die bei C-Beschuß. Außerdem liegt die Gesamtzahl der gebildeten Leerstellen bei Neon um ca. 38 % über der von Kohlenstoff. Die größere Anzahl dieser durch Verschiebungen von C-Atomen hervorgerufenen Leerstellen konzentriert sich in einem kleineren Schichtvolumen, d.h., in geringeren Tiefen. Somit sollten die ioneninduzierten Defektbildungen mit ca. 10^{18} Leerstellen (Dosis: 10^{15} Ionen/cm²) im modifizierten Originalvolumen (ca. 7×10^{17} Kohlenstoffteilchen) für den geringfügigen Härteanstieg (vgl. Abb. 7.1.) verantwortlich sein. Die weitere Dosiszunahme führt zu einer Übersättigung des implantierten Schichtvolumens mit Defekten und Neonionen. Die Bildung neongefüllter Hohlräume (Blister) ist möglich.

Beim 200 keV-C-Beschuß wird auf Grund der abgeschwächten nuklearen Wechselwirkungen eine um den Faktor 4 reduzierte Leerstellendichte pro Tiefeneinheit im Vergleich zu 20 keV erzeugt (vgl. Abschnitt 5 und Abb. 7.3.). Außerdem werden bei 300 nm Schichtdicke fast alle Kohlenstoffionen im Interfacebereich oder im Siliziumträger deponiert. Diese Bedingungen sollten ein wesentlicher Grund für die fast unveränderten Härtewerte im Vergleich zur 20 keV-C-Implantation sein. Infolge der größeren Masse M_1 und Kernladungszahl Z_1 der Neonionen kann

über die von Lindhard und Scharff [79] entwickelte Beziehung für den elektronischen Energieverlust

$$\varepsilon_e(E_i) = 3,83 \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \left(\frac{E_i \text{ amu}}{M_1 \text{ keV}} \right)^{1/2} * 10^{-15} \text{ eVcm}^2 \quad (6)$$

festgestellt werden, daß die Intensität der elektronischen Abbremsprozesse bei 200 keV Ne-Ionen in Kohlenstoff wesentlich schwächer ist als für Kohlenstoff in Kohlenstoff. Es wirken in stärkerem Maße nukleare Wechselwirkungen auf die Ausgangsstruktur. Außerdem ist der Energieübertrag vom Ion auf die Matrixatome pro Tiefeneinheit bei Ne-Beschuß höher als bei der C-Implantation (Abb. 7.5.).

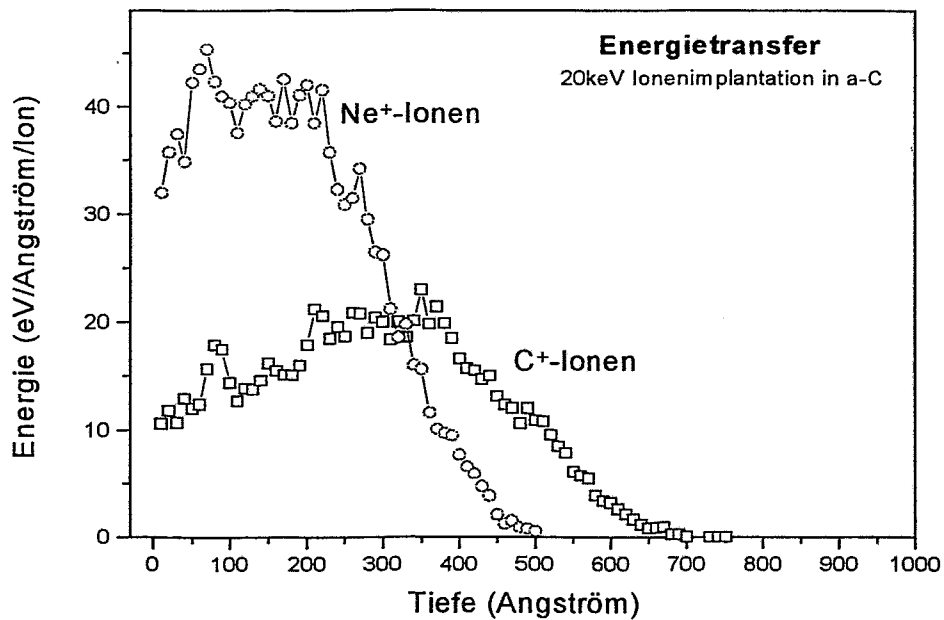


Abb. 7.5.a): Tiefenverteilung der vom Beschußion (Neon, Kohlenstoff) auf die Atome der Kohlenstoffmatrix übertragenen Energie bei 20 keV Implantation in ungeordneten Kohlenstoff (TRIM-Berechnungen).

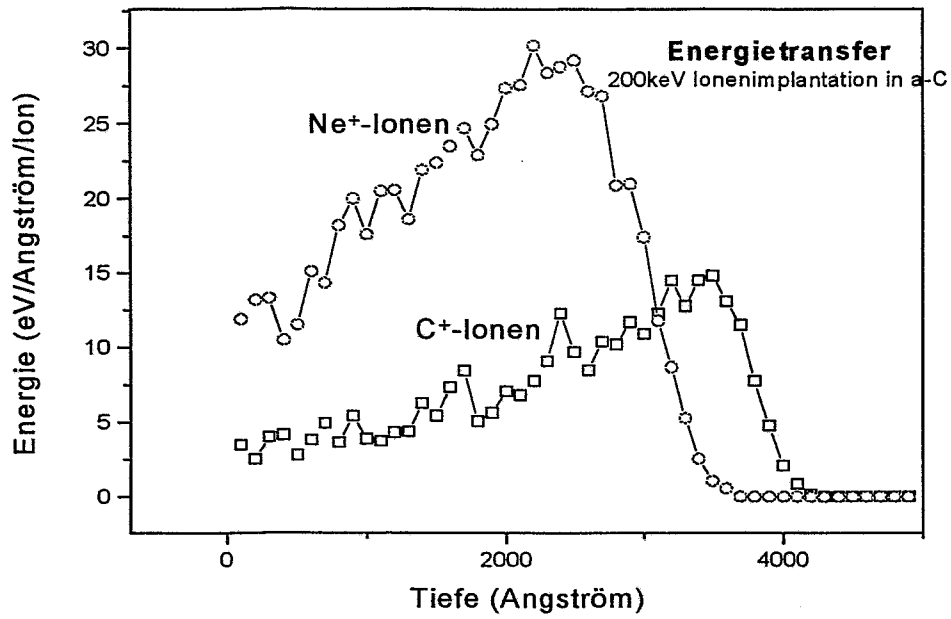


Abb. 7.5. b): Tiefenverteilung der vom Beschussion (Neon, Kohlenstoff) auf die Atome der Kohlenstoffmatrix übertragenen Energie bei 200 keV Implantation in ungeordneten Kohlenstoff (TRIM-Berechnungen).

7.2. Schichtstruktur

7.2.1. Ramanspektroskopie

Der Einfluß der 20keV C⁺ Ionenimplantation in eine repräsentative Kohlenstoffschicht wird aus den in Abb. 7.6. gezeigten Ramanspektren deutlich. Neben der Peakformveränderung als Funktion der Fluenz der implantierten Kohlenstoffionen ist auch eine Verschiebung der Peakposition erkennbar. Die exakte Analyse der Spektren mit entsprechenden Fitroutinen (siehe Kapitel 4.4.1.) soll im folgenden Aufschluß über mögliche Strukturänderungen hinsichtlich graphit- oder diamantartiger Modifizierung der Kohlenstoffschichten nach Kohlenstoffionenimplantation geben.

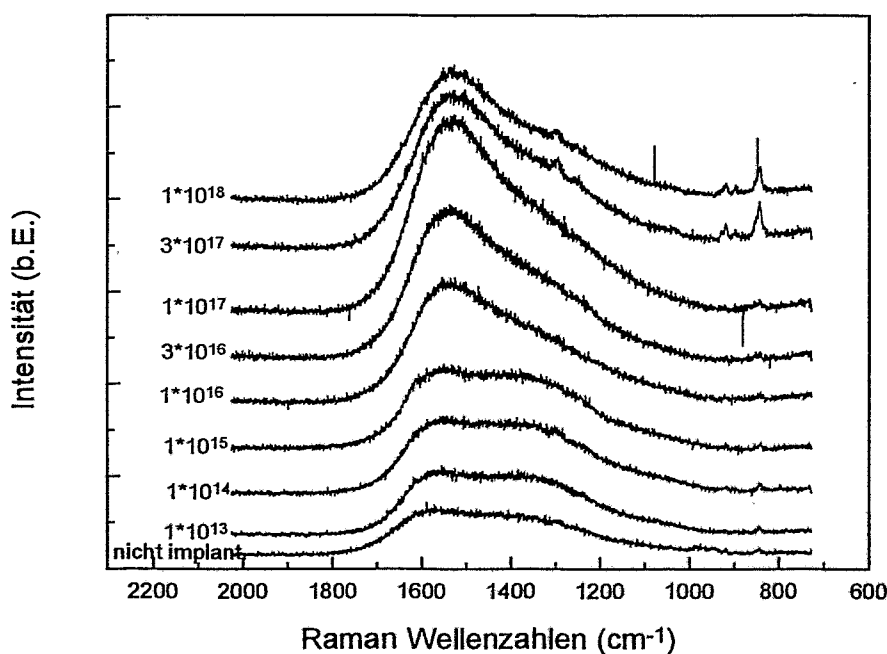


Abb. 7.6.: Ramanspektren einer nichtimplantierten IAE-Schicht und von 20 keV Kohlenstoff nachimplantierten Schichten als Funktion der Implantationsdosis

Zunächst werden die gefitteten Peakflächenverhältnisse von „disorder“- und „graphite“-Peak betrachtet. In Abbildung 7.7. ist der Verlauf der Flächenverhältnisse von D/G-Peak als Funktion der implantierten Dosis dargestellt. Es ist ersichtlich, daß der Intensitätsquotient beider Peaks bei kleinen Kohlenstofffluenzen zunächst schwach ansteigt, dann aber im Fluenzbereich zwischen 10¹⁵ und 10¹⁶ implantierten C⁺-Ionen drastisch abfällt, dieser Abfall setzt sich in geringerer Stärke mit weiter wachsender Fluenz fort. Dieser Verlauf der Peakintensitäten von „D“- und „G“-Peak ist ein deutlicher Hinweis auf strukturelle Änderungen durch die Kohlenstoffimplantation in Abhängigkeit von der implantierten Dosis. Die in Abb. 7.7. vergleichsweise eingezeichneten Härteverläufe der ionenstrahlmodifizierten Schichten zeigen eine deutliche Korrelation mit den Ramanpeak-

Verhältnissen. Einhergehend mit der raschen Abnahme der Raman-Intensitätsquotienten ab etwa 10^{15} Ionen/cm² nimmt die Schichthärte signifikant zu.

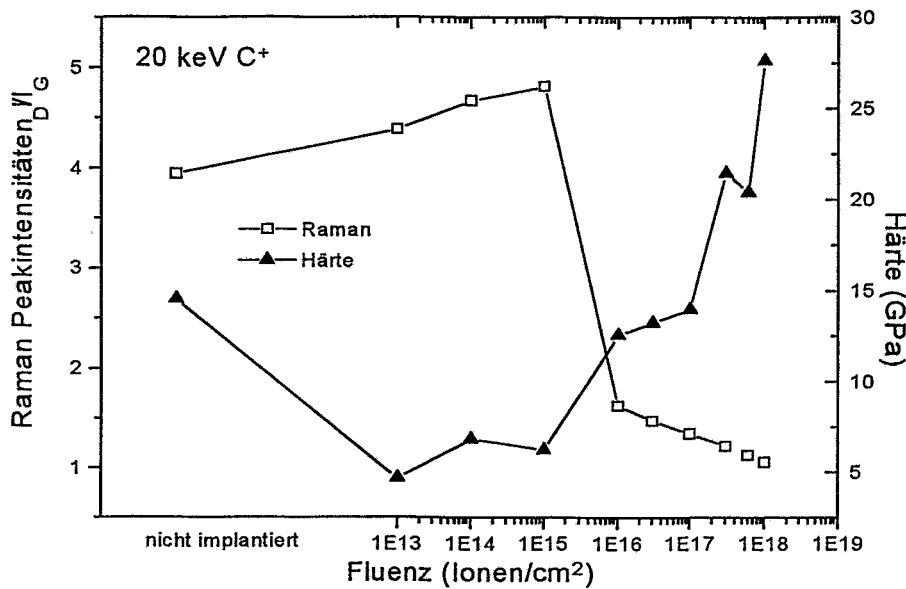


Abb. 7.7.: Raman-Peakintensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion der implantierten Fluenz für 20keV C⁺-Ionenimplantation im Vergleich zur jeweils ermittelten Härte bei 0,1g Last für eine 200eV Ne⁺-IAE Ausgangsschicht (I/N=1)

Die Untersuchung der Peakverschiebungen sowohl von „D“- als auch „G“-Peak als Funktion der Ionendosis zeigt einen starken Trend beider Peaks zu niedrigeren Wellenzahlen. In Abbildung 7.8. sind die Ergebnisse zusammengestellt. Eine zunächst geringfügige Verschiebung der Peakpositionen beider Peaks bei kleinen implantierten Fluenzen führt ab einer Dosis von 10^{15} bis zu 10^{16} implantierten Kohlenstoffionen zur deutlichen Verschiebung der Peakpositionen zu niedrigeren Wellenzahlen. Bei weiterem Anwachsen der implantierten Dosis verringert sich dieser Trend, speziell des Graphitpeaks wieder, ist jedoch noch

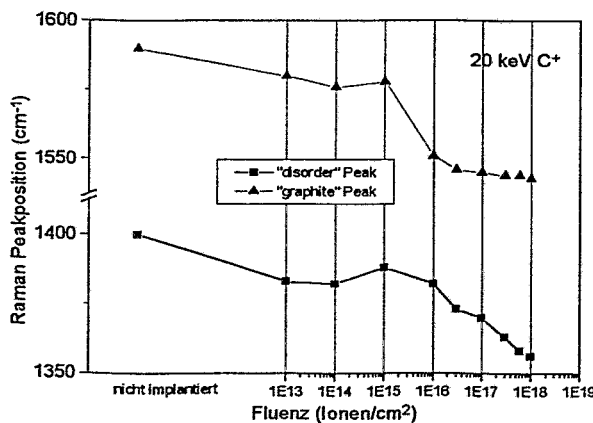


Abb. 7.8.: Raman- „G“- und „D“- Peakpositionen von implantierten (20 keV C⁺) und nichtimplantierten IAE-Schichten als Funktion der implantierten Fluenz

deutlich erkennbar. Die Änderung der Lage des Disorderpeaks ist bei höherer Fluenz ausgeprägter als die des Graphitpeaks.

Im Gegensatz zu den Peakpositionen ändern sich die Halbwertsbreiten beider Ramanpeaks entgegengesetzt. Die Abnahme der Halbwertsbreite des Disorderpeaks korreliert mit der Zunahme der Halbwertsbreite des Graphitpeaks mit steigender Dosis (Abbildung 7.9.). Die Halbwertsbreite des Graphitpeaks wächst insbesondere im Fluenzbereich zwischen 10^{15} und 10^{16} implantierten Kohlenstoffionen, ein weiterer Anstieg der implantierten Dosis führt hier zu keiner weiteren Peakverbreiterung, während die Peakbreite des Disorderpeaks ab etwa 10^{15} implantierten Kohlenstoffionen bis zur maximalen implantierten Fluenz von 10^{18} C-Ionen stetig kleiner wird.

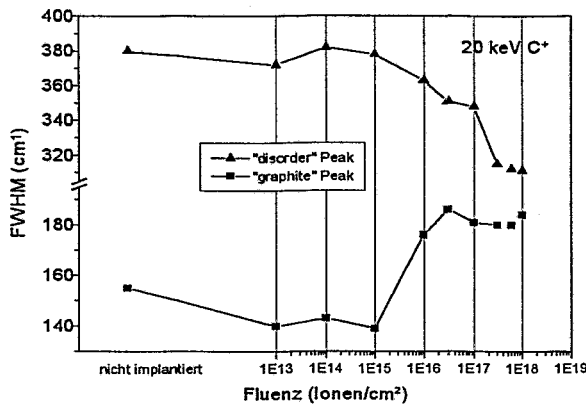


Abb. 7.9.: Raman- „G“- und „D“- Halbwertsbreiten (FWHM- full width at half maximum) von implantierten (20 keV C⁺) und nichtimplantierten IAE-Schichten als Funktion der Fluenz

Beide Effekte korrespondieren mit dem sprunghaften Verhalten der Intensitätsquotienten von Disorder- und Graphitpeak. Die Verschiebung der G-Peakposition zu niedrigeren Wellenzahlen kann mit zunehmendem Bindungswinkel-„Disorder“ und die Verschiebung des Disorderpeaks in die gleiche Richtung durch Kristall-„Disorder“ und/oder einem Anwachsen des sp^3 -gebundenen Kohlenstoffs der Schicht interpretiert werden [80]. Eine Verbreiterung des G-Peaks korreliert mit einem stärkeren Bindungswinkel-„Disorder“. Theoretisch berechnete Ramanspektren durch Beeman [81] zeigen für unterschiedliche Gehalte von sp^2 und sp^3 gebundenem Kohlenstoff in den Schichten eine Peakverschiebung des G-Peaks zu niedrigeren Wellenzahlen bei Modifizierung der Bindungswinkel und Bindungslängen im Vergleich zu reinem Graphit. Durch Zufügen von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff in das Modell erfolgt im Resultat ein kontinuierlicher Übergang des Ramanspektrums vom reinen Graphit zum Diamant, wobei eine weitere Verschiebung der Peakposition von D- und G-Peak stattfindet.

Peakintensitäten, -positionen und -halbwersbreiten weisen somit eindeutig in Richtung eines zunehmenden Gehaltes von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff in der Schicht mit wachsender Dosis implantierter 20 keV Kohlenstoffionen. Die Bestimmung der sp^2/sp^3 -Bindungsanteile mit Hilfe der Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) sollte die gefundenen Ramanergebnisse bestätigen und hinsichtlich des sp^3 -Gehaltes quantifizieren.

Die Analyse der Raman-Spektren der mit 20 keV Neonionen nachträglich implantierten Kohlenstoffschichten zeigt einen anderen Verlauf der Peakintensitäten, der jedoch mit den Härtewerten (wie in Abb. 7.7.) korreliert (Abb. 7.10.). Im Bereich geringfügig ansteigender Härte bei kleinen implantierten Neonfluenzen verringert sich das Peakflächenverhältnis I_D/I_G . Mit drastisch abnehmender Schichthärte bei hohen implantierten Dosen wächst es dann wieder an.

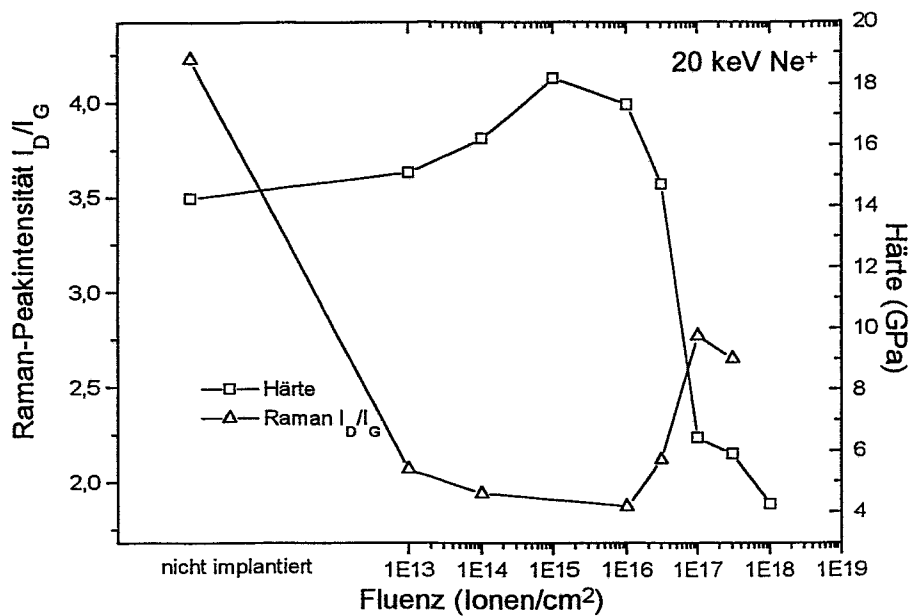


Abb. 7.10.: Raman-Peakintensitäten I_D/I_G als Funktion der implantierten Ne^+ -Fluenz im Vergleich zur gemessenen Schichthärte der modifizierten Schichten (20 keV)

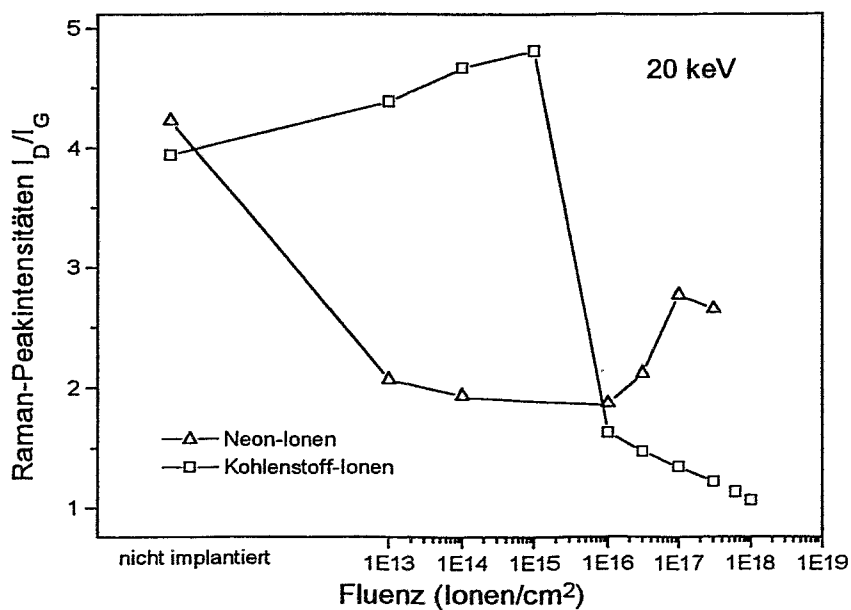


Abb. 7.11.: Raman-Peakintensitäten I_D/I_G als Funktion der implantierten Fluenz von Kohlenstoff- oder Neonionen (20 keV Energie)

In Abbildung 7.11. ist dieser Raman-Intensitätsverlauf der Neon implantierten Proben mit dem der Kohlenstoff implantierten Proben zum Vergleich dargestellt. Während hohe implantierte Fluenzen von Kohlenstoffionen einen starken Abfall des Raman-Peakintensitätsverhältnisses bei gleichzeitiger Verbesserung der Härte des Films bewirkt, zeigen hohe Neonionenfluenzen eine genau gegenteilige Wirkung. Der drastische Härteabfall wird begleitet von einem erneuten Anstieg des I_D/I_G -Verhältnisses. Einem drastischen Umschlagpunkt der I_D/I_G -Werte bei der Kohlenstoffimplantation zwischen 10^{15} und 10^{16} implantierten Kohlenstoffionen/cm² steht bei der analogen Neonimplantation eine Fluenz $>10^{16}$ Neonionen/cm² gegenüber, ab der sich die Implantation hinsichtlich stark abnehmender Härte oder wieder ansteigendem I_D/I_G -Verhältnis entgegengesetzt bemerkbar macht. Kleine implantierte Fluenzen wirken sich mit beiden Ionenarten (schichtbildend und nichtschichtbildend) ebenfalls entgegengesetzt wirkend aus.

Die Raman-Spektroskopie der mit 200keV Kohlenstoffionen implantierten Kohlenstoffschichten zeigt analog zu den Härtemessungen (siehe Kapitel 7.1.) keine deutliche Fluenzabhängigkeit der Ramanspektren an ca. 250-300nm dicken a-C-Filmen (Abb. 7.12.), was sicherlich hauptsächlich durch die große Reichweite der 200 keV-Kohlenstoffionen (siehe Kapitel 5.) bis in das Si-Substrat begründet ist und somit keine Verdichtung der Struktur durch schichtbildende Implantate erfolgt.

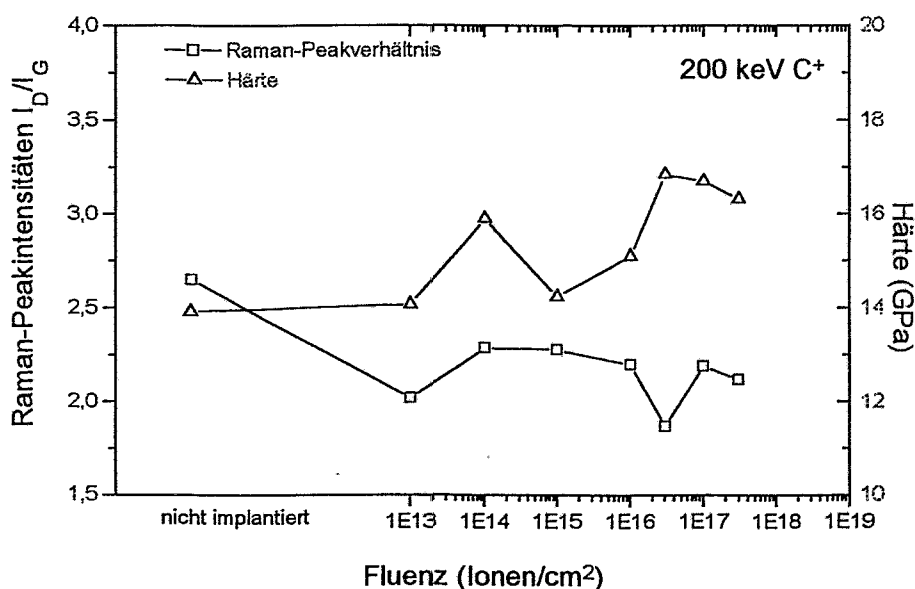


Abb. 7.12.: Raman-Peakintensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion der Nachimplantations-Fluenz von 200keV Kohlenstoffionen und im Vergleich zur gemessenen Härte der Schichten

Außerdem wird ersichtlich, wie bereits in Abschnitt 7.1. bei der Härteauswertung diskutiert, daß die dominierenden elektronischen Abbremsprozesse keinen nachweisbaren Einfluß auf das Ausgangsmaterial ausüben. Die Implantation mit 200 keV Neonionen verursacht stark fluenzabhängige I_D/I_G -Verhältnisse der Raman-Spektren (Abb. 7.13.), die jedoch nicht in das bisher diskutierte Bild passen, wenn man sie mit den Härteresultaten aus Abb.7.2. vergleicht. Dies

kann das Resultat einer starken Graphitisierung im Bereich der projizierten Reichweite der Neonionen oder der direkte Neoneinbau (Bläschensegregation?) sein. Der Härteabfall der modifizierten „vergrabenen“ Schicht konnte auf Grund des geringen Indentereindruckes bei der gewählten einheitlichen Last nur andeutungsweise im Vergleich zur 20 keV Ne-implantierten Probe nachgewiesen werden. Die Anwendung von dünneren Schichten (ca. 100nm) für die 200 keV-Neonimplantation zwecks Anpassung der Ionenreichweite > Schichtdicke führte zu äußerst schwachen Ramanintensitäten, die schlecht auswertbar waren, Untersuchungen mit Ionen höherer Energie und somit Reichweite bieten sich hier an.

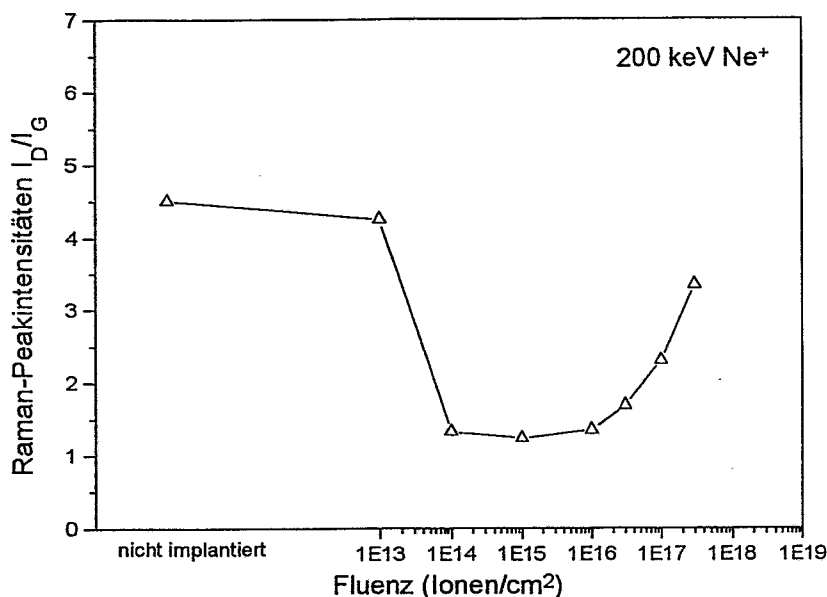


Abb. 7.13.: Raman-Peakintensitätsverhältnisse I_D/I_G als Funktion der 200 keV Neonionen nachimplantierten Kohlenstoffschichten

Zusammenfassend können die Raman-Untersuchungen als gut geeignet eingeschätzt werden, um zur Identifikation von Strukturänderungen durch Ionenimplantation beizutragen. Sie liefern eindeutige Hinweise hinsichtlich Graphitisierung und Amorphizität der postimplantierten Schichten. Als vergleichende Untersuchungen sind sie auch geeignet, Trends hinsichtlich der Zusammensetzung von sp^2/sp^3 -gebundenen Kohlenstoffnetzwerken zu identifizieren, eine quantitative Bestimmung des Hybridisierungszustandes im Netzwerk ist gegenwärtig jedoch noch nicht möglich. Erste Ansätze zur Nutzung der schnellen und einfachen Raman-Spektroskopie zur halbquantitativen Klassifizierung der sp^2/sp^3 -Hybridisierung von Kohlenstoffschichten werden jedoch gegenwärtig untersucht [82].

7.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Raman-Ergebnisse haben Trends im chemischen Bindungsverhalten ionenimplantierter IAE-Kohlenstoffschichten aufgezeigt. Die Möglichkeit, durch Variation der Ionendosis bei der nachträglichen C-Ionenimplantation (20 keV) die Schichthärte in einem großen Bereich bis weit über die Ausgangswerte zu kontrollieren (Abb. 7.1), ist von grundlegender Bedeutung sowohl für das Verständnis der C-Hybridisierungsmechanismen als auch für mögliche Anwendungen. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie soll bevorzugt dieser Effekt studiert und strukturelle Aussagen gewonnen werden.

Ausgehend von den im Abschnitt 4.4.2. dargestellten Resultaten wurde als Ausgangsprobe für die Implantationen eine 200 eV Ne-IAE-Schicht ausgewählt, die bei einem I/N-Verhältnis von ca. 1 hergestellt wurde (Abb. 7.14.), die im weiteren als Probe a bezeichnet wird.

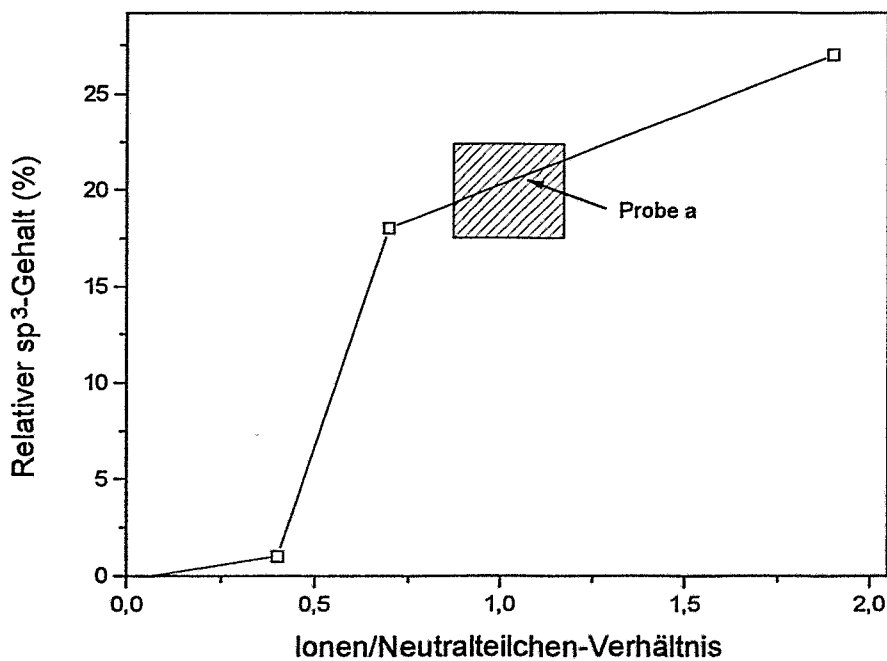


Abb. 7.14.: I/N-Bereich und die dazugehörige mit EELS ermittelte relative sp^3 -Konzentration von 200 eV-Ne-IAE-Kohlenstoffschichten, aus dem die für die C-Implantation und EELS-Untersuchungen ausgewählte Probe a stammt (vgl. Auch Abschnitt 4.4.2.).

Vergleichbare Gebiete der Referenzprobe a wurden mit 5 unterschiedlichen C-Ionendosen (20 keV) im interessierenden Bereich zwischen 1×10^{14} und 1×10^{18} Ionen/cm² implantiert (Proben b - f, vgl. Tab. VII-1).

Die C-1s-Energieverlustkantenform der Probe a in Abb. 7.16. ist ähnlich der von Graphit, was auf eine sp^2 -reiche Nahordnung mit geordneten Bereichen schließen läßt. Mit der Implantation ändert

sich die Kantenform zu einer, die mit ungeordnetem Kohlenstoff vergleichbar ist. Dieser Effekt wird mit zunehmender Ionendosis noch deutlicher. Aus den C-K-Kantenspektren wurde der relative sp^3 -Anteil entsprechend der in [32] beschriebenen Prozedur abgeschätzt. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2. erläutert, wurde der Probe mit dem geringsten Anteil sp^3 -gebundener Kohlenstoffatome ein sp^3 -Gehalt von 0% zugeordnet. Mit steigender Dosis ist eine Zunahme der vierfach-Koordination der C-Atome feststellbar. Jedoch zeigt sich bei Fluenzen von 10^{16} Ionen ein lokales Minimum mit 5 % sp^3 -Gehalt. Bei 10^{17} Ionen und höheren Dosen ist dann eine deutliche Zunahme des sp^3 -Anteils im Netzwerk feststellbar (bis 22 %).

Die aus den Plasmonenspektren (Abb. 7.15.) ermittelten Wert für die Plasmonenenergie E_p (Lage des Hauptplasmons) sind ebenfalls in Tab. VII-1 zusammengefaßt. Ausgehend von der Referenzprobe a verringert sich bei der kleinsten Dosis die Hauptplasmonenlage auf 26,7 eV und steigt dann mit zunehmenden Dosen monoton bis auf 27,9 eV an. Die Plasmonenenergie ist ein Indikator für strukturelle Änderungen infolge ihrer Abhängigkeit von der Valenzelektronenzustandsdichte und somit von der Massendichte des untersuchten Materials [83]. Die aus diesem Zusammenhang unter Berücksichtigung eines angenommenen Wasserstoffgehaltes in den Proben von 5 at% abgeschätzten Massendichten verdeutlichen den Einfluß der nachträglichen Ionenimplantation anschaulich (Tab. VII-1). Ausgehend von bereits relativ dichten IAE-Kohlenstoffschichten bei 200 eV-Ne-IAE ($I/N \approx 1$) korreliert das Dichteverhalten mit dem Härtetrend (Abb. 7.1). Der Dichteabnahme bei kleinen Ionendosen folgt ein kontinuierlicher Anstieg mit weiterer Dosissteigerung. Die mit der Dosissteigerung schwach abnehmenden Intensitäten des $\pi-\pi^*$ -Übergangs bei 5 bis 6 eV (Abb. 7.15.) sollten eine mögliche Fehlinterpretation der hohen Plasmonenlagen ausschließen. Die niederenergetischen Verlustspektren von Graphit ($q \parallel c$ bzw. $q \perp c$, q : übertragener Wellenvektor) weisen neben dem Hauptplasmonpeak bei ca. 18 bzw. 27 eV jeweils einen schmalen und intensiven niederenergetischen Peak bei 4 bzw. 7 eV auf [84]. Somit sind die Plasmonenenergien um 27 eV mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht graphitischem Kohlenstoff zuzuordnen.

Tab. VII-1: Einfluß der Ionenimplantation auf die mittels EELS untersuchte Schichtstruktur

Probe	C-Implantationsdosis (20 keV)	Relativer sp^3 -Anteil (%)	Hauptplasmonenlage (eV)	Schichtdichte aus Plasmonenlage (g/cm ³)
a	-	0 (Referenz)	27,1	2,6
b	$1 \cdot 10^{14}$ Ionen	8	26,7	2,5
c	$1 \cdot 10^{16}$ Ionen	5	27,1	2,6
d	$1 \cdot 10^{17}$ Ionen	19	27,3	2,7
e	$5 \cdot 10^{17}$ Ionen	18	27,6	2,7
f	$1 \cdot 10^{18}$ Ionen	22	27,9	2,8

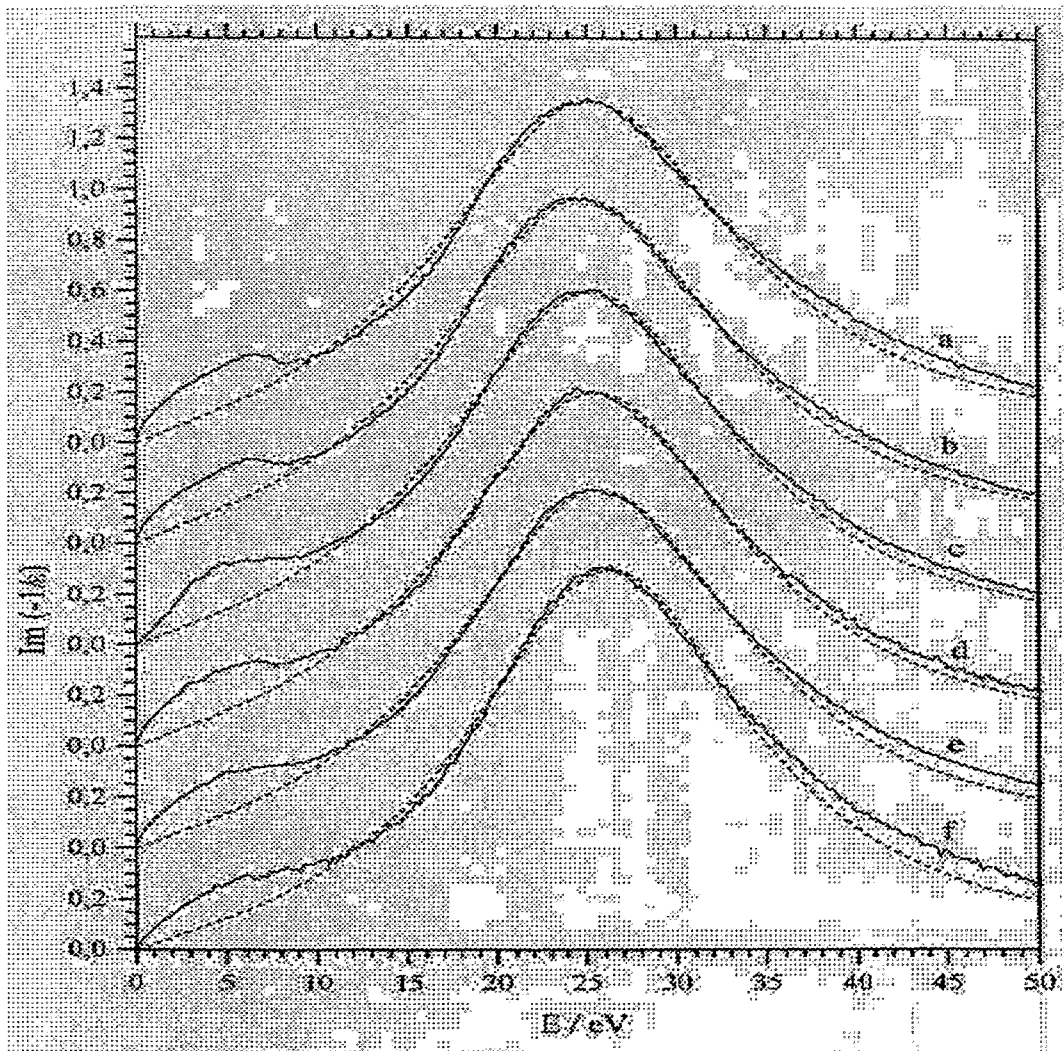


Abb.7.15.: Niederenergetische Verlustspektren der Ausgangsprobe (a) und der Proben nach der 20 keV C^+ -Ionenimplantation mit unterschiedlichen Dosen (b) 10^{14} Ionen/cm², (c) 10^{16} Ionen/cm², (d) 10^{17} Ionen/cm², (e) 5×10^{17} Ionen/cm² und (f) 10^{18} Ionen/cm².

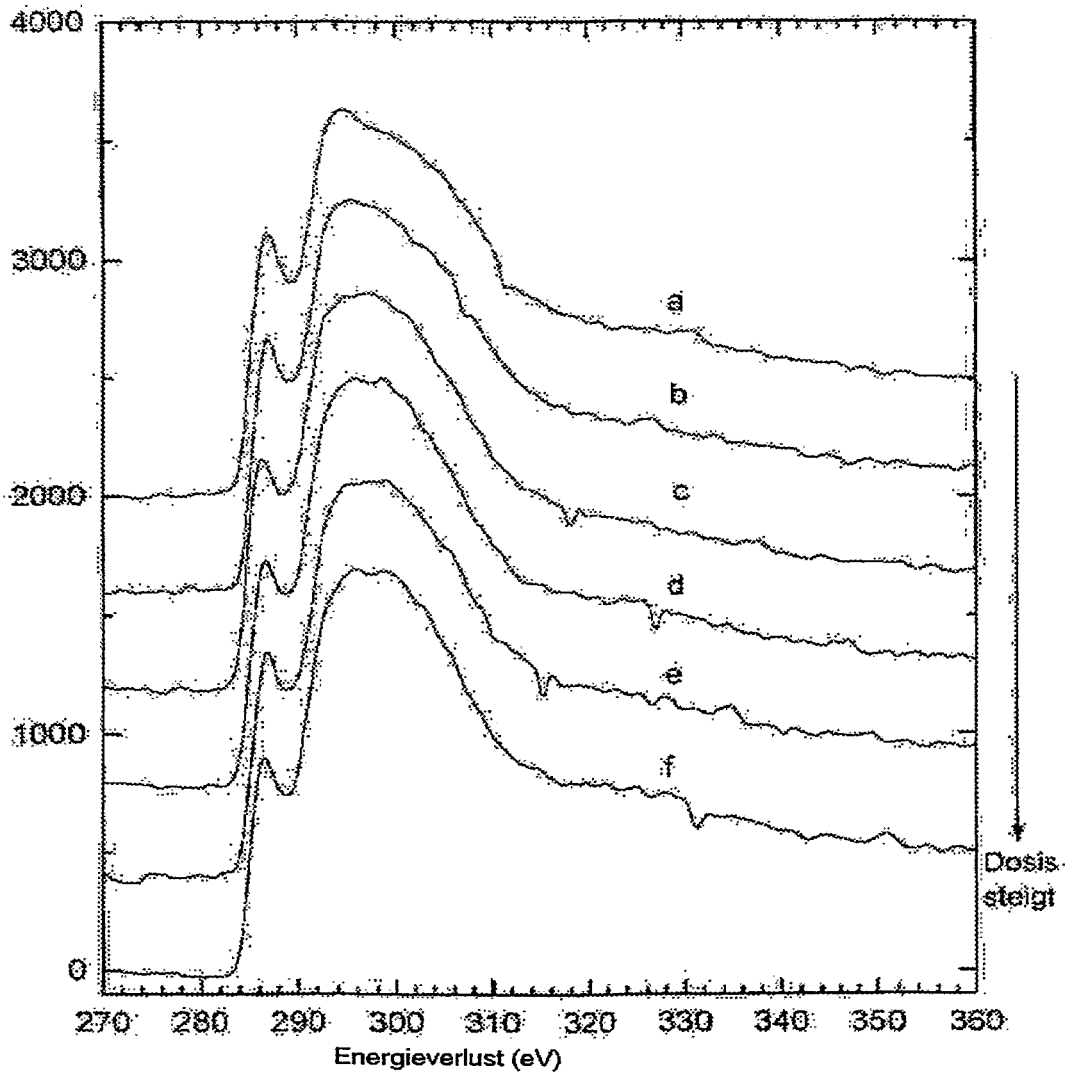


Abb. 7.16.: C-1s-Energieverlustkantenspektrum der Ausgangsprobe (a) und der Proben nach der 20 keV C⁺-Ionenimplantation mit unterschiedlichen Dosen (b) 10¹⁴ Ionen/cm², (c) 10¹⁶ Ionen/cm², (d) 10¹⁷ Ionen/cm², (e) 5x10¹⁷ Ionen/cm² und (f) 10¹⁸ Ionen/cm².

Die Reduzierung der π - π^* -Übergangintensitäten bei 6eV mit steigender Ionendosis deutet auf eine Abnahme der Anzahl sp^2 -gebundener C-Atome hin und korreliert mit den Ergebnissen der höherenergetischen Verlustmessungen. Der Trend in der Variation der Massendichte ist vergleichbar mit der Änderung der Schichteigenschaften (Härte, elektrische Leitfähigkeit, Ramanspektroskopie). Durch die 20 keV-C-Ionenimplantation wird, wie bereits in Abschnitt 7.1 auf der Grundlage der Härteuntersuchungen vorausgesagt, ein erhöhter Anteil sp^3 -gebundener Kohlenstoffatome induziert. Dieser Effekt ist bei Dosen von 1×10^{17} Ionen/cm² und höher deutlich erkennbar. Neben den hohen Defektbildungsdichten bewirkt die zusätzliche Deponie schichtbildender Kohlenstoffteilchen (ca. 10 bis 100 at.% der Zahl der ursprünglich vorhandenen C-Atome werden nachträglich implantiert) die Umwandlung von sp^2 in sp^3 -gebundene C-Atome. Die zusätzlichen Kohlenstoffteilchen sowie in der Kaskade gebildete Recoils werden infolge ihrer kinetischen Energie im originalen Netzwerk an möglichen Plätzen (z. B. auf Zwischengitterplätze) deponiert. Hierdurch kann die Teilchendichte lokal den maximalen Wert der Diamantstruktur in einer eigentlich sp^2 -dominierten Atomanordnung erreichen oder sogar überschreiten. Die Bindungsabstände können unter die bekannten Werte komprimiert werden und im atomaren Bereich entstehen hohe Drücke, die im Kohlenstoffphasendiagramm [85, 86] zum Überschreiten der Phasengrenze Graphit-Diamant beitragen können. Ab initio Berechnungen [87] druckinduzierter Übergänge von Graphit zu Diamant stützen diese Überlegungen. Kurzzeitig befindet sich das Gesamtsystem in einem angeregten Zustand. Neben der bevorzugten Relaxation in den energetisch günstigeren sp^2 -gebundenen Zustand können unter derartigen Bedingungen auch die in der freien Energie nur um 0,03 [88] bis 0,3 [89] eV höher gelegenen sp^3 -Zustände gebildet und eingefroren werden.

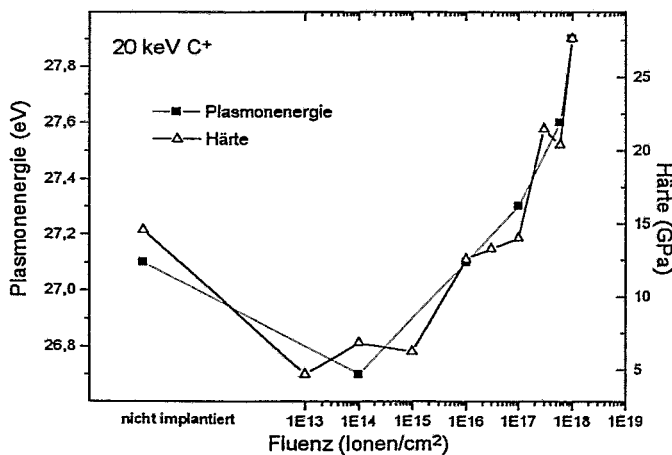
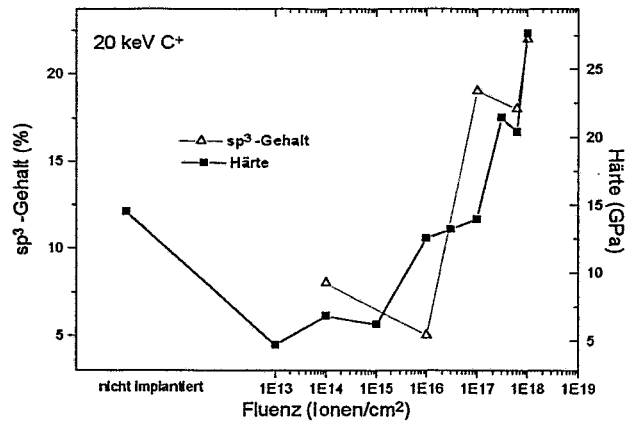


Abb. 7.17.: Mit EELS gemessene Plasmonenergie von 20 keV C⁺ implantierten und nichtimplantierten IAE-Kohlenstoffschichten als Funktion der Fluenz im Vergleich zur jeweiligen Härte, gemessen mit 0,1g Last.

Neben der ioneninduzierten nachträglichen Transformation von sp^2 - in sp^3 hybridisierten Kohlenstoff sollten die entstandenen Defekte für ein verspanntes Netzwerk verantwortlich sein, welches zu erhöhten Härtewerten führt. Die breiten diffusen Beugungsringe der implantierten Proben schließen eine mit der Änderung des Hybridisierungszustandes verbundene Kristallisation aus. Dagegen deutet die schwach sichtbare Doppelringstruktur der unbehandelten Referenzprobe auf lokal geordnete sp^2 -gebundene Bereiche hin.

Abb. 7.18.: Mit EELS gemessene relative sp^3 -Gehalte von 20 keV C^+ implantierten und nichtimplantierten IAE-Kohlenstoffschichten als Funktion der implantierten Fluenz im Vergleich zur jeweiligen Härte, gemessen mit 0,1g Last.



Neben der ioneninduzierten Änderung der Schichtstruktur verursacht der Einbau zusätzlicher Kohlenstoffteilchen eine Volumenexpansion im Ausgangsmaterial. In Abhängigkeit von der Ionendosis wächst im Material eine Zwischenschicht.

Aus der Abbremsung hochenergetischer Elektronen (200 keV) bei Transmissionsexperimenten kann aus dem Energieverlust beim Durchgang durch die dünne Schicht unter Annahme einer entsprechenden Massendichte die Probendicke abgeschätzt werden. Abb. 7.19. zeigt die so ermittelten Dickenwerte in Abhängigkeit von der Ionendosis. Die Ausgangsschichtdicke von ca. 60 nm entspricht bei einer angenommenen Materialdichte von 2,5 g/cm³ annähernd $7,4 \times 10^{17}$ Atomen/cm².

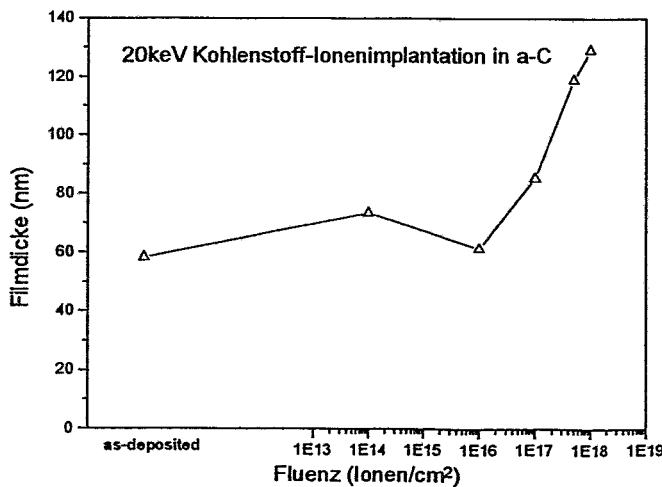


Abb. 7.19.: Effekt der Ionendosis auf die Schichtdicke bei 20 keV Kohlenstoffimplantation in

Unter Annahme einer Materialdichte von 2,89 g/cm³ verursacht eine Dosis von 1×10^{18} Kohlenstoffionen/cm² (20 keV) eine Verdopplung der Ausgangsdicke. Diese Überlegungen korrelieren sehr gut mit den mikroskopisch ermittelten Dickenwerten, müssen aber unter

Berücksichtigung der Zerstäubungswirkung bei der Implantation korrigiert werden. Infolge des mit dem Simulationsprogramm TRIM abgeschätzten Zerstäubungskoeffizienten von 0,3 Atome pro Ion beim 20 keV C-Ionenbeschuss senkrecht auf eine ungeordnete Kohlenstoffmatrix mit einer Dichte von 2,5 g/cm³ und einer Oberflächenbindungsenergie von 7,4 eV [90] werden ca. 3×10^{17} Kohlenstoffteilchen/cm² abgestäubt. Somit ergibt sich eine resultierende mittlere Dichte im Gesamtschichtvolumen bei der Implantation mit 1×10^{18} Ionen/cm² von 2,4 g/cm³. Unter Berücksichtigung von Dickeninhomogenitäten im Ausgangsmaterial von $\pm 10\%$ und der Kenntnis, daß die TEM-Dickenmessung von der tatsächlichen Dichte des zu untersuchenden Materials und

somit von der genauen Kenntnis der mittleren freien Weglänge der Elektronen in der entsprechenden Kohlenstoffmatrix abhängt, ist die 15%-ige Abweichung des theoretisch ermittelten Dichtewertes von der mittels EELS-Ergebnissen bestimmbaren Dichte von $2,8 \text{ g/cm}^3$ recht befriedigend. Exakte Messungen der Dickenänderungen der Kohlenstofffilme durch Hochdosisimplantation wurden deshalb mittels Röntgenreflektometrie versucht (siehe Kapitel 7.3.4.). Die TEM-Hochauflösungsabbildungen, in denen nur eine ungeordnete Schichtstruktur (Proben a-f) erkennbar ist, bestätigen die Aussagen der Elektronenbeugungsexperimente. Die untersuchten Proben können der großen Gruppe des amorphen Kohlenstoffs zugeordnet werden. Die mit der höchsten Dosis beschossene Probe zeigt (Hellfeld-Abbildung) bei ca. 73.000-facher Vergrößerung Inhomogenitäten mit Dimensionen bis zu ca. 50 nm in den Schichten. Porte und Mitarbeiter [91] fanden bei Untersuchungen des Einzelbeschusses von Graphitoberflächen mit Argon- und Xenonionen (50 keV, 150 keV) die oberflächliche Bildung von Hügeln mit mittleren Ausmaßen von 2,4 bis 5,1 Å (Höhe) und 45 bis 50 Å (Durchmesser). Sie machen für diese Modifikation der Oberflächentopographie die gebildeten Defekte und defektinduzierte innere Spannungen verantwortlich. Die von uns gefundenen Inhomogenitäten haben bis zehnfach so große Dimensionen (Durchmesser) und sollten somit anderen Erscheinungen zugeschrieben werden. Die unterschiedlichen Phasenkontraste (hell, dunkel) können entweder (i) von verschiedenen Elementen stammen, (ii) auf unterschiedliche Schichtdicken bei angenommen gleichen Volumendichten zurückgeführt werden (iii) oder durch Volumina unterschiedlicher Dichte hervorgerufen werden. Elementanalysen aus den hochenergetischen Energieverlusten bei EELS ergaben eine nahezu verunreinigungsfreie Probe (99,00 at% Kohlenstoff). Somit sollten die Kontrastunterschiede nicht oder nur auf sehr geringe Verunreinigungen hinweisen. In der Probe könnten sich Poren gebildet haben. Außerdem ist es möglich, daß in einer dichteren Kohlenstoffmatrix weniger dichte Einschlüsse mit Durchmessern von 2 bis 50 nm entstanden sind. Genauere Aussagen sind zum heutigen Zeitpunkt nicht möglich. Eine Segregation von verdampftem Kathodenmaterial an der Filmoberfläche von der Ionenquelle (Wolfram) wird im Zusammenhang mit den Reflektometriemessungen diskutiert und mit RBS analysiert.

7.2.3. Elektrische Leitfähigkeit

Änderungen der Kristallinität oder des Hybridisierungszustandes des Kohlenstoffnetzwerkes durch Postimplantation sollten sich auch in der elektrischen Leitfähigkeit der modifizierten Filme zeigen. Überwiegend sp^2 -hybridisierte amorphe Kohlenstoff-Strukturen ähneln in ihrem elektrischen Leitfähigkeitsverhalten mehr dem des Graphits, wo der elektrische Widerstand metallischen Charakter aufweist ($10^0 \dots 10^{-4} \Omega\text{cm}$). Eine reine sp^3 -Struktur, wie sie im Diamant vorliegt, weist einen relativ hohen elektrischen Widerstand auf ($\geq 10^{13} \Omega\text{cm}$). Von amorphen Kohlenstoffschichten sind Widerstände im Bereich von 10^0 bis 10^{12} bekannt.

Unabhängig vom absolut gemessenen Wert, sollten Strukturänderungen durch Postimplantation deutlich meßbare Leitfähigkeitsänderungen bewirken.

Es wurden zwei hinreichend bekannte Meßprinzipien zur Messung der Widerstandsänderungen eingesetzt:

- 4-Spitzen-Meßmethode
- Spreading Resistance oder 2-Spitzen-Methode

Mit der 4-Spitzenmethode wird der Widerstand im wesentlichen integral über die gesamte Filmdicke durch Messung des Spannungsabfalls zwischen den Spitzen gemessen, d.h. die durch Ionenimplantation nur teilweise und tiefenabhängig modifizierte Schicht wird bei dieser Widerstandsmessung durch Erfassung der Gesamtschichtdicke nicht tiefenaufgelöst erfaßt. Eine Widerstandsänderung durch Ionenimplantation in einen Teil der Schichtdicke sollte dennoch im spezifischen Widerstand der Gesamtschicht sichtbar sein.

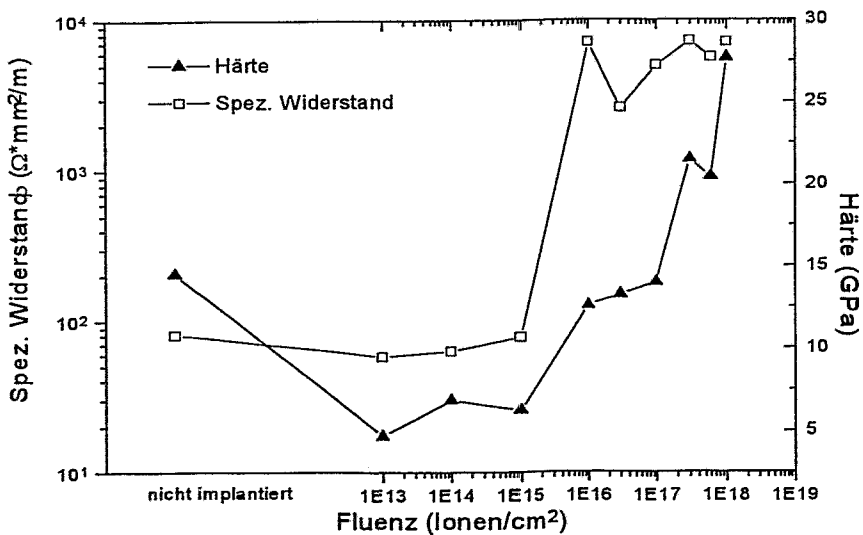


Abb. 7.20.: Spezifischer elektrischer Widerstand der IAE-Kohlenstoffschichten vor und nach 20 keV C^+ Ionenimplantation als Funktion der implantierten Fluenz (4-Spitzen-Meßplatz) vergleichend zur gemessenen Härte der jeweiligen Proben bei 0,1g Last

Mit der „Spreading resistance“-Methode wurde versucht, den Widerstand der Filme tiefenabhängig zu untersuchen, indem vom ionenimplantierten Film ein keilförmiger Dünnschliff mit sehr kleinem Keilwinkel ($<0,5^\circ$) hergestellt wurde und die Leitfähigkeit zwischen zwei Spitzen als Funktion der Position auf dem Meßkeil gemessen wurde.

Hiermit sollten tiefenabhängige Änderungen der Struktur durch Ionenimplantation im Leitfähigkeitsergebnis sichtbar gemacht werden. Eine nicht eindeutige Zuordenbarkeit des an der Messung beteiligten Schichtvolumens („spreading effect“) verschmiert mit dieser Meßanordnung eine exakte Tiefenskala der Messung, sollte aber tiefenabhängige Änderungen der Struktur erfassen.

In der Abbildung 7.20. sind die mit der 4-Punkt-Methode gemessenen Leitfähigkeiten als Funktion der implantierten Fluenz von 20 keV Kohlenstoffionen dargestellt. Der original abgeschiedene amorphe Kohlenstoff weist einen spezifischen elektrischen Widerstand von etwa $80 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ auf, was auf überwiegend sp^2 -gebundenen Kohlenstoff in der Schicht hinweist. Kleine Fluenzen (20 keV C^+ -Nachimplantation) bewirken keinerlei nachweisbare Änderung des spezifischen Widerstandes bis zu einer Fluenz von 10^{15} Ionen/ cm^2 . Der spezifische elektrische Widerstand steigt jedoch sprunghaft um zwei Größenordnungen ab einer implantierten Fluenz von 10^{16} C^+/cm^2 an. Eine weitere Erhöhung der Fluenz hat auf den Widerstand jedoch keine Auswirkung. Ein Vergleich des Widerstandsverlaufes mit der gemessenen zugehörigen Härte der implantierten Proben in Abb. 7.20. zeigt eine exzellente Korrelation der mechanischen und elektrischen Eigenschaften.

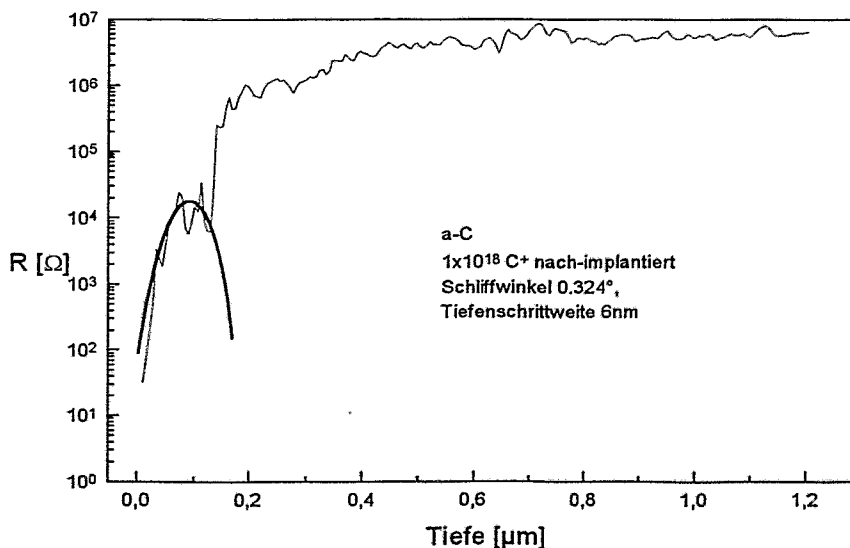


Abb. 7.21.: Tiefenabhängiger Schichtwiderstand eines IAE-Kohlenstofffilms nachimplantiert mit 10^{18} C^+ Ionen/ cm^2 („Spreading resistance“ Meßplatz)

Der Versuch der Messung der tiefenabhängigen Leitfähigkeit durch Keilschliff einer implantierten Probe mit einem Winkel von $0,324^\circ$ und ortsabhängiger Leitfähigkeitsmessung des Keils mit der

Zwei-Punkt-Methode (Spreading resistance) ist in Abbildung 7.21. zu sehen. Das Leitfähigkeitsprofil der ca. 200nm dicken Probe (mit $10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ implantiert) erstreckt sich über die gesamte Schichtdicke der Probe und läßt sich mit einem Gauss'schen Verlauf beschreiben. Der Sprung in der gemessenen Leitfähigkeit zwischen Film und Si-Substrat ist deutlich ausgeprägt, aber nicht ideal, was sicher zum einen durch Interlayerstrukturen (SiC) aber auch durch Spannungen im Film determiniert ist, die im Interfacebereich in das Substrat wirken. Die Dynamik des so gemessenen Widerstandes erstreckt sich tiefenabhängig über mehr als drei Größenordnungen in der Kohlenstoffschicht. Deutlich ist im Filmmitteln, im Bereich des Implantationsmaximums der höchste gemessene Widerstand registriert worden. Durch den „spreading“-Effekt kommt es zu einer Verschmierung und Verflachung des Meßprofils und durch die Unkenntnis der bei den Messungen exakt erfaßten Tiefe der Leitfähigkeit lassen sich keine spezifischen elektrischen Widerstände berechnen. Da keine weiteren umfassenderen Untersuchungen zum elektrischen Widerstand der ionenimplantierten Kohlenstoffschichten durchgeführt wurden, können die hier gezeigten Ergebnisse nur als unterstützender Hinweis zu den anderen ausführlicher angewendeten Charakterisierungsmethoden dienen.

7.2.4. Röntgenreflektometrie

Durch Anwendung von röntgenreflektometrischen Messungen soll untersucht werden, welchen Einfluß die Nachimplantation der IAE-Kohlenstoffschichten mit Kohlenstoffionen auf die Dichte, die Dicke, die Rauhmigkeit der Filme und die eventuelle Entstehung von Dichtegradienten hat. Mit dem Aufkommen immer leistungsfähigerer Röntgen-Quellen gewinnt die Untersuchung und Charakterisierung von Oberflächen mit Röntgenstrahlen zunehmend an Bedeutung. Kenngröße ist hierbei der komplexe Brechungsindex $n = 1 - \delta - i\beta$. Sein Realteil δ ist proportional zu λ^2NZ , d.h. dem Quadrat der Wellenlänge λ und dem Produkt aus Atomzahldichte N und Ordnungszahl Z ; sein Imaginärteil β ist proportional zu $\lambda\mu$ mit μ als (wellenlängenabhängigem) Absorptionskoeffizienten [92, 93].

In geeigneter Experimentgeometrie läßt sich dann die Oberfläche element- und tiefenprofilspezifisch von wenigen 10 \AA bis zu einigen 100 nm zerstörungsfrei bezüglich Dichte und Dicke charakterisieren. Routinemäßig verwendet man z. B. die Reflektometrie im eigentlichen Sinn in $\Theta/2\Theta$ -Streugeometrie. Hierbei trifft monochromatische Röntgenstrahlung unter dem Einfallswinkel Θ_i auf die Probe, und man detektiert die elastisch reflektierte Strahlung unter dem Austrittswinkel $\Theta_f = \Theta_i$, vgl. Abb. 7.22. Einfallende und reflektierte Strahlung liegen dabei in derselben Vertikalebene senkrecht zur Oberfläche. Besteht die Probe aus einer Deckschicht auf einem Substrat, so erhält man den in Abb. 7.24. gezeigten typischen Reflektivitätsverlauf (die auf Eingangsintensität normierte Streuintensität): Totalreflexion bis zum kritischen Winkel $\Theta_c = (2\delta)^{1/2}$, danach über mehrere Dekaden abfallende, oszillierende Intensität. Die sog. Kiessig-Oszillationen sind dabei eine Interferenz der unmittelbar an der Oberfläche und der am Interface zum Substrat gestreuten Strahlung. Rauhmigkeiten sowohl an der Oberfläche als auch am Interface vermindern zusätzlich die Reflektivität. Damit erhält man aus dem gemessenen

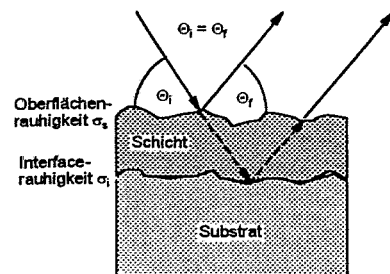


Abb. 7.22.: Probengeometrie.

Reflektivitätsverlauf (aufgetragen gegen den Einfallswinkel) die charakteristischen Probengrößen Dichte (bzw. Dichtegradient), Schichtdicke und Oberflächen- bzw. Interfacerauhigkeit. Da diese Größen miteinander verknüpft den Reflektivitätsverlauf festlegen, erhält man sie am genauesten durch einen Vergleich der Meßdaten und Kurvensimulationen mit den Kenngrößen als Parameter. Die Theorie hierzu liefert die rauhigkeitsmodifizierte Fresnel-Reflektivität [92, 93]. In einem iterativen Prozeß läßt sich die Röntgenreflektivität auf immer mehr, tieferliegende Schichten, also auf Multischichtsysteme ausdehnen. Die Struktur der Schicht(en) spielt keine Rolle, es lassen sich kristalline, amorphe oder flüssige Substanzen gleichermaßen untersuchen. Die leistungsfähigsten Röntgenquellen sind heute Synchrotronstrahlungsquellen. So sind auch die nachfolgend aufgeführten Messungen an der ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) in Grenoble, Frankreich, und am HASYLAB (*Hamburger Synchrotronstrahlungslabor*) durchgeführt worden – und zwar im Rahmen der Vorbereitungsarbeiten für das ROBL-Projekt (*Rosendorfer Beam Line*) an der ESRF. Abb. 7.23. zeigt schematisch den prinzipiellen Meßaufbau.

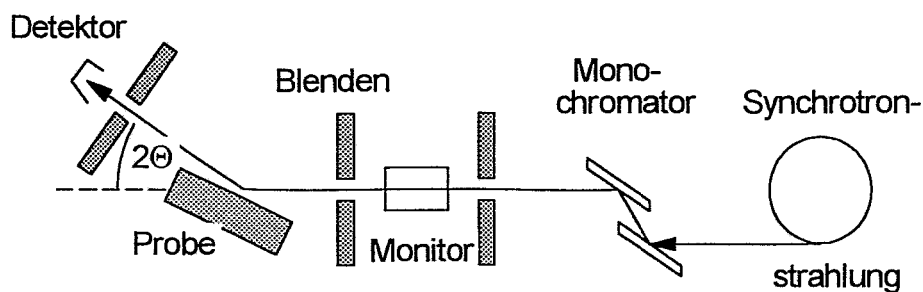


Abb. 7.23.: Meßaufbau an einer Synchrotronstrahlungsquelle.

Untersucht wurden drei mit IBAD hergestellte amorphe Kohlenstoffschichten: C30, C85 und C100, teilweise abgerastert an mehreren Oberflächenstellen (Strahlquerschnitt typischerweise $2 \times 0.1 \text{ mm}^2$). Tabelle VII-2 zeigt die jeweiligen Herstellungs- bzw. Bearbeitungsparameter.

Tab. VII-2: Probenparameter für Röntgenreflektometrie

Probe	ca. deponierte Dicke	Oberfläche	Depositionsbedingungen
C30	30 nm	$40 \times 25 \text{ mm}^2$	$\text{Ar}^+/200\text{eV}$
C85	85 nm	$15 \times 10 \text{ mm}^2$	$\text{Ne}^+/200\text{eV}$
C100	100 nm	$11 \times 8 \text{ mm}^2$	$\text{Ne}^+/200\text{eV}$, postimplantiert mit 20 keV C^+ mit $6 \cdot 10^{17}/\text{cm}^2$

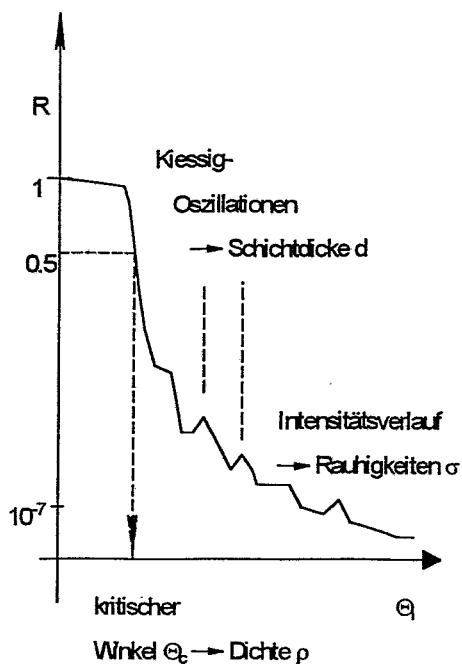


Abb. 7.24: Reflektivitätsverlauf einer Oberflächenschicht.

In Tabelle VII-3. Sind die Kenngrößen, die als Simulationsparameter die beste Übereinstimmung (nach einer Methode der kleinsten Fehlerquadrate) mit den gemessenen Reflektivitätskurven liefern, dargestellt. Abb. 7.25. zeigt als Beispiel für die Probe C85 die Meß- und die Simulationskurve mit den Parametern der Tabelle VII-3.

Bei allen Proben erzielt man nur dann eine befriedigende Übereinstimmung zwischen simulierter und gemessener Reflektivität, wenn (lineare) Dichtegradienten (d^{grad} , ρ^{max} bis ρ^{homogen}) von etwa 3.2 auf 2.2 g/cm³ innerhalb der obersten 3 bzw. 9 nm und außerdem eine Interfaceschicht (d^{SiC} als SiC?) von relativ hoher Dichte (ρ^{SiC}) angenommen werden. RBS (Rutherford Back Scattering) soll zeigen, ob dies reale Effekte sind,

Tab. VII-3.: Simulationsparameter mit einer C-Gradientenschicht an der Oberfläche und einer Interfaceschicht aus Siliziumkarbid am Si-Substrat

Kenngrößen	C30	C85	C100
C-Schichtdicken: $d^{\text{grad}} + d^{\text{homogen}} (+ d^{\text{Wachstum}})$ [nm]	3.0 + 30.5	9±1 + 70.8	9.0 + 94.4 + 72.0
Dichte: $\rho^{\text{max}} \rightarrow \rho^{\text{homogen}}$ [g/cm ³] ± 0.2	3.2 → 2.25	3.35 → 2.21	3.6 → 2.25 → 2.23
Interface: d^{SiC} Interface [nm] ± 0.3	1.0	5.2	4.0
ρ^{SiC} Interface [g/cm ³] ± 0.15	2.6	2.6	2.5

oder ob bei der Schichtherstellung eingebaute, geringe Konzentrationen an Schwermetallverunreinigungen hohe Dichten vortäuschen, da die vergleichsweise zu Kohlenstoff hohen Elektronendichten von Wolfram oder Kupfer, die als Begleitelemente auf Grund des Kathoden- und Tiegelmaterials in Frage kommen, bei der Röntgenreflektometrie einen solchen Effekt bewirken würden.

Wie erwartet führt die Postimplantation mit C^+ -Ionen in die C-Schicht mit der angegebenen Energie und Fluenz zu einem Dickenwachstum der a-C-Schicht um ca. 72 nm bei Implantation von $6 \cdot 10^{17}$ Kohlenstoffionen/cm². Die mit der Röntgenreflektometrie gemessenen Dichteänderungen dagegen sind geringer als die aus den Plasmonenenergien errechneten Werte. Der Vergleich der mit $6 \cdot 10^{17}$ Kohlenstoffionen/cm² implantierten Probe mit der originalen nichtimplantierten Probe stellte sich zudem als ungünstig heraus, da bei dieser implantierten Fluenz sehr ähnliche Eigenschaften (Härte, Dichte) wie bei der nichtimplantierten Probe gemessen wurden (siehe Abbildungen 7.1. und 7.17.), hier ist eine weitere reflektometrische Untersuchung von postimplantierten Schichten mit kleineren und größeren Fluenzen erforderlich. Ein Dichtegradient in Position der Reichweite der implantierten Ionen wurde nicht gefunden.

Die in Tabelle VII.3. angegebenen Genauigkeiten in den Schichtdicken und -dichten sind repräsentativ für diese Untersuchungsmethode, dabei aber nicht unbeeinflusst von der Gesamtprobenqualität. Bei der Einjustierung hatte sich gezeigt, daß die Probe C30 stark gekrümmt war, während C85 und auch C100 trotz Postimplantation fast ideal flach waren. Probenkrümmung durch Eigenspannungen der Schichten und Schichtrauigkeit bestimmen wesentlich die Genauigkeit der Reflektometrie.

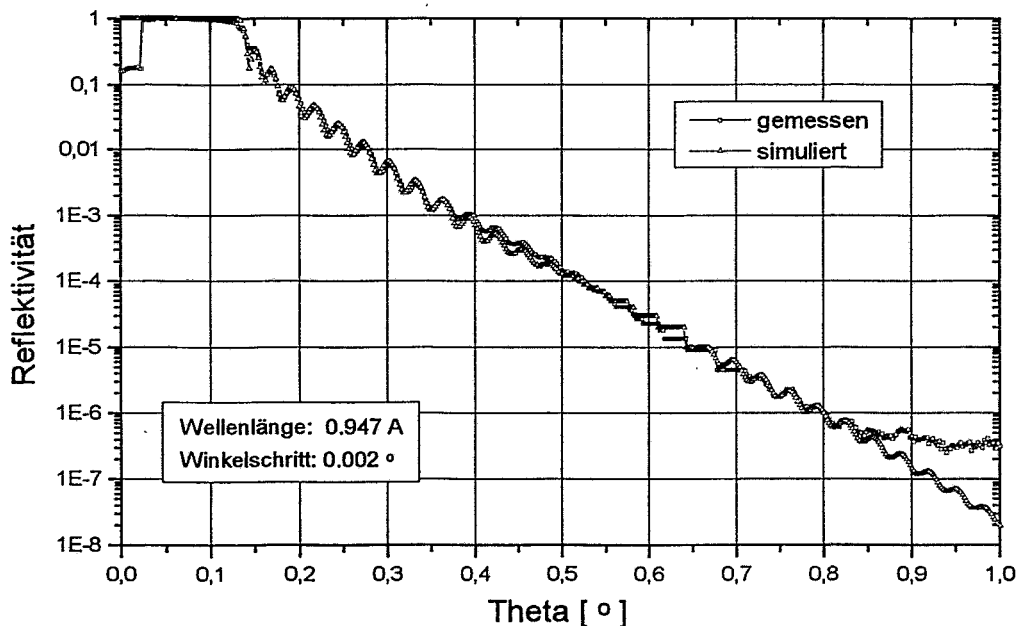


Abb. 7.25.: Gemessene und simulierte Reflektivität der Probe C85.

Die Untersuchung der IAE-Kohlenstoffschichten C85 und C100 (postimplantiert mit $6 \cdot 10^{17}$ C^+ /cm²) mittels RBS (Abb. 7.26. und Abb. 7.27.) bestätigte einen geringen Wolframgehalt (< 0,015%) mit einer leichten Anreicherung hin zur Oberfläche (maximale Konzentration < 0,05%). Als Quelle dieser geringen Verunreinigungen werden die heißen Filamente der Ionenquelle und des

Elektronenstrahlverdampfers angenommen. Im Interfacebereich wurde eine dünne Schicht mit Cu-Verunreinigungen bis zu 5% indiziert, deren Ursache momentan nur mit einer zu großen Wobbelamplitude des Elektronenstrahlverdampfers über den Cu-Tiegelrand zu Beginn des Verdampfungsprozesses dieser Probe erklärbar ist.

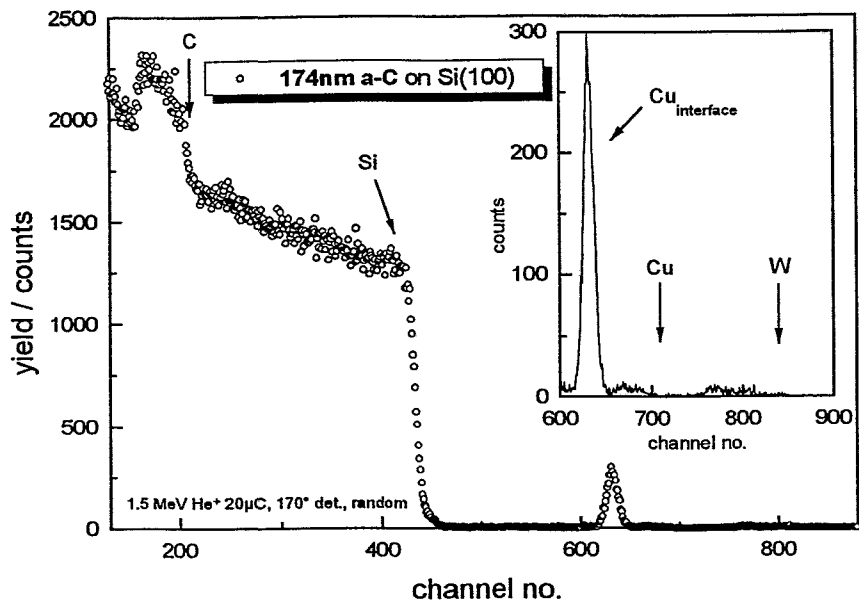


Abb. 7.26.: RBS-Spektrum an einem IAE-Kohlenstoff-film, postimplantiert mit $6 \cdot 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ (C100)

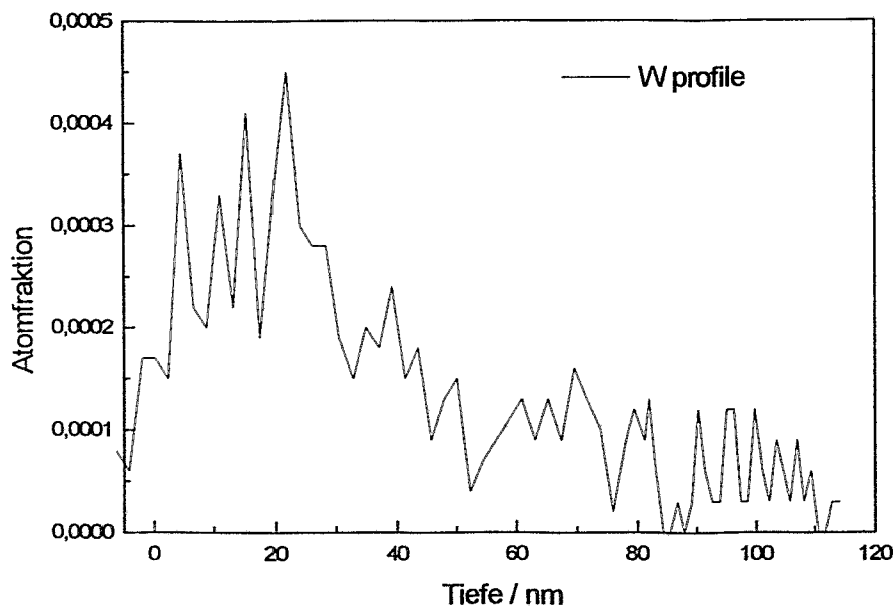


Abb. 7.27.: Aus RBS-Messungen ermittelte Tiefenverteilung von W-Verunreinigungen in einem ca. 80nm dick abgeschiedenen IAE-Kohlenstofffilm

8. Vergleich mit anderen amorphen Kohlenstoffschichten

Der Vergleich der Wirkung der Ionenimplantation auf unterschiedlich hergestellte Kohlenstoffschichten wurde außerhalb des Projektrahmens in einer Kooperation zwischen den Projektpartnern

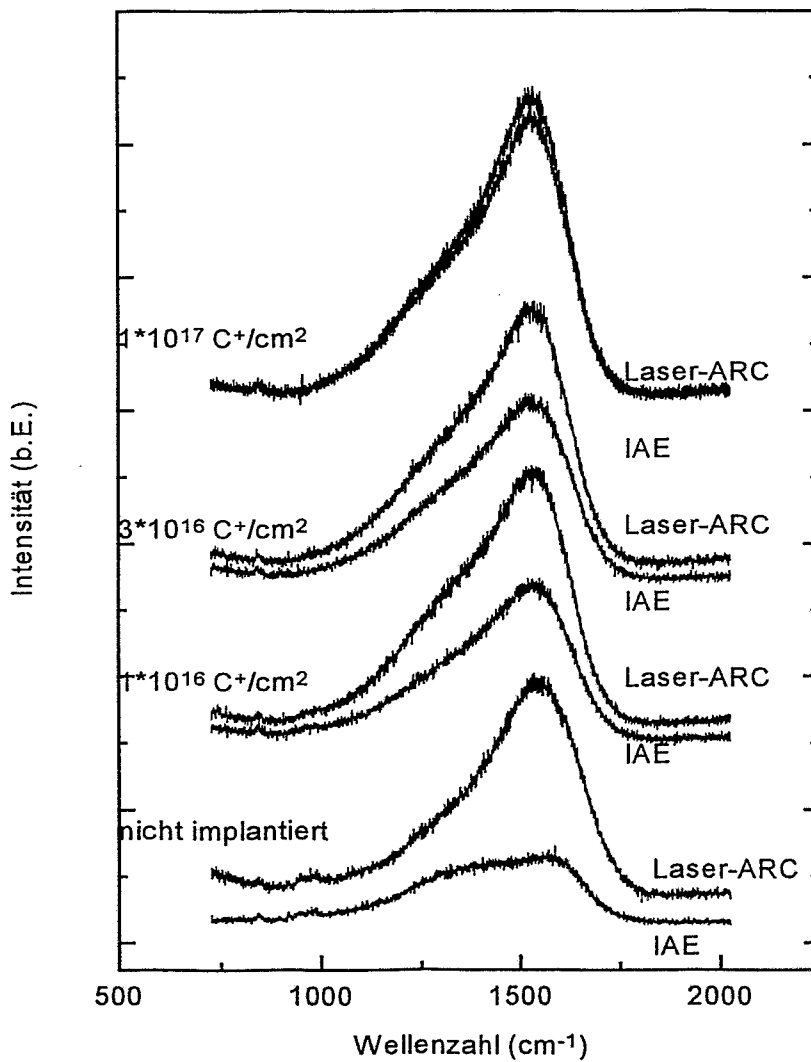


Abb. 8.1. : Vergleich der Raman-Spektren von amorphen Kohlenstoffschichten, hergestellt mittels ionenstrahlgestützter Schichtabscheidung (IAE) und Laser-ARC-Deposition vor und nach 20 keV C⁺-Ionenimplantation mit unterschiedlichen Fluenzen.

und dem Fraunhofer-Institut für Werkstoffphysik und Schichttechnologie in Dresden realisiert. Die mit der IAE-Technik verglichene Depositionsmethode der Laser-ARC-Abscheidung beruht auf dem Prinzip der Herstellung eines Kohlenstoffplasmas durch gepulste Bogenerosion einer reinen Graphitkathode, gesteuert durch einen gepulsten Laser [94]. Die so präparierten Filme wurden in [21, 95, 96] charakterisiert. Die für die Postimplantation mit 20 keV C⁺-Ionen verwendeten Filme hatten einen höheren Ausgangsgehalt an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen (ca. 30%) im Vergleich zu den IAE-Schichten. In Abbildung 8.1. ist der Einfluß der 20 keV C⁺-Ionenimplantation auf die beiden Schichttypen anhand der Ramanspektren dargestellt. Es sind deutliche Unterschiede in der Peakform und Peakintensität der Ausgangsmaterialien erkennbar. Mit wachsender Fluenz zeichnet sich jedoch eine deutliche Annäherung bis hin zur Übereinstimmung der Spektren bei einer Dosis von 10¹⁷ Kohlenstoffionen/cm² ab. Dies bedeutet, daß die nachträgliche Modifizierung beider Ausgangsschichten bei hohen Implantationsfluenzen letztendlich zum gleichen, bezüglich der Ramanspektroskopie nachweisbaren, Resultat führt. Die Auswertung der Raman-Spektren beider Schichtsysteme nach Postimplantation zeigt in Abbildung 8.2. deutlich die unterschiedlichen I_D/I_G-Verhältnisse (Intensitäten von Disorder- und Graphitpeak) der Ausgangsschichten und die sehr gute Übereinstimmung dieses charakteristischen Wertes beider Systeme ab einer implantierten Fluenz von 10¹⁶ Kohlenstoffionen/cm².

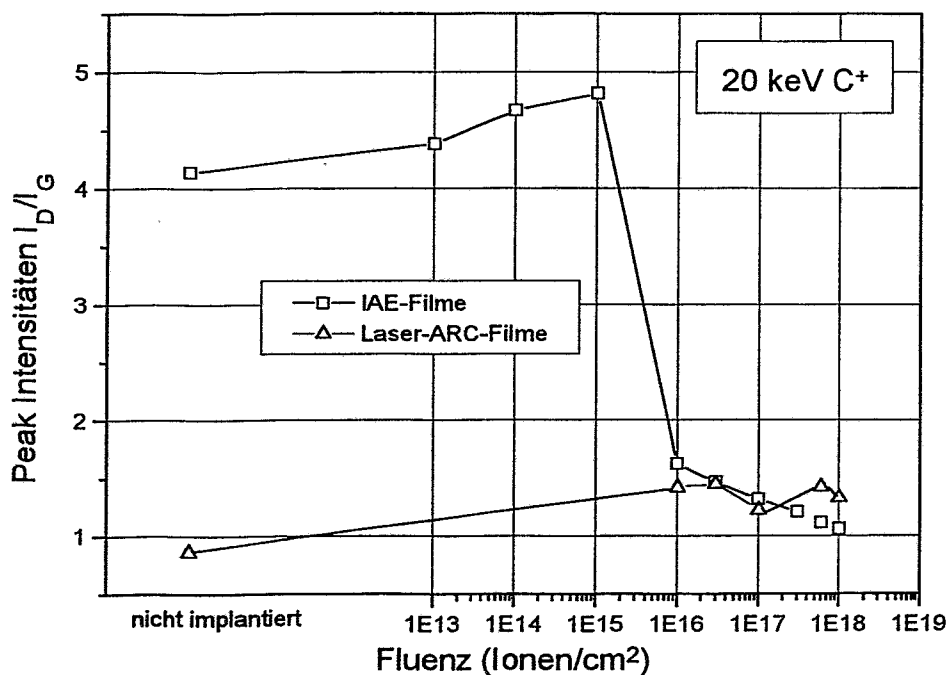
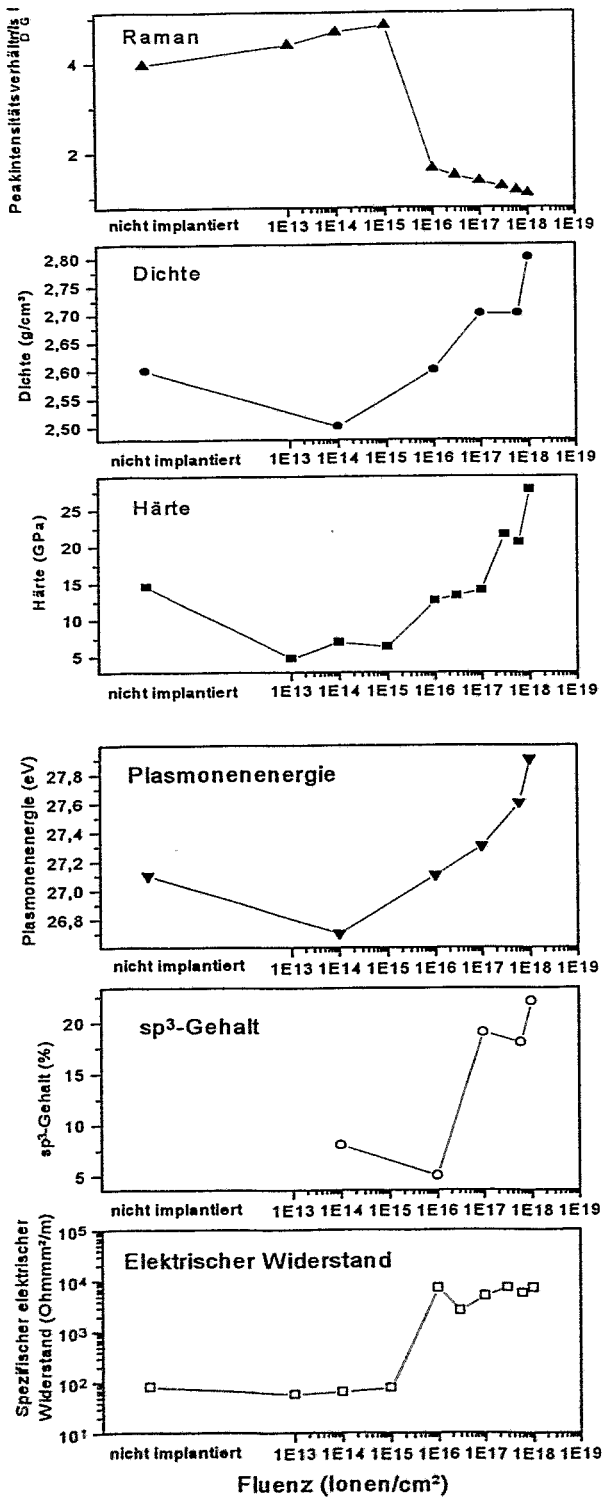


Abb. 8.2.: Vergleich der I_D/I_G-Verhältnisse der Raman-Spektren von unbehandelten und mit 20 keV Kohlenstoffionen postimplantierten IAE- und Laser-ARC-Schichten als Funktion der implantierten Fluenz

Die Änderungen der Ramanergebnisse der LASER-ARC deponierten Filme mit der Implantationsfluenz ist sehr gering im Vergleich zu den Änderungen bei den IAE-Schichten

(Abb.8.2.). Dies deutet auf eine resistenterere Struktur der LASER-ARC-Schichten gegenüber Postimplantationseffekten hin. Die anfängliche (unimplantiert) hohe Dichte der LASER-ARC-Schichten (höherer sp^3 -Gehalt) wirkt einem weiteren Einbau von Kohlenstoff durch Implantation in das vorhandene Netzwerk entgegen. Im Gegenteil, die geringe Zunahme der I_D/I_G -Werte mit der Fluenz deutet auf beginnende Schädigungen (Defektbildung) der originalen Kohlenstoffstruktur hin.

9. Zusammenfassung



In Abbildung 9.1. sind die wichtigsten Resultate dieser Arbeit zusammengefaßt. Völlig voneinander unabhängige Meßmethoden und physikalische Größen wie Raman-spektroskopie, Dichte aus Elektronenenergieverlustspektroskopie, Mikrohärtemessung, Plasmonenenergie und sp^3 -Gehalt mittels EELS und die elektrischen Eigenschaften der ionenstrahlmodifizierten Filme belegen die Tatsache, daß die Ionenimplantation von a-C mit schichtbildenden Kohlenstoffionen bei ausreichend hoher Dosis zu Strukturänderungen hinsichtlich der sp^2/sp^3 -Hybridisierung in Richtung höher sp^3 -haltiger Schichten mit den entsprechenden Eigenschaftsänderungen führt. Die Energie der modifizierenden Kohlenstoffionen muß dabei so gewählt werden, daß die Reichweite der Ionen im deponierten Film liegt. Nichtschichtbildende Ionen gleicher Energie und Fluenz führen zu einer starken Härtereduktion der amorphen Kohlenstoffschichten. Höhere Ionenenergien mit Ionenreichweiten größer als die Schichtdicke zeigen unabhängig vom Schichtbildungscharakter der Ionen eine wesentlich geringere Wechselwirkung mit der Filmstruktur und können deshalb bei optimaler Einstellung von Energie und Fluenz zum Interfacemischen als Methode der Haftverbesserung hervorragend genutzt werden. Die hier dargestellten Implantationsexperimente belegen für die konkreten Materialkombinationen und Ionenenergien, daß die nuklearen Abbremsprozesse, im Gegensatz zu den elektronischen Abbremsprozessen, die Hauptursache für die gezeigten Materialmodifizierungen sind.

Abb. 9.1.: Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse zum Einfluß einer 20keV C^+ -Implantation von amorphen Kohlenstoffschichten als Funktion der Fluenz

Literatur

10. Literatur

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen,
Phys. Rev. B, 41 (1990) 10727
- [2] H. Ehrhardt,
Proc. 4th Intern. Conference on Plasma Surface Engineering,
Garmisch-Partenkirchen, September 1994, in Surface and Coatings Technology, xx
(1995) xx (im Druck)
- [3] H. Saitoh, T. Fuji, T. Ishiguro, and Y. Ichinose,
Jap. Inst. of Metals, 29 (1988) 299
- [4] Proc. 8th CIMTEC, Forum on New Materials, Symposium II on New Diamond and
Diamond-like Films, Florence (Italy), July 1 - 4, 1994, ed. by P. Vincenzini,
TECHNA, Faenza, 1995
- [5] Proc. 5th European Conf. on Diamond, Diamond-like and Related Materials, II
Ciocco (Italy), 26 - 30 September, 1994, ed. by P. K. Bachmann, I. M.
Buckley-Golder, J. T. Glass, M. Kamo, ELSEVIER, Lausanne, 1995
- [6] J. Ullmann,
Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 1991
- [7] Antrag zum Verbundprojekt 7541-83-FZR/301 vom November 1992
- [8] J. Ullmann, U. Falke, W. Scharff, A. Schröer, and G. K. Wolf,
Thin Solid Films, 232 (1993) 154
- [9] W. Eckstein
"Computer Simulation of Ion-Solid Interactions", Springer Series in Materials
Science 10, Springer Verlag Berlin, 1991
- [10] J. Ullmann, P. Heger, K. Pinkert, K. Baba,
Conf. on Ion Beam Modification of Materials, 5 - 10 February 1995,
Canberra, Australia, (invited talk, in press)
- [11] G. Schmidt, L. Feige, A. Delan, J. Ullmann,
Proc. 13th General Confer. of the Condensed Matter Division EPS, Regensburg,
Germany, March 29 - April 2, 1993, p. 1511
- [12] J. Ullmann, P. Oelhafen, et al., unveröffentlichte Resultate, Basel, 1991
- [13] J. Ullmann, K. Pinkert, P. Heger, U. Falke, unveröffentlichte Resultate, Chemnitz,
1994
- [14] D.M. Gruen, S.Liu, A.R.Krauss, J.Luo, and X. Pan
Appl. Phys. Lett, 64 (1994) 1502
- [15] D. M. Gruen, S. Liu, A. R. Krauss, and X. Pan,
J. Appl. Phys., 75 (1994) 1758
- [16] J. Ullmann, P. Heger,
Workshop on Ion Beam Analysis, 1 --3 February, 1995, Lucas Heights, Sydney,
Australia (im Druck)
- [17] J. Ullmann, H. Martin, G. K. Wolf,
Surface and Coatings Technology, 59 (1993) 255
- [18] J. Ullmann, G. K. Wolf, W. Möller,
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 80/81 (1993) 1507
- [19] J. Ullmann, K. Baba, H. Martin, G. K. Wolf,
Proc. 4th Intern. Conf. on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen,
19 - 23 September, 1994 in Surface Coatings and Technology 74/75(1995)746
- [20] D. H. Lee, R. R. Hart, D. A. Kiewit, and O. J. Marsh,
Phys. Stat. Sol., 15a (1973) 645
- [21] H. Drummer, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1994

- [22] F. Tuinstra and J. L. Koenig,
J. Chem. Phys., 53 (1970) 126
- [23] R. J. Nemanich and S. A. Solin,
Phys. Rev. B, 20 (1979) 392
- [24] J. W. Ager III,
IEEE Trans. Magn., 29 (1993) 259
- [25] P. K. Bachmann, D. U. Wichert,
Diamond Relat. Mater., 1 (1992) 422
- [26] W. A. Yarbrough and R. Roy,
in "Diamond and Diamond-like Materials (eds. A. Badzian, M. Geiss, G. Johnson),
Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, Extended Abstracts Vol. EA-15, 1988, S. 33
- [27] P. K. Bachmann, H. D. Bausen, H. Lade, D. Leers, D. U. Wichert, N. Herres, R.
Kohl, P. Koidl,
Diamond Relat. Mater., 3 (1994) 1309
- [28] J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild, and P. Koidl,
Phys. Rev. B, 40 (1989) 1817
- [29] H. Raether,
"Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons", Springer-Verlag,
Berlin Heidelberg New York, 1980
- [30] J. J. Cuomo, J. P. Doyle, J. Bruley, and J. C. Liu,
J. Vac. Sci. Technol. A, 9 (1991) 2210
- [31] D. C. Green, D. R. McKenzie, P. B. Lukins,
Materials Science Forum, 52&53 (1989) 103
- [32] Ullmann, A. Weber, U. Falke,
Proc. of MRS Fall Meeting, November 29 - December 3, 1993, Boston, U.S.A., Vol.
316, MRS Pittsburgh, Pennsylvania (USA), 1994, p. 911 - 916
- [33] D. R. McKenzie, D. Mueller, B. A. Pailthorpe, Z. H. Wang, E. Kravtchinskaja,
D. Segal, P. B. Lukins, P. D. Swift, P. J. Martin, G. Amaratunga, P. H. Gaskell,
and A. Saeed,
Diamond Relat. Mater., 1 (1991) 51
- [34] J. Fink, T. Müller-Heinzerling, J. Pflügers, A. Bubenzer, P. Koidl, C. Crescelius
Solid State Communications 47 (1983) 687
- [35] J. Ullmann, U. Falke, S. Deutschmann, U. Stephan, G. Jungnickel, T.
Frauenheim, (in Vorbereitung)
- [36] E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, and F. J. Salasone,
Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 118
- [37] Y. Lifshitz, S. R. Kasi and J. W. Rabalais,
Phys. Rev. Lett., 68 (1989) 620
- [38] J. Ullmann, Institutskolloquium, TU Chemnitz-Zwickau, Institut für Physik i.G.,
19.04.1995,
- [39] J. C. Angus, P. Koidl, and S. Domitz,
in J. Mort and F. Jansen (eds.) Plasma Deposited Thin Films, CRC Press, Boca
Raton, FL., 1986, S. 530
- [40] J. Ishikawa, Y. Takeiri, K. Ogawa and T. Takagi,
J. Appl. Phys., 61 (1987) 2509
- [41] J. Koskinen,
J. Appl. Phys., 63 (1988) 2094
- [42] D. R. McKenzie, D. Mueller, and B. A. Pailthorpe,
Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 773
- [43] B. T. Kelly,
Physics of Graphite, Elsevier, London, 1981, S. 87

- [44] J. Koike, D. M. Parkin and T. E. Mitchell,
Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 1450
- [45] H. J. Steffen, D. Marton and J. W. Rabalais,
Phys. Rev. Lett., 68 (1992) 1726
- [46] J. P. Biersack, TRIM-TC(1991), vers. 3.6
- [47] S. A. Solin, N. Wada, J. Wong,
Physics of Semiconductors, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 43, 1979, Chapter 21,
S. 721
- [48] N.P. Stepina, G.A. Kachurin, V.P. Popov, S.J. Romanov
phys. Stat. Sol. (a) (1994) 305
- [49] J. Ullmann, U. Falke, S. Deutschmann, U. Stephan, G. Jungnickel, T. Frauenheim,
5th European Conf. on Diamond, Diamond-like and related Materials, Il Ciocco (Italy)
25 - 30 September, 1994 (in Vorbereitung)
- [50] J. Ullmann, H. Stopka and G. K. Wolf,
in "Thin Films", ed. by G. Hecht, F. Richter, J. Hahn, DGM Informationsgesellschaft
mbH; Oberursel, 1994, S. 212
- [51] J. Ullmann, H. Stopka-Ebeler and G. K. Wolf,
phys. stat. sol. (a), 145 (1994) 299
- [52] B. Enders, Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 1995
- [53] R. Hübler, Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung, 1992
- [54] W. Eckstein, "Computer Simulation of Ion-Solid Interactions, Springer Series in
Materials Science 10, Springer Verlag, Berlin, 1991
- [55] E. Fermi, E. Teller, Phys. Rev., 72 (1947) 399
- [56] J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev., 124 (1961) 128
- [57] H. A. Bethe, Ann. Phys. (Leipzig), 5 (1930) 325
- [58] H. A. Bethe, Z. Phys., 76 (1932) 293
- [59] F. Bloch, Ann. Phys. (Leipzig), 16 (1933) 285
- [60] F. Bloch, Z. Phys., 81 (1933) 363
- [61] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, In "The Stopping and Range of Ions in
Solids", ed. by J. F. Ziegler, Pergamon Press, New York, 1985
- [62] W. Brandt, In "Atomic Collisions in Solids", Vol. 1, ed. by S. Datz, B. R. Appleton, C.
D. Moak, Plenum Press, New York, 1995, S. 261
- [63] J. Lindhard, Nucl. Instr. Methods, 132 (1976) 1
- [64] M. S. Dresselhaus, R. Kalish, Springers Series in Materials Science 22, Springer
Verlag, Berlin, 1992
- [65] D. A. Thompson, Radiat. Eff., 56 (1981) 105
- [66] F. F. Abraham, Adv. Phys., 35 (1986) 1
- [67] W. G. Hoover, "Molecular Dynamics", Lecture Notes in Physics, Vol. 258, Springer
Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986
- [68] J. P. Biersack, L. G. Haggmark,
Nucl. Instrum. Methods, 174 (1980) 257
- [69] N. Q. Lam and S. J. Rothman,
"Radiation Damage in Metals", Amer. Soc. Metals, Metals Park, OH, 1975
- [70] PROFILECode™, Implant Sciences corporation, Wakefield, MA 01880-1246
- [71] G. Bosch,
Fischer GmbH Sindelfingen (BRD), Information, 07.01.1992
- [72] P. M. Sargent,
in Microindentation Techniques in Materials Sciences and Engineering, ASTM spec.
tech. Publ. 889, Ed. P. J. Plau and B. R. Lawn, ASTM Publ., Ann Arbor (MI),
1986, S. 160 - 174

- [73] P. Neumaier,
Metalloberfläche 2 (1989)
- [74] E. W. Maby, C. W. Magee, J. H. Morewood,
Appl. Phys. Lett., 39 (1981) 157
- [75] J. F. Prins, T. E. Derry, J. P. F. Sellschop,
Phys. Rev., B 34 (1986) 8870
- [76] H. Windischmann,
J. Appl. Phys., 62 (1987) 55
- [77] D. R. McKenzie, D. Muller and B. A. Pailthorpe,
Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 773
- [78] J. Robertson,
Diamond Relat. Mater., 2 (1993) 984
- [79] in E. Bonderup, Lecture Notes on Penetration of Charged Particles Through Matter,
University of Aarhus, Denmark, 1978
- [80] R.O. Dillon, J.A. Woolam, V. Katkanant
Phys. Rev. B 29 (1984) 3482
- [81] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M.R. Anderson
Phys. Rev. B 30 (1984) 870
- [82] S. Praver, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, J.Kulik, I. Avigal,
R. Kalish
Diamond Films 95, Barcelona 1995, Publikation in Diamond & Related Materials 1996
- [83] I. Mühling,
Dissertation, Technische Universität Karl-Marx-Stadt, 1989
- [84] H. Raether,
Springer Tracts in Modern Physics, 88 (1980) 48
- [85] F. P. Bundy,
J. Geophys. Res., 85 (1980) 6930
- [86] F. P. Bundy,
in "Solid State Physics under Pressure: Recent Advance with Anvil Devices", ed. by
S. Minomura (Reidel, Dordrecht, 1985), p. 1
- [87] S. Fahy, S. G. Louie and M. L. Cohen,
Phys. Rev. B, 54 (1986) 1191
- [88] J. Robertson,
Diamond Relat. Mater., 3 (1994) 368
- [89] P. C. Kelires,
Phys. Rev. Lett., 68 (1992) 1854
- [90] J. Robertson,
Diamond Relat. Mater., 2 (1993) 984
- [91] L. Porte, M. Phaner, C. H. de Villeneuve, N. Moncoffre and J. Tousset,
Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, 44 (1989) 116
- [92] Parratt, L. G. *Physical Review*, 95(1954) 359–369.
- [93] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, H.B. Stanley,
Physical Review B 38 (1988) 2297-2311
- [94] H.J. Scheibe, D. Ristau, M. Rahe
Diamond & Related Materials 2 (1993) 1424-1427
- [95] H.J. Scheibe, D. Drescher, D. Alers
Raman characterization of amorphous carbon films
be published in Fresenius J. Anal. Chem. 1995
- [96] H.J. Scheibe, D. Drescher, A. Kolitsch, A. Mensch
„Investigation of surface topography, morphology and structure of amorphous carbon
films by AFM and TEM“
be published in Fresenius J. Anal. Chem. 1995

Anhang

11. Anhang

Wissenschaftliche Aktivitäten im Rahmen des Projektes

- ☐ A. Kolitsch, H.J. Scheibe, J. Ullmann, A. Weber: "The effect of post treatment of diamond like carbon films with high energy ion beams", 4th European Conf. on Diamond, Diamond like and Related Materials, Sept. 1993, Albufeira (Portugal, Posterbeitrag)
- ☐ A. Kolitsch, H.-J. Scheibe, D. Drescher: „Modification of Laser-ARC DLC layers by ion beams“, TATV/HVITF 94, 7.-10. März 1994, Dresden
- ☐ H.J. Scheibe, D. Drescher, A. Kolitsch, A. Mensch
„Investigation of surface topography, morphology and structure of amorphous carbon films by AFM and TEM“
Fresenius J. Anal. Chem. 353 (1995) 690-694
- ☐ R. Salzer, U. Roland, H. Drummer, L. Sümmlen, A. Kolitsch, D. Drescher:
„Charakterisierung dünner Kohlenstoffschichten durch Ramanspektroskopie“,
Zeitschrift für Physikalische Chemie 191 (1995) 1-13
- ☐ A. Kolitsch: „Dynamical Hardness Depth Curves of Post-Implanted Amorphous Carbon Films“,
Postervortrag SMMIB'95 (Surface Modification of Metals by Ion Beams) 4.-8. September
1995, San Sebastian (Spanien)
- ☐ A. Kolitsch, L. Sümmlen, J. Ullmann, U. Falke, P. Heger: „Post-ion-implantation into
amorphous carbon films“, Vortrag SMMIB'95 (Surface Modification of Metals by Ion Beams)
4.-8. September 1995, San Sebastian (Spanien)
- ☐ J. Ullmann, A. Weber, U. Falke, "Hard carbon films with various microstructure prepared by
ion assisted evaporation", Proc. of MRS Fall Meeting, 29. November - 3. December 1993,
Boston, U.S.A., Vol. 316, MRS Pittsburgh, Pennsylvania (USA), 1994, p. 911
- ☐ J. Ullmann, K. Baba, H. Martin, G. K. Wolf, "Effect of deposition conditions on the growth
and behaviour of thin carbon films prepared by ion assisted evaporation", Proc. 4th Intern.
Conf. on Plasma Surface Engineering, 19. - 23. September, 1994, Garmisch-Partenkirchen,
FRG (im Druck)
- ☐ J. Ullmann, U. Falke, S. Deutschmann, U. Stephan, G. Jungnickel, T. Frauenheim, "Structure,
Properties and Modelling of carbon films prepared by ion assisted evaporation", 5th European
Conf. on Diamond, Diamond-like and Related Materials, 25. - 30. September, 1994, Il
Ciocco, Italy

- ▣ J. Ullmann, K. Baba, P. Heger, K. Pinkert, "Ions as useful tool for carbon film deposition and modification", Vortrag 9th Intern. Conf. on Ion Beam Modification of Materials, 5. - 10. February 1995, Canberra, Australia, in NIM B (im Druck)
- ▣ A. Kolitsch, E. Richter, H. Drummer, U. Roland, J. Ullmann, "The effect of post treatment of amorphous carbon films with high energie ion beams", 9th Intern. Conf. on Ion Beam Modification of Materials, 5. - 10. February 1995, Canberra, Australia, Nuclear Instruments & Methods B 106 (1995) 511-516
- ▣ P. Heger, T. Werninghaus, D. R. T. Zahn, J. Ullmann, "Rechnergesteuerte Prozessführung und -kontrolle bei der Ionenunterstützten Elektronenstrahlverdampfung von Kohlenstoff" DPG Tagung Berlin, 20. -24. März 1995, Verhandlungen der DPG, 1995, ISSN 0420-0195
- ▣ J. Ullmann and A. Kolitsch, "Implantation effects in amorphous carbon films prepared by ion assisted evaporation - a review", in Vorbereitung

Danksagung

12. Danksagung

Wir danken dem Sächsischen Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

Unser Dank gilt Herrn Professor Wolfhard Möller und Herrn Professor Egbert Wieser aus dem FZ Rossendorf für die hilfreichen Diskussionen zur Problematik.

Für die Unterstützung bei präparativen und analytischen Arbeiten zum Thema bedanken wir uns bei Herrn Strauch, Herrn Dr. Schöneich, Herrn Dr. Panknin, Herrn Dr. Grambole, Herrn Dr. Schell, Herrn Mäder, Frau Gäbner, Frau Sommerfeld, Frau Aniol, Frau Quaritzsch, Frau Schneider und Herrn Chudoba im FZ Rossendorf.

Unser Dank gilt außerdem Herrn Dr. U. Falke (TU Chemnitz-Zwickau) für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen und wertvollen Diskussionen dazu sowie der Arbeitsgruppe von Professor Zahn (TU Chemnitz-Zwickau) für die Bereitstellung von Gerätetechnik zur Ramanspektroskopie.

Wir bedanken uns bei Herrn Professor Hinneberg (TU Chemnitz-Zwickau) für die Verfügbarkeit einer weiteren Ionenquelle.

Wir danken für die freundliche Unterstützung am Physikalisch-Chemischen Institut/Radiochemie der Universität Heidelberg bei den Untersuchungen zum Korrosionsverhalten.

Herrn Professor Salzer, Herrn Dr. Klostermann und Herrn Dr. Roland (TU Dresden) danken wir für die Betreuung und Unterstützung sowie die hilfreichen Diskussionen bei der Ramanspektroskopie.