

2. Ionenstrahlverfahren

2.1 Allgemeine Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Oberflächen von Leichtmetallen, insbesondere Aluminium mit unterschiedlichen Reinheitsgraden sowie eine Aluminium-Legierung (AlMgSi0,5) anhand verschiedener Ionenstrahlverfahren modifiziert. Eine gemeinsame Basis der angewendeten Verfahren ist, dass im Hochvakuum beschleunigte Ionen am Ende ihrer Flugbahn auf das zu modifizierende Targetmaterial treffen. Beim Eindringen der Ionen in den oberflächennahen Bereich des Substratmaterials werden unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem Ion und den Targetatomen hervorgerufen. Dabei kann durch Nichtgleichgewichtsprozesse z.B. die Bildung von Defektstrukturen auftreten. In den folgenden Abschnitten werden daher zunächst die wichtigsten Grundlagen der Ionen-Festkörperwechselwirkung und deren Effekte näher erläutert sowie einige Gesichtspunkte der eingesetzten Techniken zur Ionenstrahlmodifikation der Aluminiumoberflächen vorgestellt.

2.1.1 Wechselwirkung des Ionenstrahls mit fester Materie

Bei der Oberflächenbehandlung von Festkörpern mit energiereichen Ionenstrahlen illustrieren die in Abbildung 2.1 schematisch veranschaulichten Effekte zum einen einige wichtige Verfahren der Ionenstrahltechnologie (Implantation, Oberflächenzerstäubung) und zum anderen zeigen sie einige Auswirkungen der eindringenden Ionen im Festkörper (Strahlschäden, Thermal Spikes, Schockwellen).

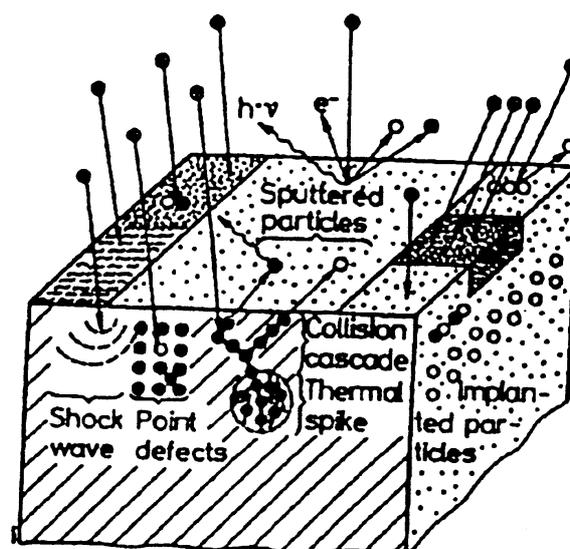


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung unterschiedlicher Effekte bei der Ionenbestrahlung von fester Materie, aus Ref. [13].

Die folgende Beschreibung soll zunächst einen Überblick über einzelne wichtige Prozesse verschaffen. Eine ausführlichere und detailliertere Erläuterung bestimmter Ionen– Festkörper- Wechselwirkungsmechanismen sowie die daraus resultierenden Strukturen wird dann in den nachfolgenden Abschnitten gegeben.

- **Ionenimplantation** bezeichnet den Einbau von Fremdatomen in Form energiereicher Ionen in den oberflächennahen Bereich einer Wirtsmatrix. Dabei kommt es zu einer Änderung der stofflichen Zusammensetzung, die u.a. durch Bildung von Verbindungen und Legierungen zu einer Veränderung der Materialeigenschaften führen. Die Reichweite und Verteilung der implantierten Ionen hängt von der Ionenart, der Primärenergie der Ionen sowie vom Targetmaterial selbst ab.
- **Strahlschäden und Versetzungen** entstehen überwiegend als Folge von Stoßprozessen zwischen den eindringenden Ionen und den Targetatomen. Dabei kann es entlang der Trajektorie eines Ions zu einzelnen Versetzungen von Substratatom kommen oder aber durch induzierte Stoßkaskaden zu Hunderten von versetzten Substratatom. Die dabei erzeugten Strahlschäden im Kristallgitter lassen sich qualitativ als Fehlstellen, Frenkel– Paare oder Defekt- bzw. Leerstellencluster beschreiben.
- **Oberflächenzerstäubung (engl. sputtering)** beschreibt die ioneninduzierte Emission von Atomen aus der Substratoberfläche. Bei diesem Prozeß kann es zu einer Begrenzung der erreichbaren Fremdatomkonzentration kommen, wenn bereits implantierte Ionen aus der Oberfläche wieder herausgelöst werden. Die Sputter–Ausbeute ist von der Ionenenergie, der Ionenart, dem Ioneneinfallswinkel und dem Substratmaterial abhängig.
- **Schockwellen (engl. shock waves)** werden ausschließlich bei der Modifikation von Oberflächen mit gepulsten Laser- und Ionenstrahlen beobachtet. Dabei handelt es sich um thermisch induzierte Effekte, bei denen zunächst durch eine sehr schnelle Expansion in den oberflächennahen Schichten Impulse erzeugt werden und diese sich dann als Druckwelle ins Bulkmaterial hinein ausbreiten [14]. Als Folge der Generierung von Schockwellen kann es zu einer Erhöhung in der Fehlstellenkonzentration und somit zu einer Änderung der Materialeigenschaften in tieferen Schichten kommen.

2.1.2 Grundlagen der Ionen – Festkörper - Wechselwirkungen

Treffen energiereiche Ionen auf einen Festkörper, so verliert das Ion sukzessive seine Energie durch eine Reihe von unterschiedlichen Wechselwirkungsprozessen mit den oberflächennahen Substratatom. Die am Gesamtenergieverlust (dE) beteiligten Wechselwirkungsprozesse können in folgende Kategorien unterteilt werden:

- I. Kernreaktionen zwischen Projektil – Ion und Substratom sowie Kernanregungen.
- II. Ladungsaustausch zwischen Ionen und Atomen (charge exchange).
- III. Energieverluste durch Bremsstrahlung.
- IV. **Elektronischer Energieverlust pro Weinheit $(dE/dx)_{ES}$** (engl. *electronic stopping*), der als inelastische Coulombwechselwirkung mit den Elektronen der Substratome betrachtet werden kann. Dieser Prozess führt zu Anregungen oder Ionisationen der Atome.
- V. **Nuklearer Energieverlust pro Weinheit $(dE/dx)_{NS}$** (engl. *nuclear stopping*), der durch elastische Stöße am abgeschirmten Coulombpotential der Atomkerne beschrieben werden kann. Dieser Wechselwirkungsprozess kann zur Erzeugung von sogenannten Punktdefekten (Versetzungen, Fehlstellen, Frenkel-Paaren) führen sowie Stoßkaskaden und somit ausgedehnte Defekte auslösen.

Die unter Punkt I. – III. erwähnten Energieverlustmechanismen spielen im Energiebereich von 0 – 150 keV jedoch keine signifikante Rolle und können demzufolge für eine weitere Betrachtung vernachlässigt werden.

Somit setzt sich der Gesamtenergieverlust (dE) des Ions beim Eindringen in den Festkörper pro zurückgelegte Wegstrecke (dx) aus den beiden wesentlichen Anteilen, dem nuklearen und dem elektronischen Energieverlust, zusammen. Unter der Annahme, dass die beiden Prozesse voneinander unabhängig sind, kann der Gesamtenergieverlust in SI - Einheiten wie folgt approximiert werden:

$$\left(- \frac{dE}{dx} \right)_{total} \approx \left(- \frac{dE}{dx} \right)_{NS} + \left(- \frac{dE}{dx} \right)_{ES} . \quad \text{Gl. 2.1}$$

Erste theoretische Ansätze zur Berechnung des Energieverlusts nach Gleichung 2.1 durch elastische und inelastische Stoßprozesse im Zusammenhang mit Untersuchungen der Ionen–Festkörper– Wechselwirkung durch Bethe, Bloch und Bohr [15-17].

Basierend auf den bereits bestehenden Ansätzen führten weitere Annahmen und Berechnungen zu der von Lindhard, Scharff und Schiott aufgestellten LSS – Theorie [18], die ursprünglich für amorphe Materialien entwickelt wurde. Im Fall von ein- bzw. polykristallinen Materialien wie z.B. Aluminium, sollten zusätzliche Gitterführungseffekte („Ionen-Channeling“), die zu Abweichungen von der theoretischen Darstellung führen können, berücksichtigt werden. Als universelle Funktionen wurden die reduzierte Energie $\epsilon = \epsilon (Z_1, Z_2, M_1, M_2, E_{Ion})$ und die reduzierte Länge $\rho = \rho (M_1, M_2, \alpha, N, x)$ eingeführt (Z_1, M_1 : Kernladungszahl und Masse des Ions bzw. Z_2, M_2 für das Targetatom, α : Abschirmradius der Stoßpartner, N : Atomdichte des Targetmaterials), wodurch die Streuprobleme im Massenschwerpunkt des Systems Ion – Targetatom mit einer effektiven Ladung formuliert

werden. Weiterhin wird in diesem Modell als Stoßpotential für die Ionen–Festkörper – Wechselwirkungen das Thomas–Fermi – Potential zugrunde gelegt. Für die Funktion der reduzierten Energie ergibt sich damit folgender Ausdruck:

$$\mathbf{e} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot \frac{\mathbf{a}_{TF}}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2} \cdot E_{Ion} \quad \text{Gl.2.2}$$

mit dem Abschirmradius α_{TF} ($r_B = 0,593 \oplus$ dem Bohrschen Radius)

$$\mathbf{a}_{TF} = \left(\frac{9 \cdot \mathbf{p}^2}{128} \right)^{1/3} \cdot r_B \cdot \frac{1}{\sqrt{Z_1^{2/3} \cdot Z_2^{2/3}}} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Aus der Darstellung resultieren damit für den elektronischen (Gleichung 2.4) und nuklearen Energieverlust (Gleichung 2.5) universelle Funktionen, die nur noch von der Masse des Atoms bzw. Ions sowie der Energie abhängen. Dies ermöglicht somit eine universelle Beschreibung der Energieverlustanteile für jede Ion – Targetmaterial – Kombination.

$$\left(\frac{d\mathbf{e}}{d\mathbf{r}} \right)_{ES} (\mathbf{e}) = k \cdot \sqrt{\mathbf{e}} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Bei dem Proportionalitätsfaktor k handelt es sich um eine Konstante, die nur von den Massen- und Kernladungszahlen (M_1, M_2, Z_1, Z_2) abhängt.

$$\left(\frac{d\mathbf{e}}{d\mathbf{r}} \right)_{NS} (\mathbf{e}) = \frac{3.441 \cdot \sqrt{\mathbf{e}} \cdot \ln(2.718 + \mathbf{e})}{1 + 6.355 \cdot \sqrt{\mathbf{e}} + \mathbf{e} \cdot (-1.708 + 6.882 \cdot \sqrt{\mathbf{e}})} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Einschränkend muss angemerkt werden, dass die in Gleichung 2.4 beschriebene Abhängigkeit für den elektronischen Energieverlust nur für Energien bis zu einigen hundert keV Gültigkeit besitzt, abhängig von der Ion-Target-Kombination. Zur Veranschaulichung der obigen Abhängigkeiten in Gleichung 2.4 und 2.5 sind in Abbildung 2.2 exemplarisch die berechneten nuklearen und elektronischen Energieverluste in reduzierten Einheiten für die Ionenimplantation von Stickstoff in Aluminium als Funktion der reduzierten Energie ε aufgetragen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Ionenstrahlpulsnitrierung von Aluminium überwiegt demnach für $\varepsilon < 1,45$ ($\cong 150$ keV) der nukleare Energieverluste. Dies kann zur Folge haben, dass es aufgrund der nuklearen Wechselwirkungsmechanismen (elastische Stöße) zur Bildung von Stoßkaskaden und zur Erzeugung von Defektstrukturen (Fehlstellen, Frenkel-Defekten) kommt, womit auch Diffusionsprozesse beeinflusst werden können. Dennoch sollte bei all den Betrachtungen darauf hingewiesen werden, dass die LSS – Theorie ursprünglich für amorphe Materialien entwickelt wurde.

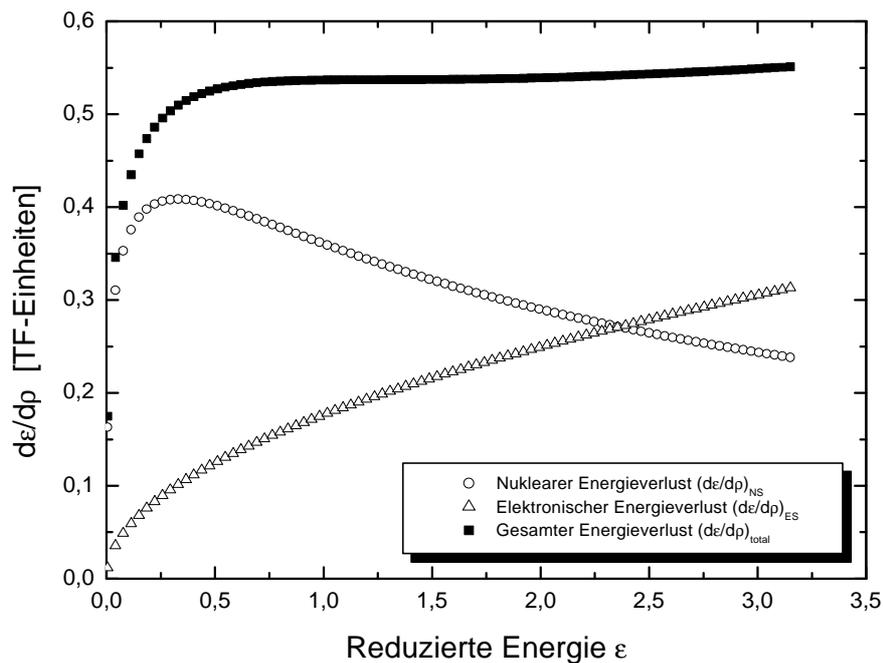


Abbildung 2.2: Nuklearer und elektronischer Energieverlust als Funktion der reduzierten Energie für die Stickstoffionenimplantation in Aluminium (Die reduzierte Energieskala entspricht einem Energiebereich von 0 – 700 keV).

2.1.3 Ionenreichweite und Reichweiteverteilung

Die Ionenreichweite sowie die Verteilung der Ionen in Materie unterliegen im Idealfall rein statistischen Streuprozessen. Von entscheidendem Interesse ist in diesem Zusammenhang die mittlere, projizierte Ionenreichweite R_p [19], die das Konzentrationsmaximum des Tiefenprofils der implantierten Ionen im Festkörper angibt. Sie ist definiert als die Projektion der mittleren Reichweite $R(E)$ auf den Vektor entlang der Einschussrichtung der Ionen (siehe Abbildung 2.3). Aus dieser Definition folgt, dass R_p stets kleiner ist als die in Gleichung 2.6 beschriebene mittlere Reichweite $R(E)$, die sich aus dem Gesamtenergieverlust $(dE/dx)_{total}$ durch Integration über den Energiebetrag E_{Ion} ergibt.

$$R(E) = \int_{E_{Ion}}^0 \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{NS} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ES}} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Zusätzlich wird die Ionenverteilung um R_p aufgrund der statistischen Streuprozesse durch die Standardabweichung ΔR_p , auch als Reichweitenstraggling der Ionen bezeichnet, charakterisiert. Durch numerische Verfahren, wie z.B. der Monte – Carlo - Simulation TRIM (Transport of Ions in Matter) [20], das für amorphe Materialien entwickelt wurde, lassen sich die Eindringtiefe R_p und die Reichweitenstreuungen ΔR_p der Ionen im Target berechnen.

Nach der LSS – Theorie kann das resultierende Konzentrationsprofil der implantierten Ionen pro Flächeneinheit (N_0) um die Eindringtiefe R_P mit dem Reichweitenstragging ΔR_P der Ionen durch eine Gaußverteilung nach Gleichung 2.7 angenähert werden. Die laterale Streuung ΔR_L der Ionen kann infolge der Anisotropie des Streuprozesses ebenfalls durch eine Gaußverteilung beschrieben werden. Im Fall einer homogenen Bestrahlung ist sie jedoch von keinem praktischen Interesse und stellt zudem auch keine unmittelbar messbare Größe dar.

$$N(x) = N_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot p \cdot \Delta R_P}} \cdot e^{-\frac{(x - R_P)^2}{2 \cdot \Delta R_P^2}} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Voraussetzung bei dieser Betrachtung ist, dass das Implantationsprofil nicht durch überlagerte Effekte, wie thermisch- oder ionenstrahlinduzierte Diffusionsprozesse modifiziert, bzw. durch Gitterführungseffekte beeinflusst wird. Auf ersteres wird in einem gesonderten Kapitel, Kapitel 3, weiter eingegangen.

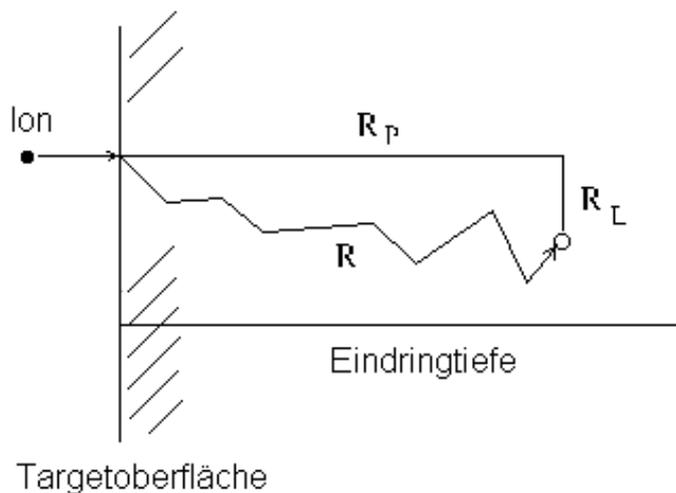


Abbildung 2.3: Reichweite R und mittlere projizierte Reichweite R_P der implantierten Ionen als schematische Darstellung (R_L : laterale Streuung des Ions bzgl. der Ioneneinfallsrichtung).

2.1.4 Strahlenschäden in Festkörpern und Defektbildung

In den bisherigen Überlegungen stand überwiegend die Abbremsung der Ionen, und damit unmittelbar zusammenhängend, die Ionenreichweite und die Ionenverteilung im Vordergrund. Die Wirkung energiereicher Ionen auf die Gitterstruktur wurde dabei weitestgehend außer Betracht gelassen. Je nach Masse und Energie der implantierten Ionen und der Masse des Targets werden Atome durch den elastischen Energieübertrag von ihren Gitterplätzen versetzt. Bei hinreichender Energie dieser primär versetzten Atome (Primary Knocked on Atoms, PKA) kann es über sekundäre versetzte Atome zu einer sogenannten Stoßkaskade

kommen. Dieser Prozess kann zu einer Anhäufung von Leerstellen und Zwischengitteratomen (Frenkel – Defekt) oder zu Defektclustern entlang der Ionentrajektorie führen. Notwendige Voraussetzung für die Erzeugung eines Frenkel – Defekts ist allerdings, dass der Energieübertrag bei einem elastischen Stoß höher als eine Schwellenenergie ist, die auch als Versetzungsenergie E_D der Gitteratome bezeichnet wird. Sie liegt bei Metallen typischerweise bei einigen zehn eV, für Aluminium beträgt diese 16 eV [21].

Bei nuklearen Energieverlusten von leichten bis mittelschweren Ionen (Masse M_1) in leichten bis mittelschweren Targetmaterialien (Masse M_2) ergibt sich im Fall $M_1 < M_2$ eine lineare Abhängigkeit der Zahl der primär gebildeten Frenkel–Defekte zu der durch die Ionen übertragene elastische Energie. Quantitativ läßt sich dieser Zusammenhang durch das Kinchin – Pease –Modell [22], modifiziert von Sigmund [23], mit folgender Gleichung beschreiben, wobei $(dE/dx)_N$ das Integral über die Verteilungsfunktion der Energieabgabe in elastischen Kernstößen ist.

$$N = 0,8 \cdot \frac{\left(\frac{dE}{dx} (E) \right)_N}{2 \cdot E_D} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Im Fall $M_1 > M_2$ können sich mit zunehmendem Energieverlust Kaskaden höherer Ordnung (sekundär, tertiär...) ausbilden, da der elastische Energieübertrag auf ein Targetatom groß genug ist, so dass diese weitere Versetzungen erzeugen kann. Mit zunehmender Implantationsdosis beginnen die Einzeldefektbereiche sich zu überlagern und können schließlich bei geringer Rekombinationsrate bis in eine bestimmte Tiefe zu einer Amorphisierung (Fehlen einer Fernordnung des Gitters) des Substratmaterials führen.

Die räumliche Verteilung der Defekte im Target ist ebenfalls abhängig vom Energieanteil, der in Form von elastischen Kernwechselwirkungen pro Weeinheit an das Substratmaterial abgegeben wird. Die Verteilung ergibt sich aus der LSS – Theorie durch Umrechnung von $(dE/dx)(E)$ mittels $E = E(x)$ auf $(dE/dx)(x)$. Damit besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem nuklearen Energieverlust der Ionen in fester Materie, der Verteilung der Strahlenschäden und der Ionenreichweite R_p , der in Abbildung 2.4 für $M_1 > M_2$ graphisch veranschaulicht ist. Zu erheblichen Abweichungen in der Verteilung der Strahlenschäden und der Anzahl der Defekte kann es bereits während der Ionenstrahlbehandlung von Festkörpern durch dynamische Ausheilprozesse, wie z.B. die Ausdiffusion von Leerstellen [24] und bei höheren Substrattemperaturen durch eine verstärkt diffusive Rekombination, kommen. Zusätzlich kann bei hohen Implantationsdosen auch eine zunehmende spontane Rekombination eintreten.

Die Bildung mehr oder minder komplexer Defektstrukturen kann teilweise sehr konkrete Auswirkungen auf die Materialeigenschaften haben. So lassen sich durch Strahlenschäden neben elektrischen und optischen, auch mechanische Eigenschaften z.B. die Oberflächenhärte von Festkörpern, verändern [26].

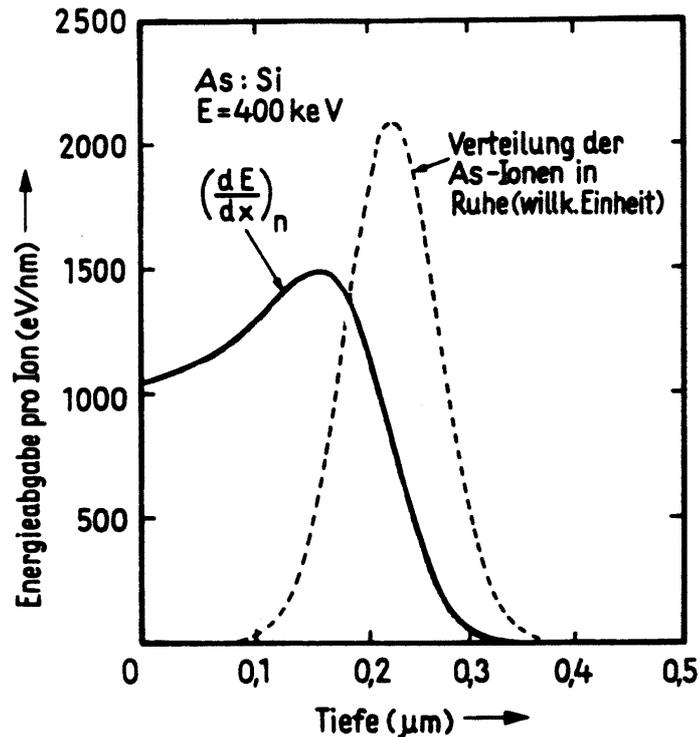


Abbildung 2.4: Darstellung der funktionalen Abhängigkeit zwischen der gesamten Energieabgabe in Kernstöße (\sim Verteilung der Strahlschäden) und der Eindringtiefe der Ionen für eine 60 keV Arsenimplantation in Silizium [25].

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die theoretischen Modelle zur Defekterzeugung, Verteilung der Strahlschäden und die Mechanismen zur Defektausheilung während des Implantationsvorgangs sehr komplexen, thermisch und dynamischen Prozessen unterliegen und somit nicht immer eindeutig beschrieben werden können, bzw. nur sehr schwer zugänglich sind.

2.1.5 Festkörperzerstäubung (engl. sputtering)

Ein weiterer Effekt, der während der Ionenstrahlbehandlung von Materialien auftritt, ist die ionen- / teilcheninduzierte Emission von Atomen aus der Targetoberfläche. Dieser Prozess wird als Oberflächenzerstäubung oder Sputtern bezeichnet. Wird dabei einem oberflächennahen Atom infolge eines elastischen Stoßes eine Impulskomponente in Richtung der Oberflächennormalen übertragen, und die Potentialschwelle an der Oberfläche (Bindungsenergie U_0) kann überwunden werden, so kann es zur Emission des Atoms kommen. Quantitativ wird dies über die Sputter – Ausbeute Y (Sputtering – Yield) ausgedrückt, die als Zahl der emittierten Atome (Moleküle) pro einfallendem Ion entsprechend Gleichung 2.9 definiert ist.

$$Y \equiv \frac{N_{Atom}}{N_{Ion}} \propto \frac{\left(\frac{dE}{dx} (E) \right)_{NS}}{U_0}. \quad \text{Gl. 2.9}$$

N_{Atom} ist hierbei die Zahl der gesputterten Atome und N_{Ion} die Zahl der einfallenden Ionen. Erste theoretische Ansätze zur Beschreibung der Sputter – Ausbeute erfolgten durch Sigmund [27] über die Lösung der Transportgleichung für amorphe Festkörper. Dabei wird angenommen, dass die Atome als Recoils bei der Ausbildung von linearen Stoßkaskaden die Oberflächenbindungsenergie U_0 überwinden und die Oberfläche verlassen. Hierbei wird angenommen, dass die Sputter – Ausbeute nur durch den nuklearen Anteil des Energieverlusts der Ionen bestimmt ist, der elektronische Anteil wird hierbei vernachlässigt. Im Ergebnis ergibt sich für die Sputterausbeute eine lineare Abhängigkeit vom nuklearen Energieverlust. Matsunami und Yamamura geben für die Sputterausbeute einen modifizierten Ausdruck an, der aus Anpassungen an experimentelle Daten resultiert. Für Details siehe Ref. [28,29]. Zur Illustration sind in Abbildung 2.5 die Sputterausbeuten von Aluminium, berechnet nach Sigmund, Matsunami und Yamamura, für die Stickstoffionenbestrahlung als Funktion der Ionenenergie miteinander verglichen.

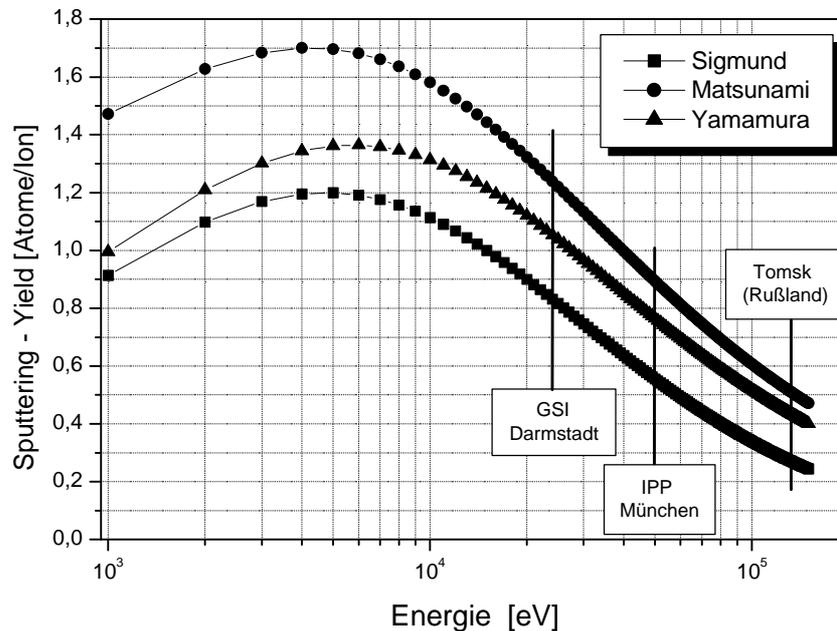


Abbildung 2.5: Sputter – Ausbeuten von Aluminium nach Sigmund, Matsunami und Yamamura für die Stickstoffionenbestrahlung als Funktion der Energie.

Zusätzlich sind in Abbildung 2.5 die Zerstäubungsausbeuten von Aluminium, die für die verschiedenen durchgeführten Stickstoffionenstrahlexperimente an der GSI-Darmstadt, IPP-München sowie in Tomsk (Rußland) zu erwarten sind, näher veranschaulicht. Der

Übersichtlichkeit halber sind hier allerdings nur die Werte gekennzeichnet, die sich bei einer Bestrahlung mit einfach geladenen Stickstoffionen (N^+) ergeben würden.

Ein wesentlicher Nachteil dieser analytischen, bzw. halbempirischen Gesetzmäßigkeiten für die Berechnung von Sputterausbeuten ist, dass sich damit lediglich Ausbeuten einzelner Elemente berechnen lassen. Eine quantitative Berechnung der Zerstäubungsausbeuten von Legierungen und Verbindungen ist dagegen nicht möglich. Im Gegensatz dazu lassen sich mit Hilfe der TRIM – Simulation, neben der Berechnung der Ionenreichweite (vgl. Kapitel 2.1.3), auch Zerstäubungsausbeuten für zahlreiche Verbindungen und Legierungen abschätzen. Jedoch wird in diesem Programm eine dynamische Entwicklung der oberflächennahen Schichtzusammensetzung nicht berücksichtigt. Somit können nur die partiellen Ausbeuten des Targetmaterials und nicht die des Implantats berechnet werden. Das ebenfalls von Ziegler und Biersack entwickelte Monte – Carlo - Simulationsprogramm T-DYN (Dynamic Transport Code for Ions and Recoils) berechnet dagegen eine dynamische Veränderung der Schichtzusammensetzung [30]. D.h. mit zunehmender Oberflächenkonzentration der implantierten Ionen wird eine veränderte Gesamtzerstäubungsausbeute berechnet, die sich aus den partiellen Zerstäubungsausbeuten des Targets und Implantats zusammensetzt. Eine ausführliche Diskussion zu dem TRIM und T-DYN Simulationsprogramm ist in der Dissertation von R.M. Hausner [31] zu finden.

Durch diesen ionenstrahlinduzierten Effekt wird, abhängig von der Sputter – Ausbeute, die ursprünglich angenommene gaußsche Konzentrationsverteilung der implantierten Ionen (siehe Gleichung 2.7) modifiziert. Mittels einiger vereinfachter Modellannahmen:

- die Zerstäubungsrate ist konstant für Substrat und implantierte Ionen;
- die Volumenveränderung durch Strahlenschäden ist vernachlässigbar;
- Teilchendichte des Targets bleibt während des Implantationsvorgangs konstant;
- Reichweitenverkürzung, Rückstoßimplantation und ionenstrahlinduzierte Diffusionsprozesse werden als vernachlässigbar angesehen;
- die Gesamtzerstäubungsausbeute ist größer als 1 Atom/Ion (Schichtabtrag),

berechneten F. Schulz und K. Wittmack [32] in ihrem Modell für eine Ausbildung des Implantationsprofils nach Gleichung 2.7 bei konstantem Ionenfluß Φ die durch den Sputter - Effekt modifizierte Verteilung der Ionen im Targetmaterial wie folgt (erf (c) ist hier die Gaußsche Fehlerfunktion):

$$N(x) = \frac{N}{2 \cdot Y(E)} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x - R_p + \left(\Phi \cdot \frac{Y(E)}{N} \right)}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p} \right) \right) \quad \text{Gl. 2.12}$$

Hierbei ist N die atomare Dichte und Y(E) die energieabhängige Zerstäubungsausbeute des Targetmaterials.

Für die Dosis – Fluenz – Abhängigkeit [32] ergibt sich dann folgende Gleichung, wobei mit Fluenz Φ die eingestrahlte Ionendosis und mit Dosis $D(\Phi)$ (engl. retained dosis) der implantierte Ionenanteil bezeichnet wird.

$$D(\Phi) = \frac{\Phi}{2} + \left(\frac{\Delta R_p \cdot N}{\sqrt{2} \cdot Y(E)} \right) \cdot \left[h_1 \cdot \operatorname{erf}(h_1) - h_2 \cdot \operatorname{erf}(h_2) + \left(\frac{1}{\sqrt{p}} \right) \cdot (\exp(-h_1^2) - \exp(-h_2^2)) \right] \quad \text{Gl. 2.13}$$

$$\text{mit} \quad h_1 = \frac{R_p}{\sqrt{2} \cdot Y(E)} \quad \text{und} \quad h_2 = \frac{\left(\frac{\Phi \cdot Y(E)}{N} - R_p \right)}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p}.$$

Natürlich hat dieses Modell seine Schwächen im Hinblick auf die dynamischen Veränderungen in der Oberflächenbindungsenergie und Schichtzusammensetzung durch chemische Effekte mit zunehmenden Implantationsdosen. Dennoch können diese vereinfachten Betrachtungen im Vergleich mit experimentellen Daten auf weitere Verlustmechanismen des Implantats, z.B. bedingt durch Diffusionsprozesse, hindeuten.

2.2 Ionenstrahltechniken

2.2.1 Ionenimplantation in Festkörper

Unter Ionenimplantation versteht man den Einschuss von beschleunigten Ionen eines Elements mit Energien von einigen keV bis zu mehreren hundert keV in Materie. Die energiereichen Ionen kommen durch die in Kapitel 2.1.2 bereits erläuterten Wechselwirkungsprozesse im Festkörperinneren zur Ruhe, d.h. sie werden implantiert. Die Ionen werden in einer Ionenquelle durch Ionisation von Atomen im Gaszustand erzeugt und durch Anlegen eines elektrischen Feldes beschleunigt. Ein herkömmlicher Ionenbeschleuniger besteht aus einer Ionenquelle (Gas- oder Sputterquelle), einem Extraktionssystem und einer Beschleunigungstrecke mit variablen Blenden, Ablenkmagneten zur Energie- und Massenseparation (Isotopenreinheit) und ionenoptischen Einheiten (Elektrodenpaare und Quadrupollinsen) zur Fokussierung des Strahls. Im weiteren Sinn können darunter aber auch Geräte verstanden werden, bei denen sich das System nur aus einer Ionenquelle mit Extraktion zusammensetzt. Abhängig vom Quellentyp muss im letzteren Fall allerdings in Kauf genommen werden, dass sich, je nach Ladungszustand der extrahierten Ionen, z.B. N^+ , N_2^+ und N_2^{2+} , eine Unschärfe in der Verteilung der Ionenenergie ergeben kann. Ebenso kann nicht gänzlich die Extraktion von Verunreinigungen, die aus dem Restgasanteil der Quelle stammen, ausgeschlossen werden. Der gesamte Implantationsprozess wird im Vakuum, bzw. im Hochvakuum durchgeführt ($10^{-3} - 10^{-6}$ mbar). Das Dotieren von Halbleitern war eine der ersten industriellen Anwendungen der Ionenimplantation mit Ionendosen, die hierbei im

allgemeinen von 10^{12} bis 10^{15} Ionen/cm² reichen. Bei der Modifikation von Metalloberflächen sind jedoch hinsichtlich einer Änderung der mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften (Verschleiß, Härte, Korrosion) Ionendosen von ca. 10^{17} bis zu einigen 10^{18} Ionen/cm² notwendig. Je nach Energie der Ionen lassen sich, entsprechend der Eindringtiefe, Oberflächenbereiche von $1/100 - 1/10 \mu\text{m}$ modifizieren. Dabei kann man abhängig vom Substratmaterial, der Ionenart und Ionenenergie das Maximum der erreichbaren Fremdatomkonzentration im Substratmaterial mit der sogenannten Sättigungsfluenz erreichen. Oberhalb dieser Grenzfluenz stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, d.h. dass genauso viele der eingebrachten Fremdatome durch die Sputtererosion abgetragen wie Ionen implantiert werden. Die Maximalkonzentration und Verbreiterung des modifizierten Schichtbereichs ist somit begrenzt. Eine tiefere Ausdehnung der Fremdatomkonzentration im Substratmaterial kann jedoch während des Implantationsprozesses durch eine zusätzliche, thermisch induzierte Diffusion erreicht werden. Dadurch können Schichtbereiche bis zu einigen μm modifiziert werden. Eine andere Methode, homogene Fremdatomkonzentration zu erreichen besteht darin, nacheinander verschiedene Fluenzen der gleichen Ionenart mit absteigender Ionenenergie zu implantieren. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen kann mit einer der beiden Methoden über einen weiten Bereich eine konstante Fremdatomkonzentration erreicht und es können die Eigenschaften der Oberfläche signifikant verändert werden, wobei gleichzeitig die Bulkeigenschaften des Targetmaterials unverändert bleiben. Weiterer Vorteil der Implantations-Methode besteht darin, dass auch thermodynamisch instabile Legierungen und Verbindungen mit diesem Nichtgleichgewichtsverfahren gebildet werden können, z.B. beim Ionenstrahlmischen verschiedener Elemente. Zuletzt sei noch erwähnt, dass die Ionenstrahltechnik eine hervorragende Möglichkeit bietet, temperaturempfindliche Werkstoffe wie z.B. Polymere [33] aufgrund einer sehr geringen Aufheizung zu modifizieren und damit eine thermische Beanspruchungen und Schädigung zu vermeiden bzw. diese gezielt zu kontrollieren. Nachteile dieses Verfahrens liegen überwiegend in dem hohen technischen und finanziellen Aufwand sowie im komplexen Aufbau von Manipulatoreinrichtungen zur Bestrahlung von 3D – Werkstücken (Bohrer, Gewinde, Kniegelenksprothesen, etc.) selbst.

2.2.2 Oberflächenbehandlung mit gepulsten Ionenstrahlen

In den letzten Jahren wurde auf den Gebieten der Oberflächen- und Randschichtmodifikationen von Metallen und dünnen Schichten durch energiereiche Ionen in Rußland, Polen und USA eine neue Technik entwickelt, bei der im Gegensatz zur Implantation mit kontinuierlichen Ionenstrahlen die Behandlung mit kurzen Pulsen $< 1\mu\text{sec}$ bei hoher Energiedichte $> 1 \text{ J/cm}^2$ eingesetzt wird [7-10,34]. Diese Methode hat gegenüber der herkömmlich eingesetzten Ionenimplantation den Vorteil, dass die Bestrahlungskosten und -zeiten erheblich niedriger sind. Die Energiedichtebereiche und Pulslängen, die mit dem

gepulsten Ionenstrahlverfahren erreicht werden können, sind vergleichbar mit denen gepulster Laser- und Elektronenstrahlen.

Dennoch existieren im Vergleich zur Laserstrahlentechnik einige signifikante Unterschiede, auf die im nachfolgenden näher eingegangen werden soll [35].

- Laserstrahlen unterliegen der Reflexion an Oberflächen. Dies kann eine aufwendige Probenvorbereitung zur Folge haben, um einen entsprechenden Energieeintrag für eine Phasenumwandlung, Legierungsbildung oder Oberflächenaufschmelzung zu erhalten. Die Energiezuführung und Energieabsorption durch energiereiche, gepulste Ionenstrahlen ist dagegen weitestgehend von einer speziellen Probenvorbereitung unabhängig.
- Laserstrahlen werden nur mit einem geringen Strahldurchmesser generiert und müssen, um eine homogene Substratbehandlung zu erzielen, über die Oberfläche eines Materials gerastert werden.
- Gepulste Ionenstrahlen ermöglichen gegenüber der Laserbehandlung die großflächige Erfassung von Oberflächen und zusätzlich die Möglichkeit der Fremdelementdotierung z.B. mit Sauerstoff und Stickstoff. Letzteres kann in Zusammenhang mit der Dotierung zur Bildung von Nitriden, Oxiden oder auch Legierungen in der oberflächennahen Erwärmungszone oder Schmelzone führen.
- Oberflächenmodifikationen mit gepulsten Laserstrahlen können im Gegensatz zur gepulsten Ionenbestrahlung unter Normalbedingungen durchgeführt werden und benötigen daher kein technisch aufwendiges Hochvakuumsystem.

Zu den wichtigsten Parametern bei der gepulsten Ionenstrahlbehandlung von Materie gehören neben der Ionenfluenz Φ vor allem die Energiedichte in $\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$, die Leistungsdichte $\text{W}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$ und die Pulsdauer τ eines Pulses. Im Hinblick auf die Behandlung und die Modifikation der Substratoberflächen unterscheidet man dabei zwischen drei wesentlichen Bereichen, in denen verschiedene Energiedichten zu unterschiedlichen thermisch induzierten Effekten in der oberflächennahen Struktur führen können [36]. Diese lassen sich wie folgt einteilen:

- I. Unterhalb einer Energiedichte von ca. $1 \text{ J}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$ kommt es zu einer Erwärmung der Oberfläche und einer mikrostrukturellen Änderung durch die implantierten Ionen. Ein Aufschmelzen der Oberfläche findet jedoch nicht statt.
- II. Zwischen 1 und $10 \text{ J}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$ kann es zu Aufschmelzungserscheinungen und aufgrund hoher Abkühlraten zur Bildung metastabiler Phasen kommen. Diffusionseffekte können sowohl durch implantierte Ionen als auch durch Oberflächenverunreinigungen auftreten.

- III. Über $10 \text{ J}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$ kann es zu einer Ablation des Oberflächenmaterials kommen. Zusätzlich können thermo - mechanisch induziert Schockwellen erzeugt werden, die sich als Druckwelle in das Bulkmaterial hinein ausbreiten und zu Defektstrukturen in großen Tiefen des Bulkmaterials ($\gg R_p$) führen können [14,37].

Eine schematische Darstellung, der unter Punkt I – III beschriebenen Effekte sowie deren Tiefenabhängigkeit, ist in Abbildung 2.6 veranschaulicht.

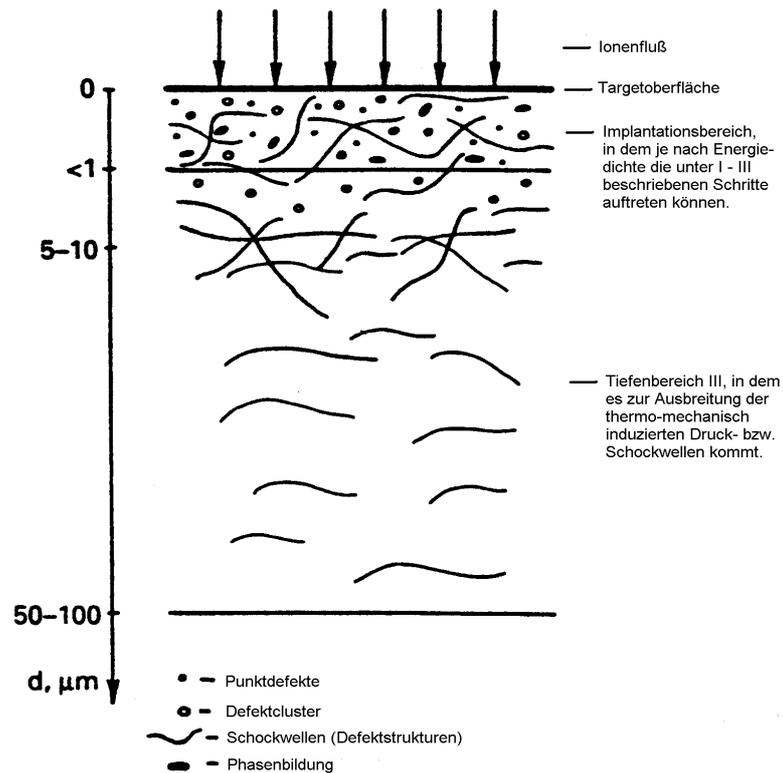


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der oberflächennahen Effekte, die bei nsec- und μsec Pulsbestrahlungen entsprechend der eingestrahnten Energiedichte auftreten können, entnommen aus Ref. [115].

Ein zentraler Gesichtspunkt bei der gepulsten Ionenstrahlbehandlung von Substratoberflächen, der unmittelbar mit der eingestrahnten Energie- bzw. Leistungsdichte zusammenhängt, ist die Bestimmung der erzeugten Temperaturfelder. Ein ausführliche Diskussion hierzu sowie die damit verbundenen Effekte, Diffusion, Bildung metastabiler Phasen, Schockwellenerzeugung und die Aufschmelzung der Oberflächen, findet sich für die durchgeführten Pulsbestrahlungen im msec- und nsec-Bereich, in Kapitel 6.2.1.

Die Erzeugung von Schockwellen (engl. shock-waves) wurde zunächst ausschließlich bei der Oberflächenmodifikation mit energiereichen gepulsten Laser- und Ionenstrahlen beobachtet. In ersten theoretischen Ansätzen wird dieser Effekt als thermo – mechanisch induzierter Prozess beschrieben [13]. Während der Sublimation von Oberflächenatomen wird durch eine

sehr schnelle thermische Expansion in den darunter befindlichen Schichten ein Rückstoßimpuls ausgelöst, der sich als Druckwelle ins Bulkmaterial hinein ausbreitet. Voraussetzung für die Bildung von Druckwellen ist, dass es durch die eingestrahelte Leistungsdichte zu einem Massenverlust durch Verdampfen von Targetatomen kommt, d.h. die Erwärmung des Substratmaterials die Sublimationstemperatur erreicht bzw. übersteigt. Ein qualitativer Ausdruck, der diesen Sachverhalt beschreibt, ist in Ref. [37] zu finden. Auf eine weitere, detailliertere Beschreibung und eine thermodynamische Ableitung der Druckwellen soll an dieser Stelle jedoch verzichtet werden. Es sei vielmehr auf neue thermodynamische Herleitungen und Betrachtungen zur Bildung und der Ausbreitung von Druckwellen, die u.a. für Aluminium berechnet wurden, in Ref. [38,39] verwiesen.