

**MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
GARCHING BEI MÜNCHEN

**Einfluß von Bor auf die chemische Zerstäubung von Graphit mit  
Wasserstoffionen**

Influence of boron on chemical sputtering of graphite with  
hydrogen ions

**Reinhold Schwörer**

IPP 9/102

August 1994

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die  
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Wechselwirkung energiereicher Ionen mit Oberflächen</b>	<b>4</b>
2.1 Reichweite der Ionen und Sättigung .....	5
2.2 Erosion .....	7
2.2.1 Die Physikalische Zerstäubung .....	8
2.2.2 Die Chemische Zerstäubung .....	12
2.2.3 Strahlungsinduzierte Sublimation.....	14
2.3 Zerstäubung von Verbindungen .....	16
2.3.1 Komponenten-Zerstäubungsausbeuten.....	17
2.3.2 Präferentielle Zerstäubung .....	18
2.3.3 Segregation .....	20
2.3.4 Modell von Ho .....	21
<b>3. Experimenteller Aufbau und Auswertmethoden</b>	<b>24</b>
3.1 Thermische Desorptions-Spektroskopie.....	24
3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie .....	26
3.3 Chemische Faktoranalyse.....	30
3.4 Beschreibung der Apparatur .....	32
3.4.1 Gesamtansicht der Hochstromionenquelle.....	32
3.4.2 Die TDS-Kammer .....	34
3.4.2 Das Auger-Spektrometer.....	36
3.5 Einfluß des Restgases .....	38
3.6 Verwendete Proben.....	40
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
4.1 Wasserstoffbindung in borierten Kohlenstoffen .....	47
4.1.1 Ergebnisse.....	47
4.1.2 Diskussion.....	52
4.2 Oberflächenzusammensetzung .....	55

4.2.1 Ergebnisse.....	55
4.2.2 Diskussion.....	61
4.3 Kohlenstoffbindungszustände .....	67
4.3.1 Ergebnisse.....	67
4.3.2 Diskussion.....	71
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>74</b>
<b>6. Literatur</b>	<b>77</b>

August 1994

**Abstract**

The chemical erosion of boron doped graphite is reduced by a factor of 6-8 with respect to pure graphite. The influence of boron content in graphite on thermal desorption of hydrocarbon and hydrogen molecules after  $D^+$ -irradiation with energies between 500 and 2000 eV was investigated by thermal desorption spectroscopy, and the surface concentration during hydrogen bombardment was measured in-situ by AES on USB15 (graphite with 15 wt.-% of boron) for different ion energies and target temperatures.

Already small amounts of boron influences the desorption of hydrocarbon and hydrogen molecules. The target temperature has only a minor role on the boron surface concentration. Even at the maximum of chemical sputtering of graphite around 800 K no strong decrease of carbon at the surface could be observed. Fine structure analysis of the carbon Auger signal results in a much larger carbidic fraction of carbon atoms than is suspected from the boron content of 15%. This leads to a model explaining in which way small amounts of boron influence much more carbon atoms in their chemical reactivity with deuterium ions than is expected for stoichiometric boron carbide  $B_4C$ .

\* This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to the Technische Universität München in January 1994

August 1994

### Zusammenfassung

Die chemische Erosion bordotierter Graphite ist um einen Faktor 6-8 im Vergleich zu reinem Graphit erniedrigt. Um die veränderte chemische Erosion zu untersuchen, wurde TDS an Graphiten mit unterschiedlichem Borgehalt nach der Implantation von 1 keV D<sup>+</sup>-Ionen durchgeführt. Die Oberflächenkonzentration während Wasserstoff-Beschusses mit Ionenenergien zwischen 500 eV und 2000 eV wurde mittels in-situ AES an USB15, einem bordotierten Graphit mit 15 Gewichtsprozent Bor, gemessen.

TDS zeigt, daß bereits ein geringer Borgehalt die CD<sub>4</sub> und D<sub>2</sub>-Desorption beeinflusst. Eine starke Boranreicherung an der Oberfläche, sogar bei 800 K, dem Maximum der chemischen Erosion von reinem Graphit, konnte nicht beobachtet werden. Eine Feinstruktur Analyse des Kohlenstoff-Augersignals ergibt einen viel größeren karbidischen Anteil von Kohlenstoffatomen als aus dem Borgehalt von 15 % zu erwarten ist.

Die Ergebnisse führen zu einem Modell welches erklärt, auf welche Weise geringe Bormengen sehr viel mehr Kohlenstoffatome in ihrer chemischen Reaktivität mit Deuterium-Ionen beeinflussen als für stöchiometrisches Borkarbid B<sub>4</sub>C zu erwarten ist.

\* Diese Arbeit ist identisch mit der Dissertation gleichen Titels, die im Januar 1994 bei der Technischen Universität München eingereicht wurde.

## 1. Einleitung

In Experimenten zur thermonuklearen Fusion wird versucht, aus der Verschmelzung von Wasserstoffatomen zu Helium nutzbare Energie zu gewinnen. Wegen des günstigen Wirkungsquerschnitts ist die Verschmelzung von Deuterium und Tritium aussichtsreichste Reaktion, es entsteht Helium, ein Neutron und es wird eine Energie von 17.6 MeV frei. Die Reaktionsrate in einem Deuterium-Tritium Plasma ist erst bei Temperaturen größer als  $100 \cdot 10^6 K$  ausreichend, einen Energiebetrag zu erzeugen, welcher das Plasma heizt und die Strahlungsverluste kompensiert [Art64]. Wärmeleitungs- und Diffusionsverluste werden klein gehalten durch magnetischen Einschluß des Plasmas. Die Oberflächenbelastung der umgebenden Reaktorwände ist aber selbst bei optimalem Einschluß des Plasmas nicht zu vermeiden, denn es müssen die erzeugte Energie und die  $\alpha$ -Teilchen abgeführt werden. Hinzu kommt, daß der magnetische Einschluß des Plasmas unvollkommen ist, es lassen sich nicht neutrale Atome einschließen, außerdem durchbrechen geladene Teilchen wegen Plasmainstabilitäten den magnetischen Käfig und treffen auf die Wand - in gegenwärtigen Fusionsmaschinen mit einer Flußdichte zwischen  $10^{17} - 10^{19} H/cm^2 s$  [Coh87].

An der Wandoberfläche werden die auftreffenden Teilchen entweder reflektiert oder dringen in die Wand ein. Die eingedrungenen Teilchen werden abgebremst durch Stöße mit Gitteratome. Bei genügend großer Energie können die angestoßenen Gitteratome weitere Atome von ihren Plätzen wegstoßen - es entsteht eine Stoßkaskade; sie führt zu Strahlenschäden und delokalisierten Zwischengitteratomen. Verlassen Atome aufgrund einer oberflächennahen Stoßkaskade den Festkörper, so wird dies mit "Physikalische Zerstäubung" bezeichnet.

Die zerstäubten Atome können in das Plasma eindringen und das Plasma verliert aufgrund von Linien- und Bremsstrahlung Energie und kühlt ab, außerdem wird es bei konstanter Elektronendichte ausgedünnt. Die Strahlungsverluste sind umso größer, je schwerer die zerstäubten Atome, welche in das Plasma eingedrungen sind. Deshalb werden die Reaktorwände durch Materialien mit niedriger Atomzahl abgedeckt, mit Beryllium- oder Graphitziegeln. Beryllium hat eine kleinere Ordnungszahl, als

Kohlenstoff, ist jedoch toxisch und schmilzt bei 1550 K. Graphit hingegen sublimiert erst oberhalb von 3700 K und behält seine mechanischen Eigenschaften bis zu Temperaturen größer als 3000 K bei.

Die Zerstäubung von Graphit ist stark temperaturabhängig und erreicht bei 800 K ein Maximum - eine Folge der chemischen Affinität von Wasserstoff zu Kohlenstoff: ein großer Bestandteil der zerstäubten Teilchen sind Verbindungen zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff. Diese Zerstäubung wird mit "Chemische Zerstäubung" bezeichnet. Bei Temperaturen über 1300 K steigt die Erosion unter Ionenbeschuss erneut an und erreicht um Größenordnungen höhere Werte als bei Raumtemperatur - die sogenannte strahlenerhöhte Sublimation (RES: Radiation Enhanced Sublimation) [Rot82], [Rot85], [Phi82], [Phi91]. Wegen der hohen thermischen Belastung der Wand durch Strahlung und Teilchenbeschuss ist die erhöhte Erosion bei Graphiten ein kritischer Parameter für die Wahl als Wandmaterial.

Eine Möglichkeit, die chemische Zerstäubung von Graphit zu erniedrigen, besteht in Dotierungen mit Fremdatomen wie Bor, Silizium oder Titan [Rot76], [Rot84], [Boh78], [Pon82], [Yam82]. Wegen seiner kleinen Masse ist Bor geeignet, als Dotierung in Graphit verwendet zu werden. Borierte Graphite mit 15% Borgehalt haben eine um den Faktor 8 bis 10 kleinere chemische Erosion als reiner Graphit. Außerdem ist die RES zu höheren Temperaturen verschoben [Phi88], [Sch93].

Unklar ist, wie das Bor die chemische Wechselwirkung zwischen Graphit und Wasserstoff beeinflusst. Zur Erklärung wurden drei mögliche Mechanismen vorgeschlagen: 1.: Bor erniedrigt die Bindungsenergie zwischen Kohlenstoff und Wasserstoffionen, wodurch diese Bindungen bei Temperaturerhöhung leichter aufbrechen; es bilden sich mehr  $D_2$ -Moleküle und weniger Kohlenwasserstoffe. 2.: Das Bor erhöht auf katalytischem Wege die Rekombination von  $2D$  zu  $D_2$ , die Bildung von Kohlenwasserstoffen ist herabgesetzt [Hir90]. 3.: Eine anfängliche chemische Erosion von Kohlenstoffatomen erhöht die Borkonzentration an der Oberfläche so stark, daß die chemische Zerstäubung von Kohlenstoff durch die physikalische Zerstäubung von Bor limitiert wird.

Aufgabe dieser Arbeit war es, die Wirkung des Bor auf die chemische Erosion von Graphit zu untersuchen. Mittels Thermischer Desorptions-Spektroskopie (TDS) wurde der Einfluß der Borkonzentration auf die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff untersucht: auf die Menge desorbiertes Kohlenwasser-

stoffe und Wasserstoffmoleküle, und auf die Aktivierungsenergie der thermischen Desorption der Moleküle.

Um die Frage nach Konzentrationsänderungen an der Oberfläche und mögliche Auswirkungen auf die chemische Erosion zu klären, wurde Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) durchgeführt. Das Augersignal gibt nicht nur Aufschluß über die Oberflächenzusammensetzung, sondern durch Analyse der Signal-Feinstruktur auch über den chemischen Zustand des Kohlenstoffs an der Oberfläche. Daraus sind Rückschlüsse auf die elektronische Bindungsstruktur des Kohlenstoffs und der Wechselwirkung mit den einfallenden Wasserstoffionen möglich.

## 2. Wechselwirkung energiereicher Ionen mit Oberflächen

Bereits 1852 beobachtete Grove [Gro52] die Zerstörung von Kathoden in Glühentladungsröhren infolge Erosion der Oberfläche durch Ionenbeschuß. Die Oberfläche wird aber nicht nur verändert durch direkte Wechselwirkung zwischen den einfallenden Ionen und den Oberflächenatomen, sondern auch durch die Wirkung der Ionen im Festkörperinnern: Ionen dringen ein, geben Energie an Gitteratome ab und kommen in einem Implantationsprofil zur Ruhe.

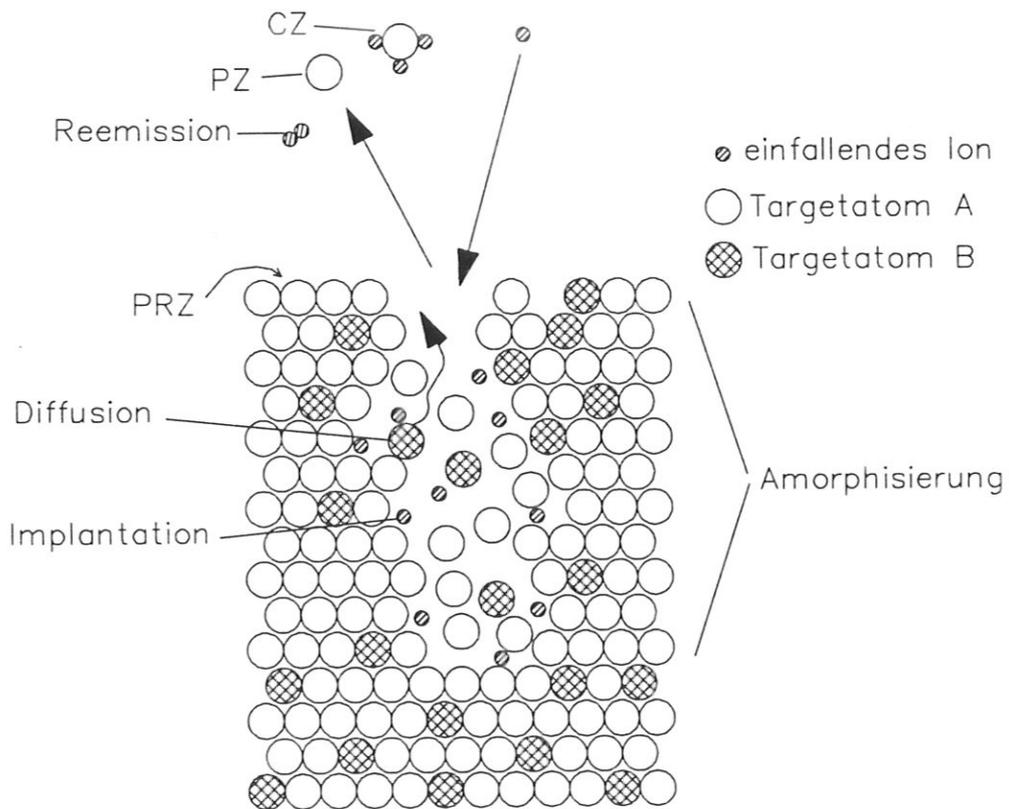


Abb.2.1: Schematische Darstellung der möglichen Vorgänge bei der Zerstäubung eines mehrkomponentigen Targets. PZ: Physikalische Zerstäubung; CZ: Chemische Zerstäubung; PRZ: Präferentielle Zerstäubung; Diffusions- und Segregationseffekte; Amorphisierung der Probe im Bereich der Eindringtiefe der Ionen sowie Implantation der einfallenden Ionen und Reemission.

Die angestoßenen Festkörperatome übertragen Energie auf Nachbaratome, die ihrerseits wieder andere Atome anstoßen. Es entsteht eine Stoßkaskade, die sich in den Festkörper und in Richtung der Oberfläche ausbreitet. Im Verlauf dieser Stoßkaskade werden Festkörperatome gleichsam von ihren Gitterplätzen weg in den Festkörper hineingestoßen, man spricht von einer "Rückstoß-Implantation". Angestoßene Oberflächenatome können den Festkörper verlassen, sie werden abgestäubt. Neben diesen beiden "primären" Effekten der einfallenden Ionen gibt es auch sekundäre Effekte, wie z.B. Diffusionsvorgänge und Segregation, ausgelöst oder verstärkt durch die erzeugten Strahlenschäden. Sie können zur Veränderung der Oberfläche führen und die Zerstäubung beeinflussen.

In Abb. 2.1 sind schematisch die verschiedenen Vorgänge zusammengefaßt. Sie werden in den folgenden Kapiteln kurz beschrieben.

## 2.1 Reichweite der Ionen und Sättigung

Wenn ein Ion in einen Festkörper eintritt, wird es abgebremst. Die Abbremsung entsteht durch Stöße der Ionen mit den Festkörper-Atomen. Es lassen sich zwei verschiedene Situationen unterscheiden:

- 1.) Elastische Stöße; sie bewirken Energieverlust und Richtungsänderung des Projektils.
- 2.) Unelastische Stöße mit Elektronen führen zu Energieverlust durch Anregung oder Ionisation von Atomen oder Molekülen ohne wesentliche Richtungsänderung. Bei hohen Energien größer als 100 keV führen unelastische Stöße mit Kernen zur Bremsstrahlung, Kernanregung oder zu Kernreaktionen.

Die größte Bremswirkung haben unelastische Stöße mit Elektronen und elastische Kernstöße, während unelastische Kernstöße und elastische Stöße mit Elektronen im Allgemeinen vernachlässigbar sind. Die Größe der Effekte ist abhängig von der Masse der beteiligten Teilchen und der Energie der einfallenden Ionen.

Die Abbremsung wird durch einen Bremsquerschnitt  $S_{e,n}$  beschrieben:

$$S_{e,n} = -\frac{1}{N} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{e,n} \quad (2.1)$$

wobei  $N$  die atomare Dichte des Festkörpers bedeutet. Bohr [Boh15] berechnete als erster auf klassischem Wege einen Ausdruck für  $dE/dx$ , das ist die Änderung der Ionenenergie pro Weglänge. Durch quantenmechanische Betrachtungen wurde der Energieverlust mit Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse der Elektronen von Bethe [Bet30] realistischer berechnet. Beide Ergebnisse beschränken sich jedoch auf die elektronische Abbremsung und damit auf den Fall hoher Ionenenergie, bei welcher die nukleare Abbremsung verglichen mit der elektronischen vernachlässigbar klein ist. Dies ist nicht mehr der Fall für Ionen mit Energien um 1000 eV: die nukleare Abbremsung kann die elektronische in ihrer Wirkung nun übertreffen. Diese Situation wurde zuerst von Lindhard und Scharff [Lin53] und Lindhard, Scharff und Schiott [Lin63] theoretisch behandelt und ist heute unter dem Namen LSS-Theorie bekannt: Die stoßenden Kerne wechselwirken über ein Potential miteinander - ohne Elektronen wäre dies das Coulombpotential. Die vorhandenen Elektronen schirmen dieses Potential ab, mathematisch beschreibbar mit Hilfe einer Abschirmfunktion. Durch Verwendung des statistischen Atommodells nach Thomas-Fermi [Fer28] konnten sie den differentiellen Wirkungsquerschnitt für Kernbremsung berechnen. Daraus ergibt sich eine gaußförmige Reichweiteverteilung der Ionen im Festkörper mit einer mittleren projizierten Reichweite  $R_p$  - die Reichweite projiziert auf die Einfallrichtung der Ionen - und einer Standardabweichung  $dR_p$ .

Im Fall von Wasserstoffimplantation in Kohlenstoff wird für kleine Dosen die gesamte Ionenmenge in den Festkörper implantiert. Bei hohen Fluenzen jedoch beginnt die Reemission der eingeschossenen Atome, bis bei sehr hohen Fluenzen der reemittierte Fluß genauso groß wie der einfallende Fluß wird. Der Mechanismus dieser Reemission ist noch nicht im Detail verstanden. Es existieren beschreibende Modelle, sie sind jedoch nicht aus den atomaren Vorgängen heraus entwickelt worden, sondern gründen auf empirischen Beobachtungen. Ein solches Modell zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse ist das lokale Sättigungsmodell: Durch den Ionenbeschuß bildet sich ein gaußförmiges Implantationsprofil im Festkörper aus. Die Konzentration kann bis zu einem maximalen Grenzwert steigen, danach wird für jedes zusätzlich in diese Tiefe eingeschossene Ion sofort ein anderes aus diesem Bereich entfernt. Schließlich ist von der Oberfläche bis zur maximalen Reichweite der Ionen der Sättigungsgrenzwert überall erreicht und für jedes eingeschossene Atom verläßt ein anderes den Festkörper [Sta79], [Coh79]. Für diesen Prozeß haben Möller und Scherzer [Möl88] ein atomistisches Modell entwickelt, in dem die schnelle Ausdiffusion von rekombinierten Wasserstoffmolekülen bei hohen Implantationsdichten für die Reemission verantwortlich ist.

Abb. 2.1.1 zeigt am Beispiel von Graphit das Wasserstoffinventar in Abhängigkeit von der Fluenz für 3.3 keV Deuterium-Ionen. Bis zur Fluenz von  $0.15 \cdot 10^{18} \text{ D-Ionen/cm}^2$  werden alle eingeschossenen D-Ionen im Festkörper zurückgehalten. Bei weiter steigender Fluenz kann das implantierte Deuterium nicht mehr vollständig zurückgehalten werden, die Deuteriummenge im Festkörper steigt langsamer an und erreicht nach einer Fluenz von  $0.7 \cdot 10^{18} \text{ D-Ionen/cm}^2$  schließlich einen Sättigungswert von  $0.3 \cdot 10^{18} \text{ D-Ionen/cm}^2$ .

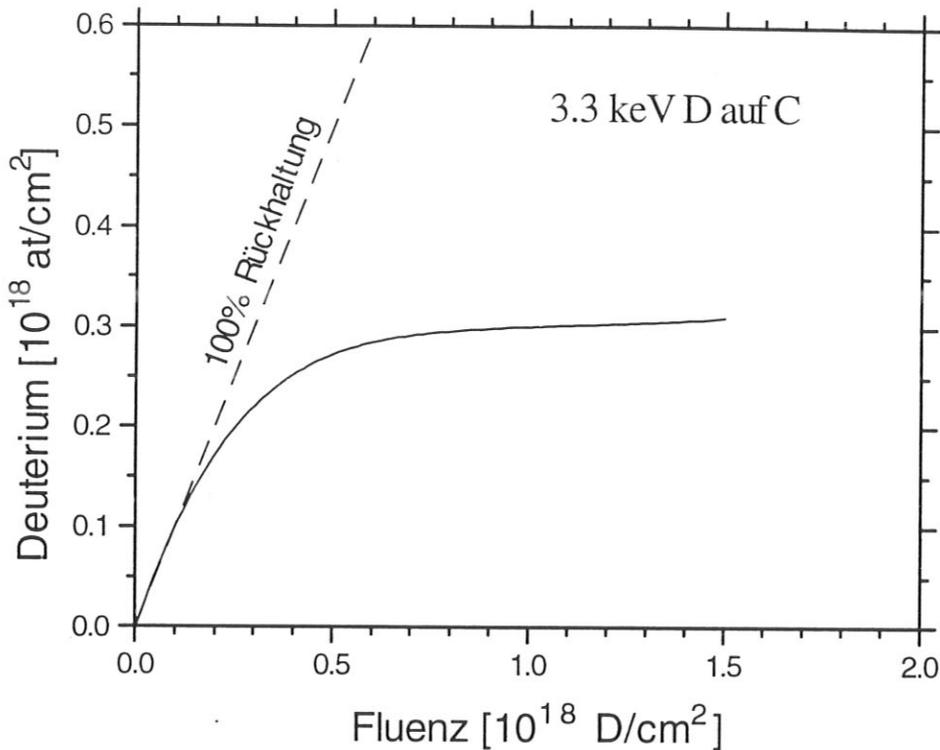


Abb. 2.1.1: Verlauf des Wasserstoffinventars von Graphit durch Beschuß mit 3.3 keV Deuterium-Ionen in Abhängigkeit von der implantierten Fluenz bei Raumtemperatur [Sie91].

## 2.2 Erosion

Die Erosion bzw. Zerstäubung ist eine direkte Folge der Stöße bzw. Abbremsung einfallender Ionen an der Oberfläche und im Festkörperinnern. Die Targetatome werden bei genügend hoher Energieübertragung von ihren Plätzen weggeschlagen und können selbst wiederum andere Targetatome wegstoßen. Es entsteht die bereits

beschriebene Stoßkaskade, die zahlreiche Frenkelpaare (Gitterleerstellen und Zwischengitteratome) erzeugt. An der Oberfläche des Festkörpers verlassen Targetatome mit genügend großer Energie und einem Impuls in Richtung der Oberfläche den Festkörper - die Oberfläche wird zerstäubt. Die Zerstäubung wird durch die Zerstäubungsausbeute beschrieben, sie ist das Verhältnis von herausgeschlagenen Atomen pro einfallendem Ion:

$$Y = \frac{\text{herausgeschlagene Atome}}{\text{einfallendes Ion}} \quad (2.2)$$

Als Mechanismus der Zerstäubung wirkt aber nicht nur die Impulsübertragung zwischen Ion und Targetatom, die sogenannte Physikalische Zerstäubung, sondern es gibt noch andere Ursachen: die Chemische Zerstäubung und die Strahlungsinduzierte Sublimation.

### 2.2.1 Die Physikalische Zerstäubung

Wenn Targetatome durch Impulsübertragung einfallender Ionen auf die Festkörperatome herausgeschlagen werden, wird dies wie bereits beschrieben als "Physikalische Zerstäubung" bezeichnet. Da die Energie der angestoßenen Gitteratome zumindest größer als die Oberflächen-Bindungsenergie  $E_s$  sein muß, damit sie den Festkörper verlassen können, müssen die einfallenden Ionen eine Energie größer als eine Schwellenenergie  $E_{th}$  besitzen, ehe Zerstäubung beobachtet werden kann. Die Schwellenenergie ist charakteristisch für die Ion-Target Kombination und auch abhängig von der Vorgeschichte der Target-Oberfläche: Ein Einkristall kann eine andere Schwellen-Energie haben als das polykristalline Material des gleichen Elementes [Hen62]. Allgemein zeigt die Schwellen-Energie jedoch ein universelles Verhalten, beschreibbar durch die empirische Formel [Boh84]

$$E_{th} = \begin{cases} \frac{U_0}{\gamma(1-\gamma)} & \text{für } \frac{M_1}{M_2} < 0.2 \\ 8U_0 \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{2/5} & \text{für } \frac{M_1}{M_2} > 0.2 \end{cases} \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$  -  $\gamma E_0$  ist die maximal bei einem Stoß übertragbare Energie, wenn  $E_0$  die Energie des einfallenden Ions bedeutet -  $U_0$  die Oberflächenbindungsenergie,  $M_1$  die Masse des einfallenden Ions und  $M_2$  die Masse des Targetatoms. Die Oberflächenbindungsenergie wird üblicherweise mit der Sublimationsenergie gleichgesetzt [Boh80], für Graphit hat sie einen Wert von 7.4 eV. Damit würden sich für Wasserstoffbeschuß von Graphit Schwellenenergien von 30 eV (D<sup>+</sup>) bzw. 40 eV (H<sup>+</sup>) ergeben, wenn die Zerstäubung nur durch Impulsübertrag hervorgerufen würde. Da es aber auch eine chemische Zerstäubung gibt (siehe 2.2.2), welche für Wasserstoffionenbeschuß von Graphit bereits bei Raumtemperatur die physikalische Zerstäubung übertrifft, stimmt die berechnete Schwellenenergie nicht mit der experimentell gemessenen überein.

Ausgehend von der Schwellen-Energie steigt die Zerstäubungsausbeute mit größer werdender Ionenenergie steil an und erreicht schließlich ein Maximum, siehe Abb. 2.2.1. Bei der zugehörigen Ionenenergie ist die Energiedeposition in Stöße nahe der Oberfläche, welche in die Zerstäubung einfließt, am größten. Für noch höhere Ionenenergien sinkt die Zerstäubungsausbeute wieder, weil die Ionen tiefer in den Festkörper eindringen - die Stoßkaskaden verlagern sich in den Festkörper, wodurch der Energieübertrag an Oberflächenatome kleiner wird. Da die Zerstäubung durch Impulsübertragung abläuft, ist sie auch stark vom Einfallswinkel und der Energie der Ionen abhängig, nicht aber von der Targettemperatur, solange die Oberflächenbindungsenergie nicht von der Temperatur abhängt [Beh93].

Die erzeugte Stoßkaskade ist linear, wenn nur ein kleiner Bruchteil der Targetatome im Kaskadenvolumen in Bewegung gesetzt wird. In diesem Falle ist auch die erzeugte Punktdefektdichte klein. Für Targets aus schweren Atomen, die mit schweren Projektilen einer Energie zwischen 10 keV und 1 MeV beschossen werden, trifft dies nicht mehr zu. Hier spricht man von einer "Hochdichte-Kaskade" oder auch von "Spikes".

Lineare Kaskaden können durch linearisierte Transportgleichungen vom Boltzmann-Typ beschrieben werden. Darauf baut die lineare Kaskadentheorie von Sigmund auf [Sig69]; für die Zerstäubungsausbeute gilt folgende Beziehung [Sig81]:

$$Y = \Lambda F_D(E_0, \alpha, x = 0) \quad (2.4)$$

Es bedeuten  $F_D$  die in die Oberfläche deponierte Energie - sie ist abhängig von der Projektilenergie  $E_0$  und dem Auftreffwinkel  $\alpha$  der Ionen auf die Targetoberfläche,

sowie der Masse der Targetatome und deren Anzahl pro Volumeneinheit - und  $\Lambda$  ist eine Konstante, welche alle spezifischen Materialeigenschaften enthält wie z.B. die Bindungsenergie.

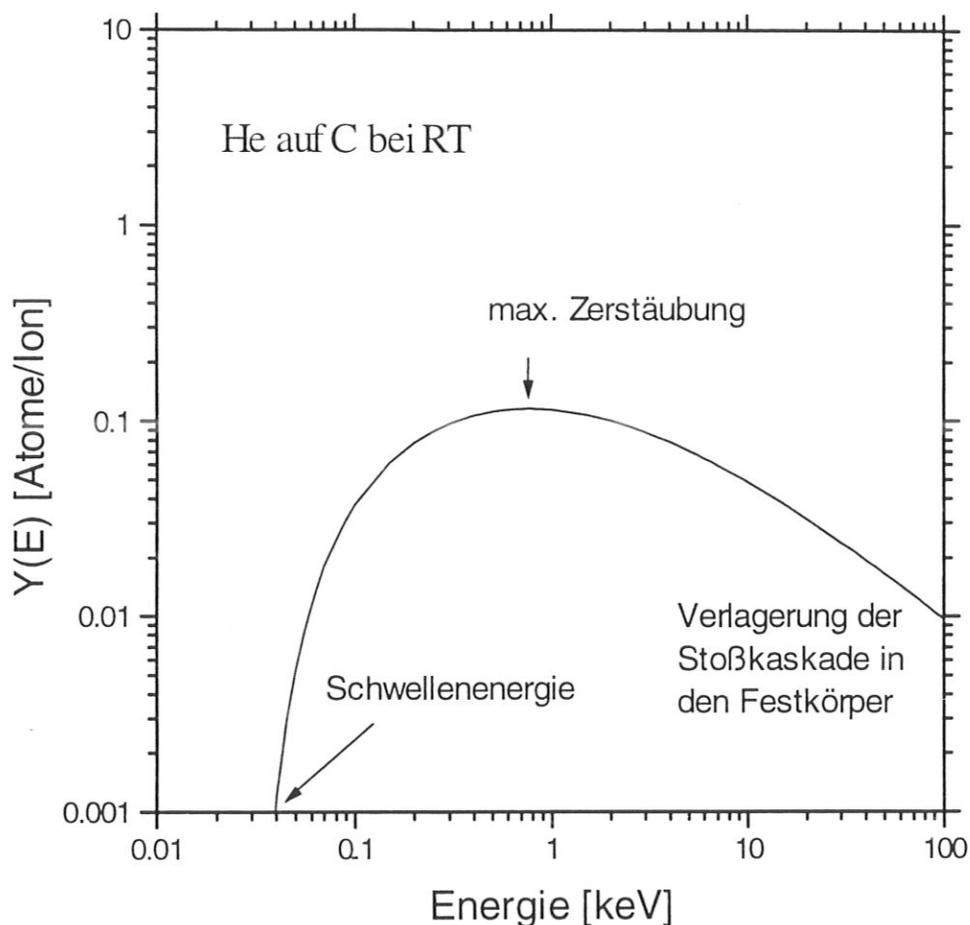


Abb. 2.2.1: Ausbeute der Physikalischen Zerstäubung in Abhängigkeit von der Ionenenergie für Helium-Beschuß von Graphit. Die Kurve ist mit der Formel von Bohdansky [Boh84] berechnet. Der  $Q$ -Faktor hat den Wert 0.169 und die Schwellenenergie 25.4 eV [Eck93].

Die Formel von Sigmund wurde von Bohdansky durch einen Faktor ergänzt, der den Abfall zur Schwellenenergie beschreibt [Boh84]:

$$Y(E_0) = QS_n \left(1 - \left(\frac{E_{th}}{E_0}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \left(1 - \frac{E_{th}}{E_0}\right)^2 \quad (2.5)$$

$E_0$  ist die Projektilenergie,  $S_n$  der nukleare Brems-Wirkungsquerschnitt,  $E_{th}$  die Schwellenenergie und  $Q$  ein Faktor, der die absolute Höhe der Kurve festlegt.  $Q$  und  $E_{th}$  werden als Parameter verwendet, um die berechnete Zerstäubungsausbeute an experimentelle Daten anzupassen. Eine gute Näherung wird erreicht, wenn der nukleare Brems-Wirkungsquerschnitt basierend auf dem Krypton-Kohlenstoff Potential verwendet wird [Eck93], denn das von Bohdansky verwendete Fermi-Potential erweist sich für große Abstände als zu stark.

Die Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute vom Einfallswinkel  $\alpha$  kann nach Yamamura [Yam83] durch

$$Y(E_0, \alpha) = Y(E_0, \alpha = 0)(\cos \alpha)^f \exp(f(1 - (\cos \alpha)^{-1} \cos \alpha_{opt})) \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Es ist  $f$  ein von der Energie unabhängiger Parameter und  $\alpha_{opt}$  der Auftreffwinkel der Ionen auf die Festkörperoberfläche, bei welchem die Zerstäubungsausbeute ein Maximum besitzt. Der Winkel  $\alpha_{opt}$  und  $f$  können als reine Fitparameter verwendet werden.

Eine andere Möglichkeit zur Berechnung der Zerstäubungsausbeuten sind Computersimulationen. Solche Simulationen haben den Vorteil, tiefer in die einzelnen atomaren Vorgänge einzudringen. Dafür ist jedes einzelne Stoßereignis bei den Berechnungen zu berücksichtigen, um realistische Ergebnisse zu erhalten, weshalb eine hohe Rechenzeit in Kauf genommen werden muß. Analytische Formeln zeigen im Gegensatz zu den Rechnersimulationen klarer auf, welche Trends und Abhängigkeiten, z.B. vom Einfallswinkel oder der Energie der Ionen, existieren.

Bei Simulationen unterscheidet man zwischen dem Zweierstoß-Modell und der Molekular-Dynamik-Methode. Erstere berücksichtigt nur die Bewegung eines Ions im Festkörper als eine Serie aufeinanderfolgender Zweierstöße, Wechselwirkungen mit mehreren Festkörperatomen gleichzeitig werden ausgeschlossen. Es wird der Weg jedes einzelnen einfallenden Ions und der von den Gitterplätzen herausgeschlagenen Festkörperatomen verfolgt. Letztere - die Molekular-Dynamik Methode - beschreibt die Bewegung der Projektile im Festkörper in Abhängigkeit von der Zeit. Es wird die Wechselwirkung mit allen Nachbaratomen gleichzeitig berücksichtigt.

Besonders zahlreich und weit verbreitet sind Computerprogramme nach dem Zweierstoß-Modell. Die Programme unterscheiden sich hauptsächlich in der

Ausformung der Targetstruktur: Entweder ist das Target strukturlos bzw. amorph, mathematisch beschreibbar durch im Ortsraum zufallsverteilte Atome, oder das Target ist kristallin und nur der 1. Stoß des Projektils an der Oberfläche ist zufallsbestimmt, die folgenden Stöße sind dann streng deterministisch wegen der regelmäßigen Struktur des Targets. Die Programme für den kristallinen Fall berücksichtigen nicht die gesamte Physik der Wechselwirkung der Ionen mit dem Festkörper, sondern haben meist einen Rechenschwerpunkt, z.B. die Simulation von Oberflächenstreuungen oder das tiefe Eindringen der Projektile entlang einer Kristallhauptachse - in der englischsprachigen Literatur als "Channeling" bezeichnet, denn die Teilchen sind auf ihrem Weg nur periodischen Kräften ausgesetzt, welche hauptsächlich fokussierend wirken [Rob63], [Pie63] und können daher tief in den Festkörper eindringen, ohne wesentlich Energie zu verlieren.

Das Programm TRIDYN basiert auf dem Zweierstoß-Modell. Es ist eine modifizierte Form des TRIM-Programms und der Name eine Abkürzung von TRIM.SP DYN. TRIM steht für Transport of Ions in Matter, SP für Sputtering und DYN für Dynamical. TRIM.SP berechnet den Weg der Projektile und der weggeschlagenen Atome für elementare Targets, während TRIDYN dasselbe für mehrkomponentige Targets durchführt. Mit TRIDYN lassen sich dynamische, fluenzabhängige Effekte, wie die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung während des Beschusses simulieren. Einzelheiten zu diesen Simulationen können in [Eck91] nachgeschlagen werden.

### 2.2.2 Die Chemische Zerstäubung

Durch chemische Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Festkörperatomen entsteht die chemische Erosion. Sie ist nur bei Projektil-Targetkombinationen besonders ausgeprägt, bei denen flüchtige chemische Verbindungen entstehen. Dazu gehört der Beschuß von Graphit durch Sauerstoff- oder Wasserstoffionen, es bilden sich flüchtige CO, CO<sub>2</sub> bzw. C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> - Moleküle [Rot76], die mit einem Massenspektrometer nachgewiesen werden können.

Die chemische Erosion ist stark von der Proben temperatur abhängig. Wasserstoffbeschuß von Graphit zeigt ein Maximum bei 800 K. Es wurden auch synergistische Effekte bei gleichzeitigem Beschuß von Graphit mit H<sup>0</sup> und H<sup>+</sup>-Ionen beobachtet [Dav88]: Die Produktion höherer Kohlenwasserstoffe wie C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oder

$C_3H_8$  steigt unter  $H^0$  und  $H^+$ -Beschluß; die Erosion kann eine ganze Größenordnung höher liegen.

Die chemische Erosion von Graphit wird stark erniedrigt durch Bor-Dotierungen. In Abb. 2.2.1 ist die Erosion von Graphit und USB15, ein borierter Kohlenstoff mit etwa 15 Gewichtsprozent Boranteil, eingetragen. Im Vergleich zu Graphit ist die chemische Erosion für USB15 um den Faktor 10 erniedrigt [Ros92].

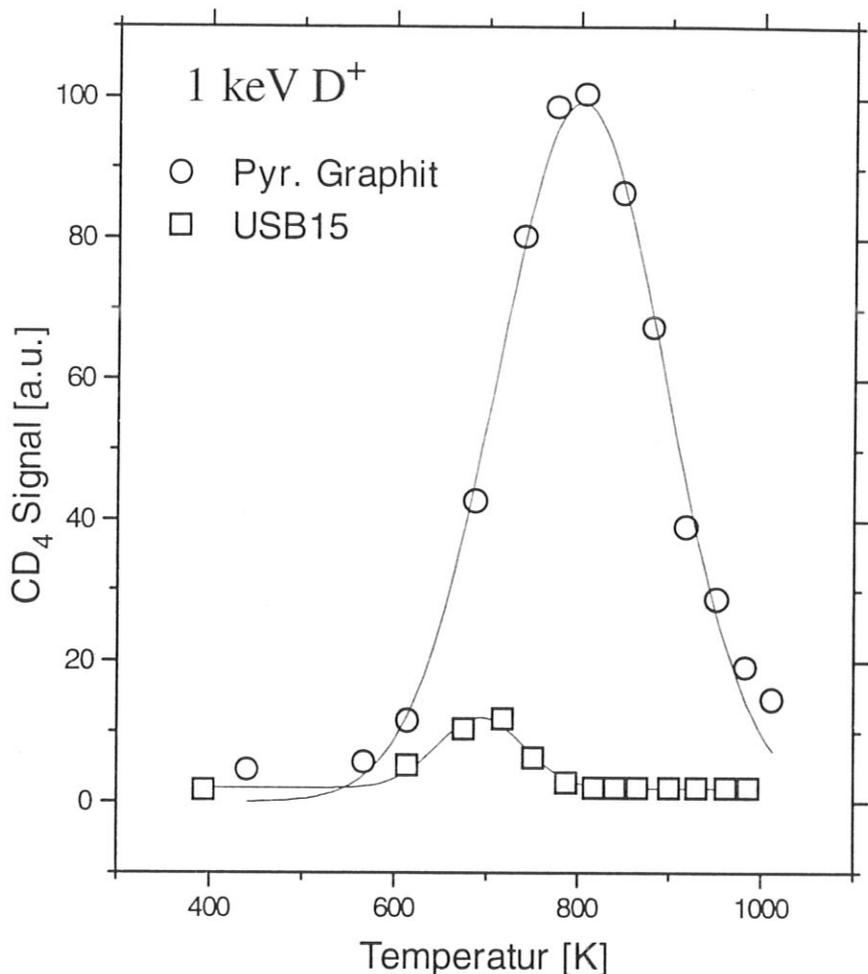


Abb. 2.2.1: Das  $CD_4$ -Signal von Graphit und USB15 während des Beschusses mit 1 keV  $D$ -Ionen bei unterschiedlicher Targettemperatur. Für USB15 ist das Signal etwa um einen Faktor 10 niedriger [Ros92].

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Erosion läßt sich erklären, wenn man die Bildung der  $CH_4$ -Moleküle an der Oberfläche als Konkurrenzprozeß zur  $H_2$ -Rekombination und zur  $H$ -Desorption beschreibt [Ere76]. Dieses Modell kann jedoch nicht den starken Einfluß der Ionenenergie erklären, denn für niedrige Energien um

100 eV findet eine chemische Erosion schon bei Raumtemperatur statt, während für höhere Ionenenergien größer als 1000 eV erst bei hohen Temperaturen die Bildung von Methanmolekülen beobachtet wird. Offensichtlich spielt die Reichweite der Ionen im Festkörper eine Rolle: für niederenergetische Ionen ist die Methanerzeugung so oberflächennah, daß die Moleküle schon bei Raumtemperatur desorbieren können [Rot87].

Für hohe Energien jedoch findet die Bildung der Reaktionsprodukte im Bereich der Eindringtiefe der Ionen statt, d.h. in der Tiefe, in der die Ionen zur Ruhe kommen. Methan wird dann wahrscheinlich an der Oberfläche innerer Poren und Mikrokanälen gebildet und muß zuerst an die Oberfläche diffundieren bevor es den Festkörper verlassen kann - es sollte einen diffusionsabhängigen Einfluß auf die Erosion [Möl87] geben. Die verschiedenen Teilaspekte der chemischen Erosion konnten bisher noch nicht befriedigend in einem einzigen Modell erklärt werden.

### **2.2.3 Strahlungsinduzierte Sublimation**

Für sehr hohe Temperaturen größer als 1200 K existiert für Graphite eine weitere anomale Erosion: Die Ausbeute steigt mit zunehmender Temperatur steil zu großen Werten an [Rot87a]. Für Beschuß mit Kohlenstoffionen erreicht sie für Temperaturen höher als 2000 K einen Wert größer als 1. In Fusionsexperimenten spricht man vom "Carbon-Bloom" bei Kohlenstoffwänden, wenn mehr Atome von der Oberfläche zerstäubt werden als Teilchen einfallen. In Abb.2.2.2 ist die Zerstäubung von Kohlenstoffatomen durch 1keV Deuteriumionen über der Probertemperatur aufgetragen.

Der steile Anstieg wird durch einen eigenständigen Zerstäubungsmechanismus hervorgerufen, denn die physikalische und chemische Zerstäubung können folgendermaßen ausgeschlossen werden: Der Anstieg der Zerstäubungsausbeute erfolgt unabhängig von der Art der einfallenden Ionen und wird deshalb nicht durch eine chemische Wechselwirkung zwischen Projektil und Target ausgelöst. Die zerstäubten Atome sind überwiegend monoatomar, im Gegensatz zur thermischen Sublimation mit nahezu gleichen Anteilen von C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> - Cluster. Da die zerstäubten Atome außerdem in nahezu isotroper Verteilung die Oberfläche verlassen unabhängig vom Einschußwinkel der Ionen, d.h. unabhängig von der Impulsrichtung der Projektile, scheidet die physikalische Zerstäubung als alleiniger Urheber ebenso aus;

es müssen zusätzliche oder andersartige Mechanismen wirken. Eine mögliche Erklärung ist folgende [Rot85], [Phi91]: Wie in Kap. 2.2.1 für die physikalische Zerstäubung bereits beschrieben, wird durch den Ionenbeschuß Energie auf die Kerne des Kohlenstoffgitters übertragen und ein Gitteratom von seinem Platz weggeschlagen, wenn die übertragene Energie einen bestimmten Betrag überschreitet. Die weggeschlagenen Atome kommen - bei niedriger Temperatur - auf Zwischengitterplätzen zur Ruhe oder rekombinieren mit Gitterleerstellen. Bei hohen Temperaturen diffundieren auch Gitterleerstellen und Zwischengitteratome, sie können schnell zur Oberfläche gelangen. Dort wirken nur schwache van-der-Waals Bindungskräfte zwischen den diffundierten Atomen und den Oberflächen-Atomen des Festkörperrgitters, weshalb die beweglichen Atome sehr leicht verdampfen. Die Aktivierungsenergie für die Verdampfung ist klein, etwa 0.15 eV; sie ist die Differenz zwischen der Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion und der Bindungsenergie [Phi86].

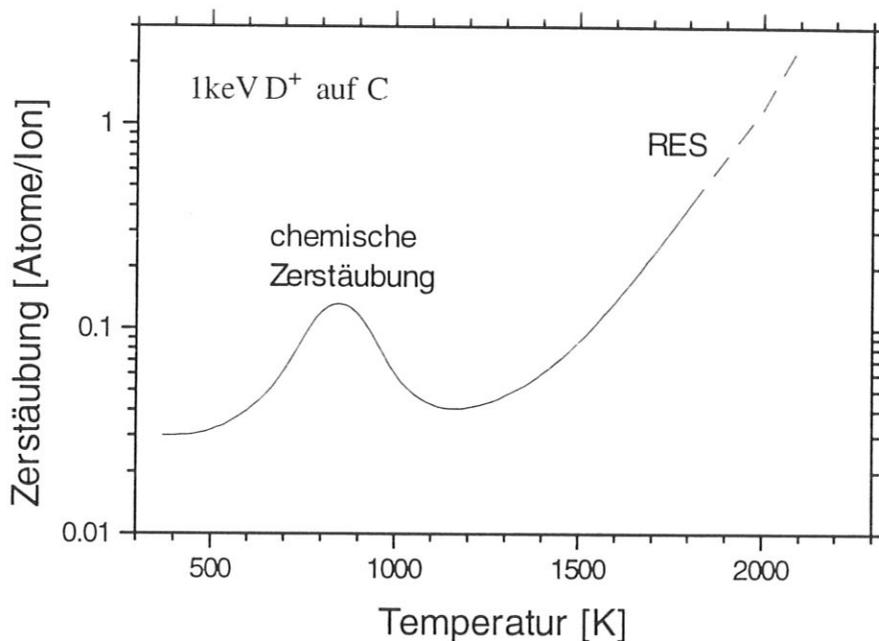


Abb.2.2.2: Die Strahlungserhöhte Sublimation von Kohlenstoffatomen durch Beschuß von Graphit mit 1keV Deuteriumionen bei hoher Temperatur, hier mit RES (=Radiation Enhanced Sublimation) bezeichnet, über der Proben temperatur dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt Erwartungswerte wider [Sch93], [Rot87a].

Die steil ansteigende Zerstäubungsausbeute bei hohen Temperaturen wird deshalb Strahlungserhöhte Sublimation oder RES (=Radiation Enhanced Sublimation) genannt.

Sie wird durch die Frenkelpaar-Erzeugungsrate sowie der Rekombination der Zwischengitteratome mit Leerstellen oder anderen durch den Ionenstrahl erzeugten Defekte reguliert. Die RES wird bei hohen Temperaturen weiter verstärkt, weil die Leerstellen zu Senken diffundieren und dort Leerstellencluster bilden. Die Anzahl von Leerstellen pro Volumeneinheit nimmt ab und infolgedessen können mehr Zwischengitteratome die Oberfläche erreichen, ohne mit anderen Leerstellen zu rekombinieren. Bei hoher Projektil-Flußdichte jedoch werden viele Leerstellen erzeugt. Die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der Zwischengitteratome während ihrer Diffusion zur Oberfläche steigt deshalb und die RES fällt ab - so erklärt sich ihre Abhängigkeit von der Flußdichte der einfallenden Projektile [Sch93].

### **2.3 Zerstäubung von Verbindungen**

Die Zerstäubung von mehrkomponentigen Targets wird erst seit etwa 20 Jahren intensiv erforscht. Zwar wurden Oberflächen-Veränderungen schon 1959 bei Zerstäubung einer Au-Cu Legierung entdeckt und auf präferentielle Zerstäubung zurückgeführt [Gil59], doch konzentrierten sich die Zerstäubungsexperimente bis in die 70er Jahre auf elementare Targets, um die zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge bei den einfacher aufgebauten Festkörpern aus einem Element besser untersuchen zu können. Die atomaren Prozesse der Zerstäubung mehrkomponentiger Festkörper wurden von Betz und Wehner [Bet83] zusammenfassend beschrieben.

Mehrkomponentige Festkörper können aus einer einzelnen Phase bestehen, oder aber aus mehreren nebeneinander vorliegenden Phasen, einem Multi-Phasengemisch. Durch nichtstöchiometrische Zerstäubung kann sich die Konzentration an der Oberfläche im Vergleich zum Festkörperinnern verändern - dies wird "präferentielle Zerstäubung" genannt. Große Veränderungen gibt es insbesondere im Schwellenenergiebereich. Die Veränderungen beschränken sich nicht nur auf die Oberfläche: Die Rückstoß-Implantation von angestoßenen Festkörper-Atomen, die Veränderung der mikroskopischen Struktur des Festkörpers und aufgebrochene Bindungen, Gitterleerstellen und Zwischengitteratome führen zu Veränderungen des Festkörpers unterhalb der Oberfläche. Es kann ein energetisch instabiler Zustand entstehen und verschiedene Transportmechanismen einen Materiefluß in Gang bringen. Es entsteht eine modifizierte Schicht oder "altered layer" unterhalb der Oberfläche [Var81]. Mögliche Transportmechanismen sind z.B. die thermische Diffusion oder die strahlungsinduzierte Diffusion. Letztere ist meist auch von der Temperatur abhängig,

da eine hohe Temperatur die Strahlenschäden des Gitters wieder ausheilt und dadurch den Materialtransport, der durch Strahlenschäden hervorgerufen wird, beeinflusst.

Nach hinreichend langer Beschußzeit stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration an der Oberfläche ein. Für Einphasensysteme ist dies nach der Zerstäubung einer Schicht erreicht, die der Eindringtiefe der Ionen entspricht. Multiphasensysteme jedoch bestehen meist aus groben Körnern unterschiedlicher Zusammensetzung. In diesem Fall ist die Zerstäubung einer Schichtdicke notwendig, entsprechend mehreren Körnerdurchmessern, ehe der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Die hier skizzierten Vorgänge werden im Folgenden näher diskutiert, bevor das Modell von Ho [Ho78] für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus Tiefenprofilen erläutert wird. Zunächst wird der Begriff "Komponenten-Zerstäubungsausbeute" eingeführt.

### 2.3.1 Komponenten-Zerstäubungsausbeuten

Durch Einführung einer Komponenten-Zerstäubungsausbeute ist es möglich, aus Konzentrationsmessungen das Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten für eine zweikomponentige Legierung an der Oberfläche zu bestimmen [Bet83]:

Die gesamte Zerstäubungsausbeute  $Y$  des Materials ist die Summe der partiellen Zerstäubungsausbeuten  $Y_i$ :

$$Y = \sum_i Y_i \quad (2.7)$$

Die partiellen Zerstäubungsausbeuten  $Y_i$  sind definiert als die Anzahl herausgeschlagener Atome von Element  $i$  pro einfallendem Ion.

Die Komponenten-Zerstäubungsausbeuten  $Y_i^c$  können aufgefaßt werden als die partiellen Zerstäubungsausbeute  $Y_i$  der einzelnen Komponenten, dividiert durch die Konzentration  $c_i^s$  des Bestandteiles an der Oberfläche im Gleichgewichtszustand:

$$Y_i^c = \frac{Y_i}{c_i^s} \quad (2.8)$$

Gleichung (2.8) beschreibt die Abhängigkeit der partiellen Zerstäubung von der Konzentration des Elementes an der Oberfläche. Die Komponenten-Zerstäubungsausbeute für das Element  $i$  in einer Legierung hat den gleichen Wert wie die Zerstäubungsausbeute für das reine Element  $i$ , falls die Massendifferenz der verschiedenen Targetatome der Legierung und die Differenz der Oberflächenenergie klein ist. Dies ist im Allgemeinen nicht der Fall, die Oberflächenkonzentration während der Zerstäubung ändert sich, bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. In diesem Gleichgewichtszustand entspricht das Verhältnis der Anzahl zerstäubter Teilchen wegen Massenerhaltung dem Verhältnis der Teilchen im Festkörper. Für einen Festkörper aus den Elementen A und B bedeutet dies:  $n_A / n_B = c_A / c_B$ , wenn  $n_i$  die Anzahl zerstäubter Teilchen bezeichnet und  $c_i$  die Konzentration im Festkörperinnern. Daraus läßt sich eine Beziehung zwischen der Oberflächenkonzentration, der Konzentration im Festkörper und den Zerstäubungsausbeuten der Komponenten herstellen:

$$\frac{Y_A^c}{Y_B^c} = \frac{c_A c_B^s}{c_B c_A^s} \quad (2.9)$$

Gleichung (2.9) kann sich von dem Verhältnis der Zerstäubungskoeffizienten der reinen Elemente  $Y_A/Y_B$  unterscheiden. Da die Komponenten-Zerstäubungsausbeuten für Verbindungen selten bekannt sind, werden sie meist durch die Zerstäubungsausbeuten der reinen Elemente angenähert; dies kann zu beträchtlichen Fehlern führen.

In den folgenden beiden Kapiteln werden mögliche Ursachen für die Veränderung der Oberflächenkonzentration beschrieben.

### 2.3.2 Präferentielle Zerstäubung

Wird ein Festkörper einzig und allein physikalisch d.h. durch Impulsübertragung, zerstäubt, so hängt die Größe der Erosion nur ab von der Masse und der Oberflächenbindungsenergie der einzelnen Target-Atome; die Komponente mit der kleineren Masse und/oder der kleineren Bindungsenergie wird im Allgemeinen leichter aus der Oberfläche herausgeschlagen. Es gibt aber auch Fälle, in denen sich die Wirkung der Massen- und Bindungsdifferenz gegenseitig aufheben oder sogar

umkehren: Eine  $\text{Au}_{0.74}\text{-Ni}_{0.26}$ -Legierung ändert ihre Zusammensetzung zu  $\text{Au}_{0.53}\text{Ni}_{0.47}$  an der Oberfläche unter Argon-Beschuß [Tar72] - das leichtere Element reichert sich an. Die Oberflächenbindungsenergien sind 3.82 bzw. 4.46 eV.

Die präferentielle Zerstäubung wird manchmal auch als "differentielle" oder "selektive" Zerstäubung bezeichnet. Sie findet nur in einer schmalen Oberflächenezone statt, und nur dort in einer dünnen Schicht von wenigen Atomlagen entsprechend der Tiefe, aus der die Atome herausgeschlagen werden, verändert sich die Zusammensetzung. Bei vielen Legierungen mit großen Massendifferenzen wird dies beobachtet, z.B. bei  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [Bar92], deren Atome ein Massenverhältnis von Ta:O=11.3 haben.

Für mittlere Ionenenergien im Gültigkeitsbereich der linearen Kaskadentheorie leitete Sigmund [Sig81] folgende Formel für die Konzentrationsänderung an der Oberfläche her:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{c_A^S}{c_B^S} \left( \frac{M_B}{M_A} \right)^{2m} \left( \frac{U_B}{U_A} \right)^{1-2m} \quad (2.10)$$

wo  $c_i^S$  die Konzentration des Elementes i an der Oberfläche,  $M_i$  die Masse des Atoms i und  $U_i$  dessen Oberflächen-Bindungsenergie für das Atom i in der Legierung bedeuten. Die Bindungsenergie einer zweikomponentigen Legierung kann durch [Bet83]

$$\frac{U_A}{U_B} \cong \frac{(1+c_A^s)\Delta H_A + (1-c_A^s)\Delta H_B}{(1+c_B^s)\Delta H_B + (1-c_B^s)\Delta H_A} \quad (2.11)$$

angenähert werden, wo  $\Delta H_i$  die Bildungsenthalpie des Atomes i bezeichnet. Der Parameter m in Gleichung (2.10) charakterisiert die Steilheit des abstoßenden Projektil-Target Wechselwirkungs-Potential. Er wurde eingeführt, um den Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung durch ein Potenzgesetz anzunähern [Sig69]. Für  $m=1$  würde Rutherfordstreuung vorliegen, für die Born-Mayer Wechselwirkung nimmt m den Wert 0.055 an.

Aus den Gleichungen (2.8) und (2.10) folgt

$$\frac{Y_A^c}{Y_B^c} = \left( \frac{M_B}{M_A} \right)^{2m} \left( \frac{U_B}{U_A} \right)^{1-2m} \quad (2.12).$$

Das Verhältnis der Komponentenerstäubungsausbeuten ist nur abhängig von der Masse und der Oberflächen-Bindungsenergie der Targetatome, nicht aber von der Energie der einfallenden Ionen und der Targettemperatur. Die Oberflächenzusammensetzung verändert sich solange, bis das Verhältnis der zerstäubten Atome dem stöchiometrischen Verhältnis der Festkörperzusammensetzung entspricht. Aber auch in diesem Gleichgewichtszustand existiert präferentielle Zerstäubung, denn die Zusammensetzung des zerstäubten Materials unterscheidet sich von der Zusammensetzung der ersten Atomlagen der Oberfläche, aus denen die Atome herausgeschlagen werden: Die Oberflächenkonzentration ändert sich so, daß stöchiometrisch zerstäubt wird, das Verhältnis der zerstäubten Teilchen zueinander entspricht nicht dem Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen.

### 2.3.3 Segregation

Bereits lediglich durch Erwärmen von Legierungen findet eine thermisch aktivierte Diffusion einer Komponenten an die Oberfläche statt. Als Erklärung für dieses Phänomen wird die Minimierung der freien Energie des Gesamtsystems - Oberfläche und Festkörper - herangezogen [Kel89]: Wenn ein Atom A an der Oberfläche mit einem Atom B im Festkörperinnern ausgetauscht wird, so kann die Gesamtenthalpie des Systems kleiner sein als vor Beginn des Tausches. Um den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen, ist es deshalb für eine Komponente möglich, an die Oberfläche zu segregieren und das System erreicht einen Zustand minimaler Energie. Formelmäßig ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{c_A^s}{c_B^s} = \frac{c_A^b}{c_B^b} \exp\left(\frac{\Delta G^{seg}}{kT}\right) \quad (2.13)$$

mit  $c_i^s$  der Oberflächenkonzentration des Elementes i im Gleichgewichtszustand,  $c_i^b$  der Konzentration des Elementes i im Festkörperinnern und  $\Delta G^{seg}$  der freien Energie der Segregation. Diese Form der Oberflächenveränderung wird deshalb Gibbsche Segregation genannt. Das Vorzeichen von  $\Delta G^{seg}$  wurde hier negativ definiert. Falls  $\Delta G^{seg}$  positiv definiert wird, muß stattdessen  $-\Delta G^{seg}$  geschrieben werden. Die Werte von  $\Delta G^{seg}$  sind klein und bewegen sich für viele Legierungen zwischen 0.06 eV und 0.52 eV [Kel89], weshalb eine Segregation bevorzugt bei erhöhter Temperatur stattfindet, für viele Legierungen erst oberhalb von 600 K.

Die Segregation kann jedoch während Ionenbeschuss schon bei niedrigen Temperaturen einsetzen oder deutlich stärker sein als ohne Beschuss - man bezeichnet dies als Ionenstrahl-induzierte erhöhte Segregation. Ursache sind Strahlenschäden wie aufgebrochene Bindungen und delokalisierte Atome, wodurch eine Komponente beweglicher werden und leichter an die Oberfläche diffundieren kann. Bei vielen Legierungen ist es der Bestandteil mit der kleineren Oberflächen-Bindungsenergie, welcher zur Segregation an die Oberfläche tendiert.

Die Strahlungsinduzierte Segregation spielt bei Veränderung der Oberflächenkonzentration eine genauso wichtige Rolle wie kinetische Stoßprozesse; der Diffusionskoeffizient liegt in der Größenordnung von  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s für viele Legierungen. Zum Vergleich: für eine Cu-Ni-Legierung im Gleichgewichtszustand beträgt er  $10^{-22}$  cm<sup>2</sup>/s [Bab76].

Im Folgenden wird ein Modell zur Beschreibung der Segregation vorgestellt. Es erlaubt die Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus dem Konzentrationsverlauf in der veränderten Schicht.

### 2.3.4 Modell von Ho

Ho [Ho78] erweiterte das kinetische Modell der präferentielle Zerstäubung von Patterson und Shirn [Pat67] durch Berücksichtigung von Diffusionseffekten im Innern des Festkörpers. Patterson und Shirn betrachteten nur eine schmale Oberflächenzone, aus welcher die Atome herausgeschlagen werden, d.h. die Oberflächenveränderungen kommen alleine durch präferentielle Zerstäubung zustande. Unberücksichtigt bleiben Diffusionseffekte im Festkörper. Hier lag der Ansatzpunkt für Ho: Er stellte zusätzlich zur Massenbilanzgleichung für die Oberfläche, an der präferentielle Zerstäubung auftritt, eine zweite für den "altered layer" auf, in der strahlungsinduzierte Diffusion der treibende Mechanismus ist. Die Abb. 2.3.1 zeigt schematisch die Diffusionsflüsse für die diffundierende Komponente A. Abb. 2.3.1 a) ist der Fall im Innern der veränderten Schicht und Abb. 2.3.1 b) zeigt die Flüsse an der Oberfläche.

Es bedeutet  $J_r = Nc(x,t)v$  der Fluß, erzeugt durch die Abtragung bzw. Zerstäubung der Oberfläche, und  $J_D$  ist der Diffusionsfluß aus dem Innern des Festkörpers in die

veränderte Schicht,  $J_D = -ND \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$ .  $N$  ist die Atomdichte der Legierung,  $v$  die Zerstäubungsgeschwindigkeit,  $v = \left( \frac{Y_a}{N_a} c(0,t) + \frac{Y_b}{N_b} (1-c(0,t)) \right)$  mit  $Y_a$  die Zerstäubungsausbeute des Bestandteils A und  $N_a$  die Atomdichte für das reine Element A,  $D$  ist der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Atomsorte in der veränderten Schicht und  $c(x,t)$  deren Konzentration in der Tiefe  $x$  zur Zeit  $t$ . In Abb. 2.3.1 b) bedeuten  $J_{b1} = D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$  und  $J_{o1} = vc(dx,t)$  die analogen Flüsse wie in a). Zusätzlich ist ein weiterer Fluß durch die Abtragung der Oberfläche aufgrund der Zerstäubung vorhanden,  $J_{b2} = j\sigma_a c(0,t)$ , wo  $J$  der Ionenfluß auf den Festkörper bedeutet und  $\sigma_a = Y_a / N_a$  mit .

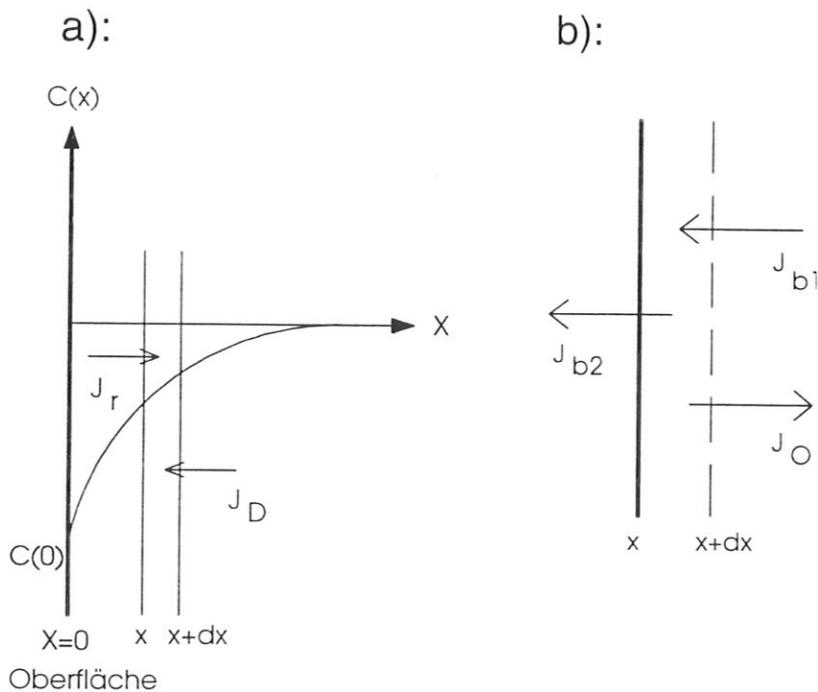


Abb. 2.3.1 a) Diffusionsflüsse im Inneren der veränderten Schicht und b) an der Oberfläche des Festkörpers.

Damit lassen sich zwei Diffusionsgleichungen aufstellen:

Für den Fall a) lautet die Gleichung

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (2.14)$$

und für den Fall b)

$$dx \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} + c(dx,t)v - Jc(o,t)\sigma_a \quad \text{für } x=0; t>0 \quad (2.15)$$

Durch Berechnung der ersten Gleichung unter Berücksichtigung der Randbedingung der zweiten Gleichung erhält man eine exponentielle Lösung für den Gleichgewichtszustand (d.h. für  $t \rightarrow \infty$ ),

$$c_a(x) = A \exp\left(\frac{-x}{\delta}\right) + c_a(\infty) \quad (2.16)$$

$$\delta = \frac{D}{JV} \quad (2.17)$$

wobei  $J$  die Stromdichte der Ionen (pro  $\text{cm}^2$  und Sekunde) und  $V = \sigma_a c_a(0) + \sigma_b c_b(0)$  bedeuten;  $c_{a,b}(0)$  ist die Konzentration von A bzw. B an der Oberfläche und  $c_a(\infty)$  die Konzentration des Elementes a im Festkörperinnern. Auf diese Weise ist es möglich, den Diffusionskoeffizienten  $D$  aus dem gemessenen Konzentrationsverlauf  $c_a(x)$  für Komponente A, zu bestimmen.

Das Modell beschränkt sich auf Diffusionsvorgänge in amorphen Festkörpern, wie es die in dieser Arbeit verwendeten boriierten Kohlenstoffe aus makroskopischer Sicht gesehen sind. Bei Einkristallen muß ein Modell von diskreten Atomschichten aufgestellt werden. Die Anzahl der Atome pro Volumen müßte als zweidimensionale Atomdichte, und der Diffusionsterm als Sprungfrequenz oder Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Atoms von einer Schicht zur anderen [Swa81] beschrieben werden. Das diskrete Modell ist notwendig, wenn sich nur eine schmale, veränderte Schicht unterhalb der Oberfläche während der Zerstäubung ausbildet. Ist die Schicht im Vergleich zu interatomaren Abständen jedoch breit, so ist das kontinuierliche Modell von Ho gut anwendbar.

### 3. Experimenteller Aufbau und Auswertmethoden

In diesem Kapitel folgt zuerst eine kurze Beschreibung der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) und ihrer Aussagemöglichkeiten. Danach wird auf das Prinzip der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) eingegangen und eine Möglichkeit zur Auswertung der Feinstruktur von Augerspektren beschrieben, die sogenannte "Chemische Faktor-Analyse" (CFA). Anschließend folgt die Beschreibung der Apparatur, und zum Schluß wird näher auf die Eigenschaften von Graphit eingegangen und die verwendeten Proben beschrieben.

#### 3.1 Thermische Desorptions-Spektroskopie

Festkörperoberflächen lassen sich im Vakuum von adsorbierten Atomen oder Molekülen durch thermische Energiezufuhr reinigen - die Teilchen desorbieren von der Oberfläche und auch aus dem Festkörperinnern heraus. Zwei Methoden sind gebräuchlich: Die sogenannte "flash"-Desorption, bei welcher die Temperaturerhöhung sehr schnell erfolgt - typischerweise in weniger als einer halben Sekunde -, und die langsame Temperaturerhöhung - auch Temperatur-programmierte Desorption genannt -, bei welcher die Abpumprate der desorbierten Gase durch das Vakuumsystem viel größer ist als die Desorptionsrate; der Druck im Vakuumsystem ist dann proportional zur Desorptionsrate. Diese letztere Methode wird hier mit "TDS" bezeichnet.

Mit einem Massenspektrometer können die desorbierten Teilchen nachgewiesen werden, außerdem enthält das Massenspektrum Informationen über die chemische Zusammensetzung der Teilchen und die Kinetik der Desorptions-Reaktion; aus der Temperatur, bei welcher ein Maximum auftritt, läßt sich die Aktivierungsenergie für die Desorption berechnen. Auch die Ordnung der Reaktion läßt sich aus der Form des Spektrums erkennen [Rea62].

In den 60er Jahren wurden die Vorgänge während der thermischen Desorption theoretisch analysiert. Die Desorptionsrate von einer Oberflächeneinheit läßt sich als Arrhenius-Gleichung beschreiben [Rea62]:

$$N(t) = -\frac{d\sigma}{dt} = v_n \sigma^n \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3.1)$$

Es bedeuten  $n$  die Ordnung der Reaktion (erste oder zweite Ordnung),  $v_n$  der Frequenzfaktor,  $\sigma$  die Oberflächenkonzentration der desorbierenden Teilchen,  $E_A$  die Aktivierungsenergie für die Desorption und  $N(t)$  die Anzahl der Reaktionen pro Zeiteinheit. Aus dieser Gleichung läßt sich für eine Reaktion erster Ordnung über die Beziehung

$$\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) = \frac{E_A}{RT_M} + \ln\left(\frac{E_A}{Rv_1}\right) \quad (3.2)$$

die Aktivierungsenergie  $E_A$  für eine lineare Temperaturerhöhung ( $T = T_0 + \beta t$ ,  $T_0$ : Starttemperatur,  $t$ : Zeiteinheit) berechnen [Rea62].  $T_M$  ist die Temperatur, an der das Maximum der Desorption erscheint. Farrel und Carter [Far66] gingen von einem anderen Ansatz aus: Sie wandten das zweite Ficksche Gesetz (Diffusionsgleichung) auf die Situation einer linearen Temperaturerhöhung an. Für Reaktionen erster Ordnung erhielten sie das gleiche Ergebnis wie Readhead, für diffusionsbestimmte Reaktionen die Beziehung

$$\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) = \frac{E_A}{RT_M} + \ln\left(\frac{d^2 E_A}{2RD_0}\right) \quad (3.3).$$

Es ist  $d$  die Tiefe, aus der die desorbierten Teilchen aus dem Festkörper entkommen (in Einheiten von Gitterabständen) und  $D_0$  der Frequenzfaktor ( $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$ ).

In dieser Arbeit wird zur Bestimmung der Reaktionsprodukte zwischen dem Ionenstrahl und dem Festkörper TDS massenanalytisch angewendet: Der graphitische Festkörper wird bei einer bestimmten Targettemperatur zuerst bis in den Sättigungsbereich mit Ionen implantiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch lineares Heizen und gleichzeitiger Massenanalyse der desorbierten Moleküle läßt sich die chemische Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Ionenstrahl und den Festkörperatomen untersuchen, denn auch flüchtige Reaktionsprodukte zwischen

Ionenstrahl und Targetatome werden desorbiert. Durch TDS von boriierten Graphiten unterschiedlichen Borgehaltes lassen sich katalytische Effekte der Dotierungen in Graphit bezüglich der Reaktionen zwischen Kohlenstoffatomen und den einfallenden Wasserstoffionen untersuchen.

### 3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Bereits 1925 wurden Augerelektronen von P. Auger [Aug25] bei Beleuchtung von Photoelektroden in einer Wilson-Nebelkammer beobachtet und ihre Entstehung richtig gedeutet, aber es dauerte bis 1967, ehe diese Elektronen für die Untersuchung von Oberflächen gezielt genutzt wurden.

Augerelektronen entstehen durch das Herausschlagen von Elektronen aus einer inneren Schale eines Atoms, entweder mittels eingeschossener Elektronen oder Photonen. Das entstandene Loch in der Atomschale wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale gefüllt. Die dabei freiwerdende Energie ermöglicht es einem anderen Elektron des Atoms, den Festkörper zu verlassen, vorausgesetzt die Energie ist groß genug dafür. Bei dieser Energieübertragung handelt es sich um einen strahlungslosen Übergang, der nicht durch quantenmechanische Auswahlregeln bestimmt, sondern durch elektromagnetische Wechselwirkung in der Atomhülle hervorgerufen wird. Diese Wechselwirkung ist zwischen Elektronen der gleichen Schale am stärksten - die Orbitale sind am nächsten beieinander -, und so sind die Intensitäten von Übergängen der gleichen Schale bzw. Subschale am größten.

Abb. 3.2.1 zeigt verallgemeinert die Erzeugung von Augerelektronen für ein Atom mit der Atomzahl  $Z$ : Durch ein primäres Elektron, PE, wird ein Elektron der W-Schale herausgeschlagen. Ein anderes Elektron aus der X-Schale füllt das entstandene Loch. Dabei wird die Energie  $E_w - E_x$  frei und an ein Elektron der Y-Schale übertragen. Zur Überwindung der Bindungsenergie und der Oberflächenenergie braucht dieses Elektron die Energie  $E_y(Z + \Delta) + \phi$ . Die Bezeichnung  $E_y(Z + \Delta)$  berücksichtigt die Auswirkungen der Ionisation des Atoms auf die Energieniveaus durch das Herausschlagen des Elektrons in der W-Schale, und  $\phi$  kennzeichnet die Austrittsarbeit für das Elektron. Berücksichtigt werden muß noch die Differenz der Austrittsarbeit zwischen Probe und Analysator,  $-(\phi_A - \phi)$  um die Energie des Augerelektrons zu erhalten, die gemessen werden kann. Gesamtergebnis ist:

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z + \Delta) - \phi_A \quad (3.4)$$

Da die Energieniveaus für jedes Atom charakteristisch sind, lassen sich die Augersignale den einzelnen Elementen zuordnen. Bei Überlappungen verschiedener Signale können andere Übergänge zur Identifikation des Elementes herangezogen werden.

Es sind auch Übergänge möglich, bei denen Elektronen des Valenzbandes beteiligt sind. Man spricht von einem WVV Übergang, wenn das Primärelektron ein Elektron aus der W-Schale heraus schlägt, ein Elektron aus dem Valenzband die entstandene Lücke füllt und ein anderes Elektron des Valenzbandes als Auger-Elektron den Festkörper verläßt.

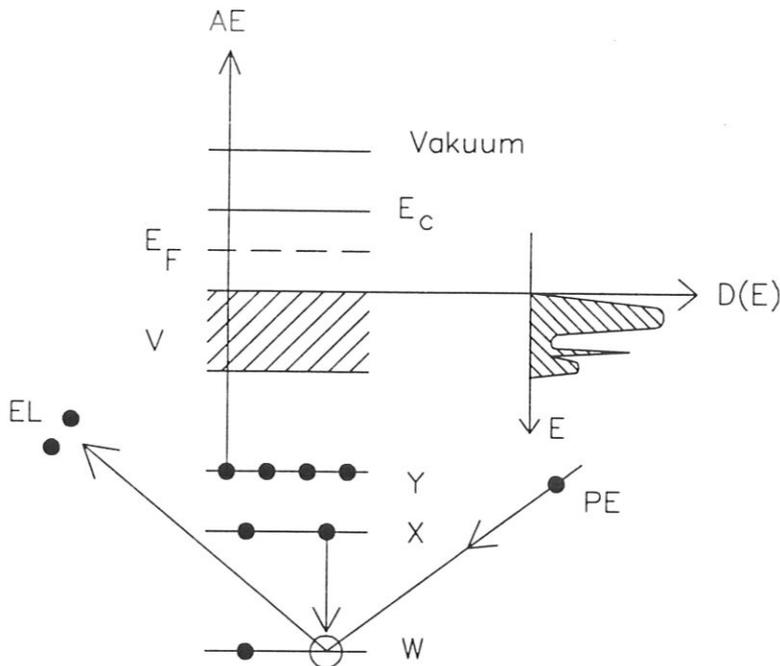


Abb. 3.2.1: Schematische Darstellung der Erzeugung von Augerelektronen, Erklärung siehe Text. Es bedeuten  $W$ ,  $X$ ,  $Y$ : Energieniveaus eines Atoms;  $PE$ : Primär-Elektron;  $EL$ : herausgeschlagenes Elektron des  $W$ -Niveaus und das  $PE$ ;  $AE$ : Auger-Elektron;  $E_F$ : Fermi-Energie als Nullpunkt der Energieskala;  $E_C$ : Unterkante des Leitungsbandes;  $V$ : Valenzband;  $D(E)$ : Elektronendichte des Valenzbandes; leerer Kreis: fehlendes Elektron.

Die Intensität der Augerelektronen wird vom Wirkungsquerschnitt für das Herausschlagen eines Elektrons aus einer inneren Atomschale und von der Wahrscheinlichkeit des angeregten Atomzustandes, durch einen Augerprozeß zu zerfallen, bestimmt. Für Augerspektren von Festkörperoberflächen müssen weitere Effekte, welche die Intensität und die Feinstruktur beeinflussen, berücksichtigt werden. Besonders einflußreich ist die Austrittstiefe der Augerelektronen, d.h. die Tiefe, aus der ein Augerelektron ohne Energieverlust durch Stöße mit anderen Elektronen austreten kann. Sie ist proportional zur mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Elektronen im Innern des Festkörpers. Eine Formel für  $\lambda$  wurde von Penn [Pen76] angegeben:

$$\lambda = \frac{E_x}{a(-b + \ln E_x)} \quad (3.5)$$

Es bedeutet  $E_x$  die Energie der Augerelektronen und a und b sind Konstanten und vom Element abhängig. Die Formel ist gültig im Energiebereich von 200 bis 2400 eV.

Von Seah und Dench [Sea78] wurde eine andere Formel zur Berechnung der mittleren freien Weglänge angegeben - sie wurde aus einer statistischen Analyse der experimentell bestimmten Werte hergeleitet mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, und hat die allgemeine Form

$$\lambda = \frac{A}{E_x^2} + B\sqrt{aE_x} \quad (3.6)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Austrittstiefe der Elektronen in Einheiten von Monolagen des Festkörpers, a die Dicke einer Monolagen und E die Energie der austretenden Elektronen. A und B sind Konstanten mit der Einheit  $(eV)^2$  bzw.  $(nm eV)^{-0.5}$ . Für reine Elemente ergibt sich die Austrittstiefe

$$\lambda = \frac{538}{E_x^2} + 0.41\sqrt{aE_x} \quad (3.7)$$

und für anorganische Verbindungen

$$\lambda = \frac{2170}{E_x^2} + 0.72\sqrt{aE_x} \quad (3.8)$$

Für Augerenergien größer als 100 eV ist der erste Summand auf der rechten Seite der Gleichungen (3.6) - (3.8) vernachlässigbar; die Austrittstiefe der Elektronen zeigt die bekannte Abhängigkeit von der Wurzel der Elektronenenergie.

Typische Werte für  $\lambda$  liegen zwischen 5 bis 10 Monolagen. Daher ist die AES sehr oberflächensensitiv und wird in den meisten Fällen zur qualitativen Untersuchung eingesetzt. Die quantitative Bestimmung der Elementkonzentration an der Oberfläche ist schwieriger, denn es genügt nicht, die gemessenen Augersignale auf die der reinen Elemente umzurechnen. Es müssen auch Einflüsse der Struktur des Festkörpers auf die Augerpeaks berücksichtigt werden, die sogenannten Matrixeffekte. Sie entstehen dadurch, daß sich die Orbitale der Valenzelektronen der Atome in einem Molekül oder Festkörper anders ausrichten als im freien Atom. Dies beeinflußt die inneren Elektronenorbitale des Atoms: Die Energieniveaus verschieben sich geringfügig, wodurch sich auch die Energie der Augerelektronen ändert. So enthält die Feinstruktur der Augerspektren Informationen über die chemische Umgebung des gemessenen Elementes. Zu den matrixabhängigen Parametern gehören:

- die Atomdichte an der Oberfläche bzw. im Festkörper
- die Austrittstiefe der Augerelektronen
- Ionisierung an der Oberfläche durch rückgestreute Elektronen
- Streueffekte bei grobkörnigen Proben
- die Oberflächenrauigkeit.

Zur quantitativen Auswertung der Augerspektren können die ersten drei Matrixeffekte durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden [Hal79]. Die Elementkonzentration läßt sich für Zweikomponentensystemen aus der Gleichung

$$\frac{c_A}{c_B} = F(A, B) \frac{I_A}{I_B} \frac{I_B^{rein}}{I_A^{rein}} \quad (3.9)$$

berechnen, wo  $c_{A,B}$  die Konzentration der Elemente A, B auf der Oberfläche,  $F(A,B)$  der Korrekturfaktor für ein Element A von geringer Konzentration im Festkörper des Elementes B,  $I_{A,B}$  die gemessenen Augerintensitäten und  $I_{A,B}^{rein}$  die Augerintensitäten der reinen Elemente bedeuten. Zur Berechnung des Korrekturfaktors  $F(A,B)$  müssen die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen im Festkörper sowie der Rückstreufaktor bekannt sein. Wenn die Formel (3.6) für die mittlere freie Weglänge für Elektronenenergien größer als 100 eV benutzt wird, so vereinfacht sich die Berechnung von  $F(A,B)$  und man erhält [Hal79]

$$F(A, B) = \sqrt{\frac{N_A (1 + r_A)}{N_B (1 + r_B)}} \quad (3.10)$$

$N_{A,B}$  ist die Atom-Volumendichte für reine Elemente A bzw. B und  $r_{A,B}$  sind die Rückstreuoeffizienten der Elektronen. Sie lassen sich empirisch berechnen [Reu72]:  $r_{A,B} = 2.8(1 - 0.9 E_x / E_p) \eta$ . Es ist  $E_x$  die Energie des Augerelektrons von Element A bzw. B,  $E_p$  die Energie der anregenden Elektronen und  $\eta = -0.0254 + 0.016Z - 0.000186Z^2 + 8.3 * 10^{-7} Z^3$ , mit Z gleich der Atomzahl des betreffenden Elementes A respektive B.

Eine andere Möglichkeit zur Berechnung des Korrekturfaktors F ist die Formel von Penn [Pen76] für die Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Elektronen zu benutzen. Im Falle von Bor-Kohlenstoff Systemen ergibt sich F zu 1.698 im Gegensatz zu 1.038 nach der Methode von Seah und Dench [Sea78]. Da zum einen große Unsicherheiten über den genauen Zahlenwert für den Korrekturfaktor bestehen, zum anderen aber der Wert nach Seah und Dench nahe bei eins liegt, wird für diese Arbeit F=1 für die Konzentrationsberechnungen an boriierten Graphiten gesetzt, d.h. die Konzentration der Elemente wird auf die Peakhöhe der reinen Elementtargets normiert.

Der Einfluß der letzten beiden Matrixparameter ist schwieriger zu erfassen und wird meist nicht berücksichtigt bzw. durch glatte und feinkörnige oder einkristalline Proben so klein wie möglich gehalten.

Falls sich der Verlauf des Augersignals ändert, kann dies durch Aufnahme des integrierten anstatt des differenzierten Spektrums berücksichtigt werden. Eine anschließende Integration ergibt dann die Anzahl der Auger-Elektronen. Jedoch enthält die Feinstruktur des Augersignale wichtige Informationen über den chemischen Zustand des Elementes. Dies wird im Folgenden diskutiert.

### 3.3 Chemische Faktor Analyse

Die Energieniveaus eines Atoms werden durch die chemische Umgebung, d.h. durch die Zustandsdichte der Valenzelektronen, beeinflusst. Dadurch ändert sich die Energie der Augerelektronen und die Form des Augerpeaks - verschiedene chemische

Zustände des Elementes können durch Analyse der Peakfeinstruktur untersucht werden.

Eine Methode hierfür ist die Chemische Faktor Analyse (CFA). Sie beruht auf dem Gedanken, daß sich das Augersignal eines Elementes, welches in unterschiedlicher Konzentration verschiedener chemischer Zusammensetzungen vorliegt, als lineare Superposition der Augersignale dieser chemischen Zustände darstellen läßt. So ist die Analyse von Augerspektren mit den Methoden der linearen Algebra möglich: Die Signale werden als Spaltenvektoren einer Matrix  $M$  dargestellt. Die Datenmatrix  $M$  kann als Multiplikation einer Eigenwertmatrix  $R$  mit der Eigenvektormatrix  $C$  aufgefaßt werden:

$$[M] = [R][C]. \quad (3.11)$$

Die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix  $M$  wird mit numerischen Methoden berechnet. Die berechneten Eigenvektoren spannen den Raum der Augerspektren auf, sie sind die Basisvektoren des Datenraumes und bestimmen dessen Dimensionalität.

Die Schwierigkeit der CFA besteht darin, physikalisch relevante Basisvektoren zu finden, mit denen eine Transformation von den abstrakten Eigenvektoren auf die relevanten Basisvektoren durchgeführt werden kann. Damit verbunden ist auch das Problem, die richtige Anzahl Eigenvektoren für die Transformation zu finden. Eine Hilfe sind die Eigenwerte: Je höher der Eigenwert, desto mehr "Gewicht" besitzt der zugehörige Eigenvektor auf die Werte der Datenmatrix  $M$ , er ist mit größerer Wahrscheinlichkeit ein signifikanter, wenngleich auch abstrakter, Basisvektor. Eigenvektoren mit kleinem Eigenwert spannen hingegen den Fehlerraum auf und können für die weitere Analyse ausgesondert werden. Die Zahl physikalisch relevanter Basisvektoren ergibt sich aus der Zahl signifikanter Eigenwerte. Ein weiteres Kriterium für die richtige Anzahl der Eigenvektoren liefert eine empirische Funktion, die sogenannte Faktor Indikator Funktion IND. Sie enthält eine Summe der Eigenwerte; bei der richtigen Anzahl Eigenwerte hat sie in 90% aller untersuchten Fälle ein Minimum [Mal80].

Nun können die Matrizen  $C$  und  $R$  mit der reduzierten Anzahl signifikanter Eigenvektoren und -werte dargestellt werden, indem man einfach die "Fehlereigenvektoren" und "Fehlereigenwerte" in den ursprünglichen Matrizen wegläßt. Durch Multiplikation dieser beiden neuen Matrizen ergibt sich eine Datenmatrix, die keine Fehler mehr enthält, welche sonst durch die weggelassenen

Eigenvektoren aufgespannt würden. Die neue Datenmatrix sollte etwa der Ausgangsmatrix entsprechen, denn wenn die Differenz zwischen der alten und neuen Datenmatrix zu groß ist, ist entweder der Meßfehler zu groß und die CFA nicht anwendbar oder aber die richtige Anzahl relevanter Eigenvektoren noch nicht gefunden.

Es bleibt noch das eingangs erwähnte Problem, die physikalisch sinnvollen Basisvektoren zu finden. Dies sind die Augersignale der einzelnen chemischen Verbindungen, die die untersuchte Oberfläche aufbauen. Ein vermuteter Basisvektor kann mit einer sogenannten Target-Faktor-Analyse überprüft werden. Dabei werden die Eigenvektoren auf die vermuteten Basisvektoren transformiert. Ist die Transformation nicht möglich, so scheidet dieser vermutete Basisvektor aus.

Sind die Basisvektoren schließlich gefunden, lassen sich ihre Koeffizienten berechnen, mit denen sich durch Linearkombination die Augersignale der Ausgangsmatrix ergeben - die mengenmäßige chemische Zusammensetzung der Meßreihe ist nun gelöst. Die CFA wird von Malinowsky und Howery [Mal80] ausführlich beschrieben. Nach ihren Angaben wurde ein Computerprogramm geschrieben, welches diese Analyse mit den Augerspektren der Intervallmessungen an USB15 durchführt. Ihre Ergebnisse sind in Kapitel 4.2.2 dargelegt.

## **3.4 Beschreibung der Apparatur**

### **3.4.1 Gesamtansicht der Hochstromionenquelle**

Den schematischen Aufbau der Anlage zeigt Abb. 3.4.1: Die Ionenquelle ist eine DuoPIGatron (PI=Penning-Ionisation) -Ionenquelle und ermöglicht, leichte Ionen wie Wasserstoff, Helium, Kohlenstoff und Sauerstoff auf Energien zwischen 300 eV und 8 keV zu beschleunigen. Typische Stromdichten für 3 keV  $H_3^+$  -Ionen liegen im Bereich von  $10^{-4} A/cm^2$ . Der Arbeitsgasdruck beträgt 3 bis 5 Pa. Zur Vermeidung der Neutralisation des Ionenstrahls durch Stöße und Ladungsaustausch mit den Restgasmolekülen folgt der Ionenquelle eine erste Pumpstufe, gebildet aus einer Turbomolekularpumpe von 1500 l/s Saugvermögen (Leybold 1500) und einer Rootspumpe (Leybold 205). Sie erzeugen einen Druck von etwa  $10^{-2}$  Pa.

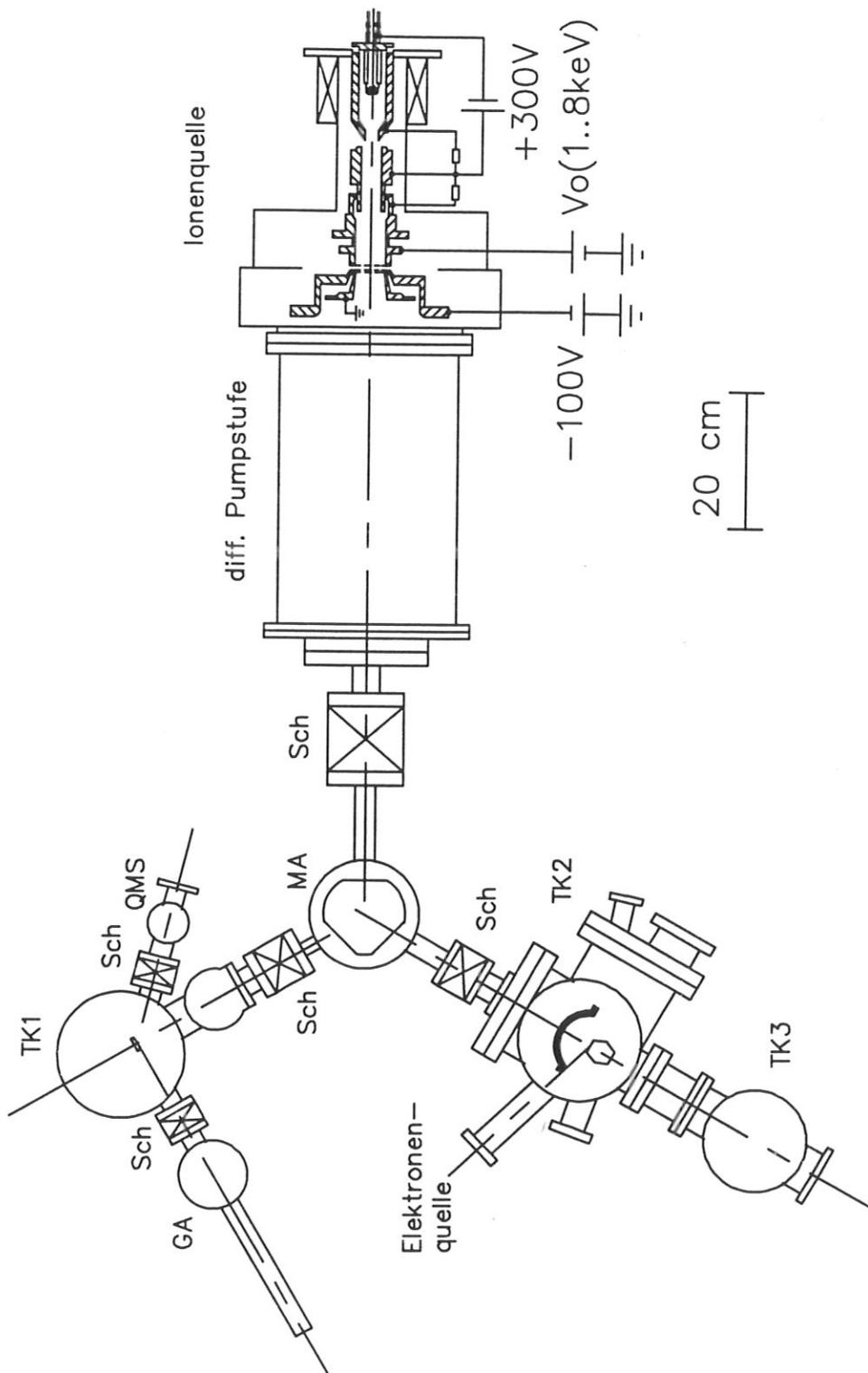


Abb. 3.4.1: Schematischer Aufbau der Hochstromionenquelle mit angeschlossenen Experimentierkammern. Es bedeuten Sch: Schieber, GA: Greifarm, QMS: Quadrupol-Massenspektrometer, TK1, TK2, TK3: Targetkammer 1, 2 bzw. 3, Ma: Magnet.

An die Ionenquelle sind drei Targetkammern TK1, TK2 und TK3 angeschlossen. Die Kammern können durch Schieber (Sch) vollständig von der Ionenquelle abgekoppelt werden. TK1, sowie TK2 und Tk3 bilden jeweils eine abgeschlossene Pumpstufe. An TK1 sind zwei Turbomolekularpumpen mit 360 l/s und eine mit 500 l/s Saugvermögen angeschlossen mit einer gemeinsamen Vorpumpe. An der Beamline ist eine weitere Pumpe mit 360 l/s Saugvermögen angeschlossen. Es wird ein Druck von  $10^{-6}$  Pa erreicht. In der Kammer TK1 werden die TDS-Experimente durchgeführt. Dazu dient das Quadrupol-Massen-Spektrometer QMS. Es wird durch eine der drei Turbopumpen separat evakuiert und kann durch einen Schieber von TK1 abgekoppelt werden. An die Kammer TK1 ist außerdem ein auf Rollen gelagerter Greifarm GA angeschlossen; er kann mit einem Magneten von außen verschoben werden und ermöglicht es, die Proben im Vakuum an eine Waage - eine Mettler 22 Vakuum-Waage - zu Gewichtsmessungen aufzuhängen sowie zum Wechseln in eine Schleusenkammer zu ziehen. An diese Schleusenkammer ist die zweite der drei Turbopumpen angeschlossen. Die dritte Turbopumpe erzeugt das Vakuum in TK1.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kammer TK2 an das Vakuumsystem angebaut; TK2 dient den AES-Experimenten. In TK3 schließlich können Zerstäubungsexperimente mit einer Targettemperatur bis zu 1800K ausgeführt werden. TK2 und TK3 sind zusammen an eine Turbopumpe mit 500 l/s Saugvermögen und einer Rootspumpe angeschlossen. Der Arbeitsdruck erreicht  $10^{-7}$  Pa und während des Beschusses mit Ionenstrahl etwa  $7-10 \cdot 10^{-5}$  Pa

Die Aufteilung des Strahlsystems ist mit dem Magneten MA möglich. Außerdem fungiert er als Massenfilter zum Ausblenden von Verunreinigungen im Ionenstrahl; dies ist unumgänglich bei Verwendung von Edelgasionenstrahlen wie  $\text{He}^+$  oder  $\text{Ne}^+$ , die mit Hilfe von Wasserstoffionen in der Ionenquelle ionisiert werden. Der geringe Anteil von Protonen im Strahl wird durch den Magneten ausgeblendet, bevor die Edelgase auf die Proben treffen. Weiter müssen auch bei Verwendung eines Wasserstoffionenstrahls die Anteile an H,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_3$  je nach Bedarf herausgetrennt werden, um einen monoenergetischen Ionenstrahl zu erhalten.

### 3.4.2 Die TDS-Kammer

Abb. 3.4.2 zeigt mit Blickrichtung von oben den schematischen Aufbau für die TDS-Experimente in der Kammer TK1. Wie alle anderen Experimentierkammern kann sie

durch einen Schieber vollständig von der Ionenquelle abgekoppelt werden. Die Probe TA sitzt in der Mitte zweier Zylinder. Der innere Zylinder dient als Farady-Cup, um den Ionenstrom, der auf das Target trifft, messen zu können.

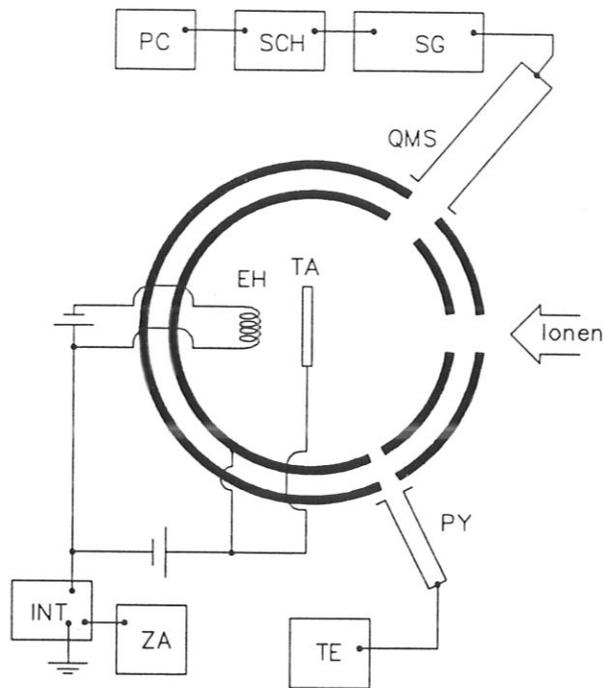


Abb. 3.4.2: Schematischer Aufbau für die TDS-Experimente. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung: TA: Target; EH: Elektronenheizung; PY: Pyrometer mit Steuergerät TE; INT: Elektronenintegrator; ZA: Zähler; QMS: Quadrupol-Massenspektrometer; SG: Steuergerät für den QMS; SCH: Schnittstelle zwischen SG und Computer; PC: Computer zur Spektrenerfassung.

Die Zylinder haben drei Öffnungen: Durch eine Öffnung treffen die Ionen auf die Probe. Durch die andere Öffnung wird mittels eines Pyrometers PY die Targettemperatur gemessen und die dritte Öffnung dient zur Messung der Gaszusammensetzung in der Kammer mittels des Quadrupol-Massen-Spektrometers mit Cross-Beam Ionenquelle, einer Elektronenstoß-Ionenquelle mit 2 Kathoden, welche einen Elektronenstrahl senkrecht zur Ionen-Extraktionsrichtung erzeugen; die Elektroden befinden sich nicht in der Sichtlinie Probe-Analysator. Dadurch wird eine Zersetzung der Substanzen durch Wandstöße mit einer sonst üblichen Axial-Strahl Ionenquelle vermieden. Die Datenerfassung der Massenspektren erfolgt über das Steuergerät SG

und der Schnittstelle SCH in den Computer PC. Das Target wird durch Elektronenbeschuß geheizt. Durch diese Elektronenstoß-Heizung werden Probleme einer inhomogenen Temperatur-Verteilung über der Probe vermieden, wie sie im Falle von ohmscher Heizung durch die relativ dicken elektrischen Anschlüsse entstehen können.

### 3.4.3 Das Auger-Spektrometer

Die Auger-Kammer TK2 und das Spektrometer wurden im Rahmen dieser Arbeit an das Vakuumsystem der Hochstromionenquelle angebaut; bei geschlossenem Schieber zwischen der Augerkammer und dem Ablenkmagneten ist der Druck typisch  $10^{-7}$  Pa, mit Ionenstrahl zwischen  $7$  und  $10 \cdot 10^{-5}$  Pa. Der Aufbau des Spektrometers mit angeschlossener Elektronik zur Aufnahme der Spektren in einen Computer zeigt Abb. 3.4.3.

Die Energieanalyse der Auger-Elektronen erfolgt mit einem 4-Netz-Gegenfeld-Spektrometer, wie sie für LEED Standard sind. Anstelle der Elektronenquelle in der Mitte der Analysenetze fällt der Elektronenanalysestrahl mit einem Winkel von  $17^\circ$  zur Probenoberfläche von der Seite ein.

Der Elektronenstrahl wird mit einem Perkin-Elmer PHI Model 04-015 Auxiliary Electron Gun, verbunden mit einem Perkin-Elmer PHI Model 11-010 Electron Gun Control, erzeugt. Dieses Gerät erlaubt die Einstellung von Elektronenenergien zwischen  $0$  und  $5$  keV. Der Analysestrom wird auf  $20 \mu\text{A}$  eingestellt, Erwärmung und Veränderungen der Oberfläche durch den Analysestrahl sind gering.

Die beiden äußeren Netze des Spektrometers sind geerdet, damit sich die Augerelektronen von der Probe zum Spektrometer und zum Kollektor möglichst in einem feldfreien Raum bewegen können. Die Energieselektion erfolgt an den beiden mittleren Netzen durch Anlegen einer variablen Gegenspannung; es sind zwei Gegenfeldnetze, damit das Abbremsfeld möglichst homogen ist. Am Kollektor wird eine  $+5\text{V}$  Absaugspannung angelegt zur Vermeidung von Aufladungsphänomenen. Die Kollektorspannung wird von einem Lock-In Verstärker von EG&G, Modell 5209, detektiert. Die Referenzfrequenz erzeugt der integrierte Oszillator des Lock-In. Sie wird induktiv in die Gegenspannung an den mittleren Netzen eingekoppelt; ihre Amplitude beträgt  $2V_{\text{rms}}$ .

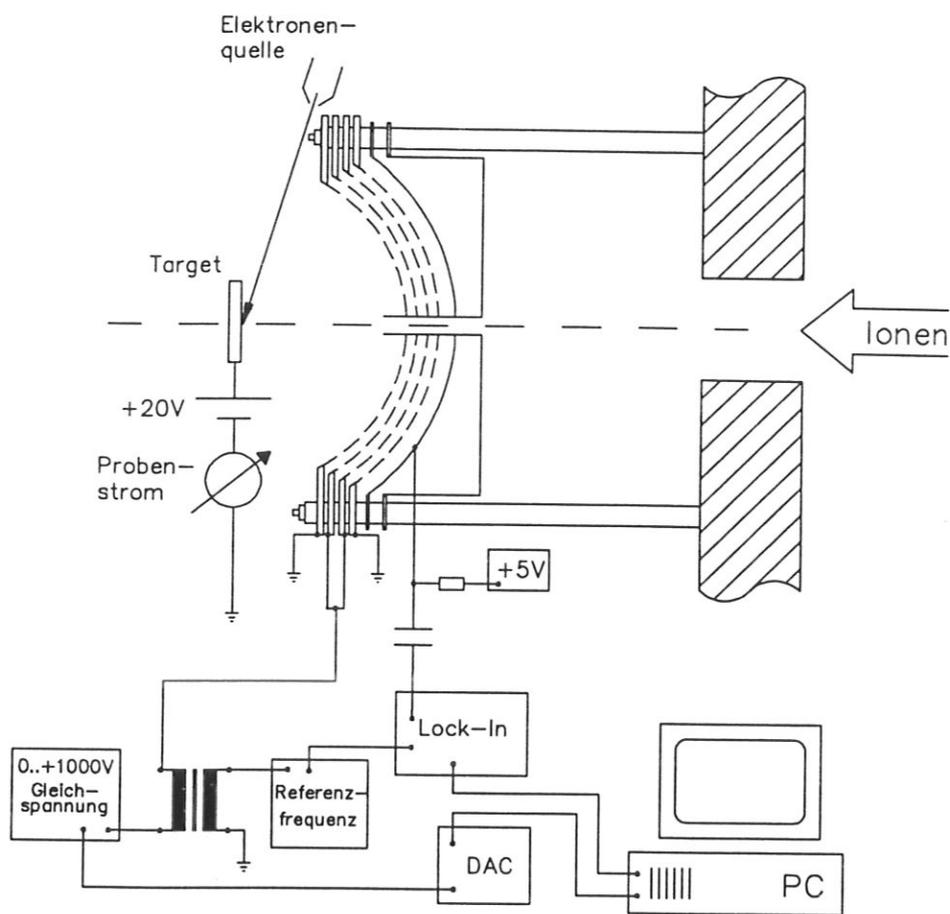


Abb. 3.4.3: Schematischer Aufbau des Auger-Spektrometers mit angeschlossener Elektronik zur Erfassung und Datenspeicherung in einen Computer. DAC ist der Digital-Analog-Konverter, PC der Steuercomputer.

Die Ionen zur Zerstäubung des Targets werden durch ein geerdetes Rohr in der Mitte der Analysenetze senkrecht auf die Probenoberfläche geleitet. Das ermöglicht die Aufnahme von Augerspektren während gleichzeitigen Ionenbeschuß. Allerdings wird durch den Ionenstrahl ein Störpotential erzeugt, das die Auger-Elektronen auf dem Weg zum Analysator ablenkt und den Rauschpegel für diese Art von Spektrometer vergrößert. Um dieses Rauschenproblem zu umgehen, kann der Strahl während der Beobachtung der Oberfläche ausgeblendet werden. Um den Restgasdruck während der Messung so klein wie möglich zu halten, wird der Schieber zur Augerkammer geschlossen, so daß sich ein Druck von  $10^{-6}$  Pa für die Dauer der Messung einstellt - etwa 80 Sekunden für die Aufnahme eines Energiebereiches von 120 eV. Während dieser Zeit ist die Veränderung der Oberfläche durch Wechselwirkung mit dem

Restgas sehr gering, denn die Haftkoeffizienten für Sauerstoff und Wasserstoff sind für Graphite sehr klein (siehe Kapitel 3.5).

In Kammer TK3 können Zerstäubungsexperimente bei hohen Temperaturen bis 1800 K durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kammer TK3 nicht benutzt; eine Beschreibung findet sich in [Eck92].

### 3.5 Einfluß des Restgases

Für Oberflächenuntersuchungen an Metallen ist ein sehr gutes Vakuum von  $10^{-9}$  Pa wichtig, damit die Adsorption von Molekülen aus dem Restgas so niedrig wie möglich bleibt. Die Anforderungen zur Untersuchung von Graphitoberflächen sind jedoch nicht so extrem:

Die meisten Gase adsorbieren auf Graphitoberflächen nur sehr schlecht, bei Drücken kleiner als  $10^{-7}$  Pa ist die Adsorption sogar verschwindend gering. Die Haftwahrscheinlichkeit von Wasserstoff im Hochvakuum ist kleiner als  $3 \cdot 10^{-6}$  [Har67] und die maximale Sauerstoffbedeckung auf Graphitoberflächen erreicht höchstens 0.02 Monolagen bei Raumtemperatur und  $10^{-7}$  Pa [Bei71].

Borierte Graphite zeigen eine größere Wechselwirkung mit Sauerstoff. Dafür verantwortlich ist das Bor: es bildet sich  $B_2O_3$ , weshalb mit Bor dotierte Graphite sehr gute Sauerstoffgetter sind. Abb.3.5.1 zeigt die Oberfläche von  $B_4C$  nach Säuberung durch 6 keV  $^4He^+$ -Ionen und vor dem Ausheizen in einem Vakuum von  $7 \cdot 10^{-6}$  Pa. Es ist das Lock-In Signal über der Energie der Auger-Elektronen dargestellt. Neben den Peaks von B und C ist nur eine geringe Sauerstoff-Adsorption zu sehen. Bereits nach 90 Minuten entsteht ein zweiter Peak, welcher sich dem Borpeak überlagert. Nach 17 Stunden ist dieser Peak weiter gewachsen, zusammen mit dem Sauerstoffpeak.

Der neue Peak ist relativ zum Borpeak um etwa 10 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Diese Verschiebung des Borpeaks wird hervorgerufen durch die Bindung des Bor mit Sauerstoff zu  $B_2O_3$ . Die Boratome haben eine starke Tendenz, kovalente Bindungen einzugehen. In  $B_2O_3$  existiert eine Kombination von kovalenter und ionischer Bindung, die Valenzelektronen überlappen stark mit den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs [Joy80]; die Orbitale nehmen eine neue Gestalt an. Diese Änderung der

äußersten Schalen hat Auswirkung auf die inneren Atomshalen: es kommt zu einer geringfügigen Verschiebung der Atomniveaus, gleichbedeutend mit einer Änderung der Bindungsenergie der inneren Elektronen. Deshalb können die Augerelektronen eines Atoms in einer chemischen Bindung eine andere Energie haben als die des

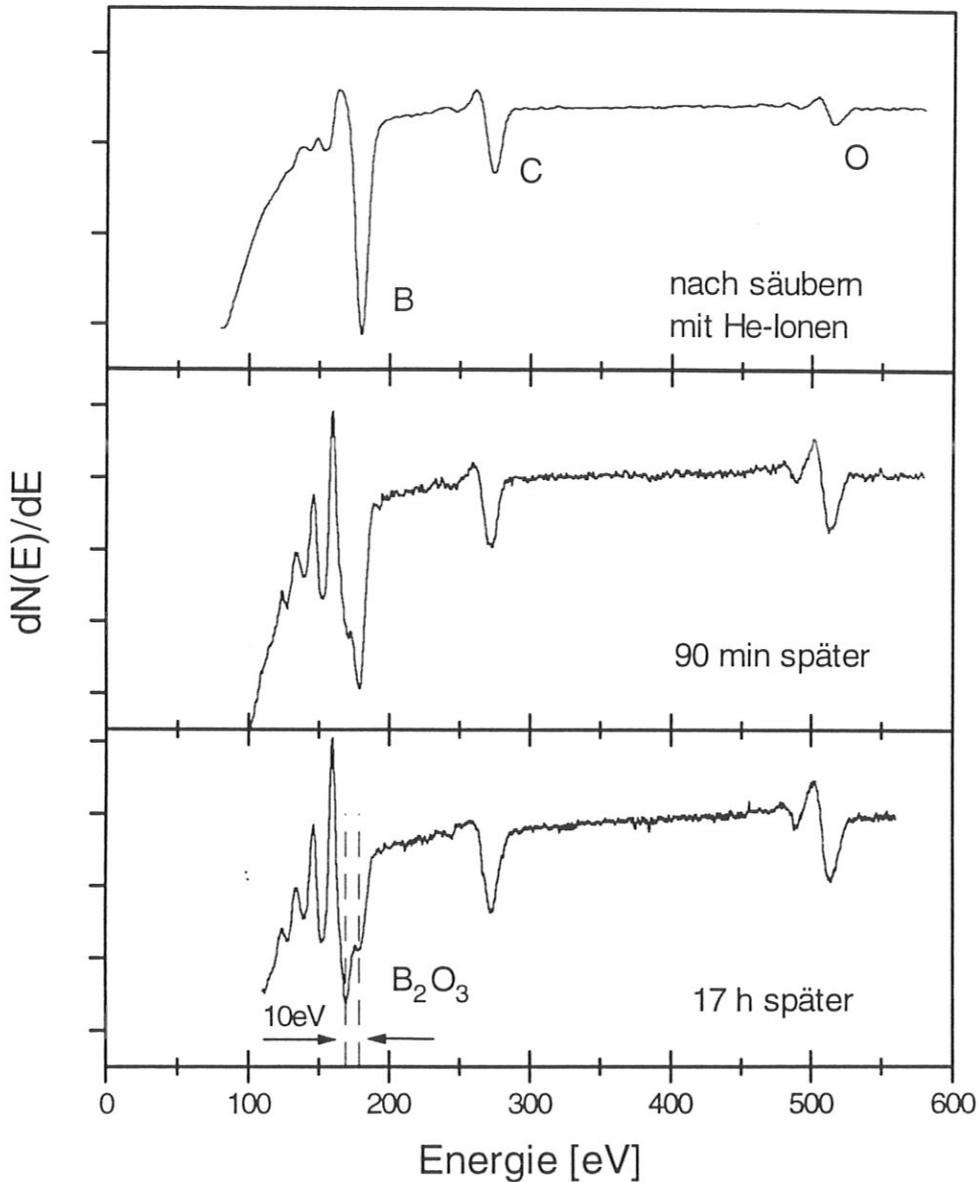


Abb.3.5.1: Wechselwirkung von  $B_4C$  mit dem Restgas der nicht ausgeheizten Augerkammer mit einem Druck von  $7 \cdot 10^{-6}$  Pa. Es entsteht  $B_2O_3$  auf der Oberfläche. Nach Ausheizen der Kammer und bei einem Druck von  $10^{-7}$  Pa ist eine Veränderung der Oberfläche infolge von Sauerstoffeinwirkung über einen Zeitraum von mehreren Stunden nicht mehr zu beobachten.

ungebundenen Atoms; die Verschiebung der Energie wird als "chemischer Shift" bezeichnet. Die zusätzlich erscheinenden Peaks am Beispiel des  $B_2O_3$  im Bereich von 120 bis 150 eV entstehen durch Streuung der Augerelektronen an Oberflächen-Plasmonen. Die Plasmonpeaks sind äquidistant voneinander entfernt und nehmen zu niedrigen Energien hin in ihrer Intensität ab. Beides, der chemische Shift und die Plasmonpeaks, sind charakteristisch für  $B_2O_3$  [Joy80].

In der ausgeheizten Kammer mit einem Druck von  $1.2 \cdot 10^{-7}$  Pa wird wegen des geringen Sauerstoffpartialdrucks kein Sauerstoffgettern mehr beobachtet.

### 3.6 Verwendete Proben

Es werden für diese Arbeiten verschiedene Graphite und Borcarbide verwendet. Im Folgenden wird kurz auf die wesentlichen Merkmale dieser Materialien und deren Herstellung eingegangen.

Kohlenstoff kommt in der Natur in organischen Verbindungen sehr häufig vor. Weniger häufig existiert die einkristalline Modifikation. Graphit besteht aus ebenen Schichten, die aus regelmäßigen Sechsecken aufgebaut sind. Innerhalb einer Schicht geht ein Kohlenstoffatom mit drei benachbarten Atomen starke kovalente Bindungen ein; das vierte Elektron ist weniger stark gebunden - man spricht von einer  $sp^2$ -Hybrid-Bindung. Zwischen den Schichten wirken nur schwache van-der-Waalskräfte. Es entsteht ein stark ausgerichteter Kristallaufbau mit anisotropen physikalischen Eigenschaften. Am Beispiel von hexagonalem Graphit zeigt Abb. 3.6.1 die ABAB-Schichtstruktur. Neben dieser Kristallmodifikation existiert auch die rhomboedrische Form mit der Schichtfolge ABCABC.

In der Natur kommen große Graphiteinkristalle nur in Form schmaler, kleiner Lamellen mit Verunreinigungen vor, große Einkristalle müssen künstlich hergestellt werden. Jedoch sind große ideale Graphiteinkristalle nicht realisierbar; vielmehr bestehen hergestellte Graphite aus Körnern, welche aus kleinen, gegeneinander verschobenen Kristalliten aufgebaut sind. Der Ausrichtungsgrad der Kristallite bestimmt die Eigenschaften des Festkörpers, er reicht von nahezu amorpher Struktur mit isotropen Eigenschaften bis zu stark ausgerichteten Pseudo-Einkristallen mit anisotropen Eigenschaften. Als Ausgangsstoff für die Herstellung ist nahezu jedes

organische Material geeignet. Meist wird jedoch Petroleum-Koks benutzt, ein Nebenprodukt der Erdölraffinerie mit relativ geringen Verunreinigungen. Der Herstellungsprozeß gliedert sich in mehreren Schritten, deren wichtigster die Pyrolyse ist: Das Ausgangsmaterial wird bei hohen Temperaturen unter Luftabschluß gesintert. Die anfängliche Unordnung und die bruchstückhaften Kohlenstoffringe verschwinden nach und nach, die Ebenen dehnen sich aus und richten sich parallel aus. Diese fortschreitende Ausrichtung heißt Graphitisierung und ist das Verhältnis des Volumens ausgerichteter Ebenen zum Gesamtvolumen. Der erreichbare Graphitisierungsgrad ist stark abhängig vom verwendeten Ausgangsmaterial - ein hoher Gehalt von Kohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen begünstigt die Graphitisierung - sowie der maximalen Verarbeitungstemperatur. Einen guten Überblick über die verschiedenen Herstellungsschritte findet sich in [Esp59], [Kel81].

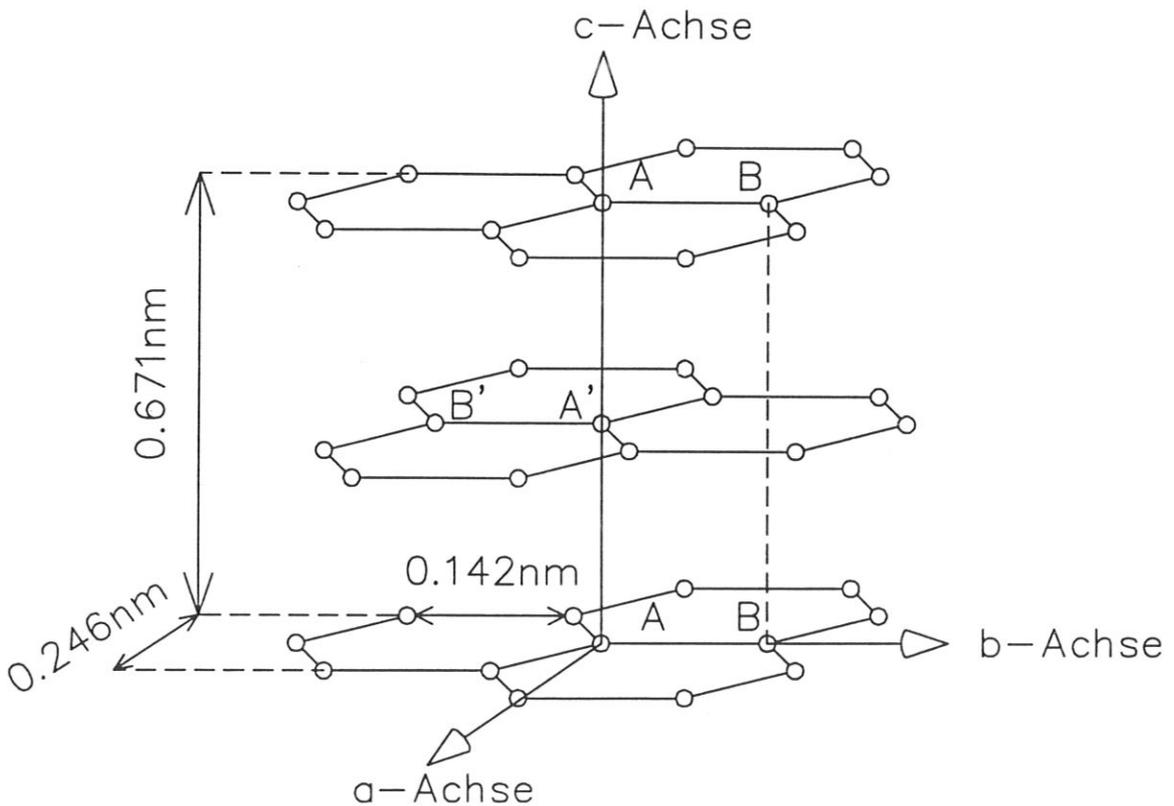


Abb.3.6.1: Das ideale hexagonale Graphit-Gitter mit den Gitterkonstanten. Die Atome A und A' liegen jeweils untereinander, die Atome an Position B kommen erst alle zwei Gitterebenen zur Deckung. Daraus folgt der Schichtaufbau ABAB. (Aus [Ril67])

Ein besonders reiner Graphit ist Pyrolytischer Graphit. Er wird durch CVD (Chemical Vapour Deposition) hergestellt, das Verhältnis der Orientierung der c-Achse senkrecht zur Oberfläche zu parallel zur Oberfläche geht bis zu 1000:1, je nach Herstellungsverfahren. Die Eigenschaften des Pyrolytischen Graphits sind so empfindlich vom Herstellungsprozeß abhängig, daß eher von einer Stoffklasse als von einem einzigen Materialtyp gesprochen werden sollte [Ril67].

Abb. 3.6.2 zeigt den schematischen Aufbau von Graphit. Es sind unterschiedlich große Kristallite vorhanden, welche von Petroleumkohle oder der Pechkohle abstammen. Größere Volumenbereiche haben eine gemeinsame Vorzugsrichtung für die Kristallachsen; der ganze Festkörper ist von Mikro- und Makroporen durchzogen.

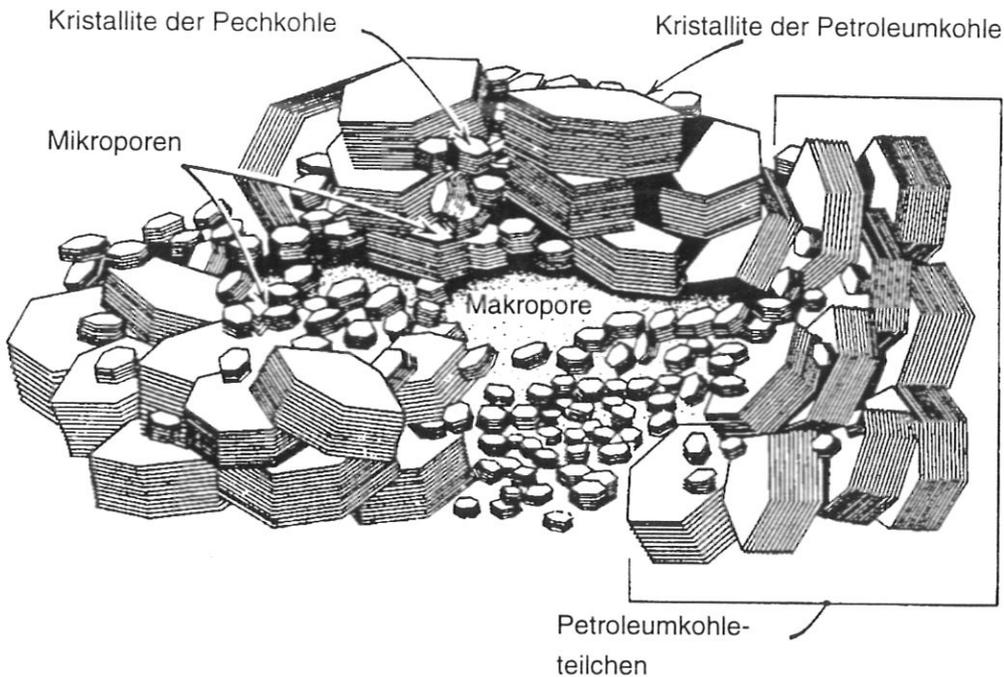
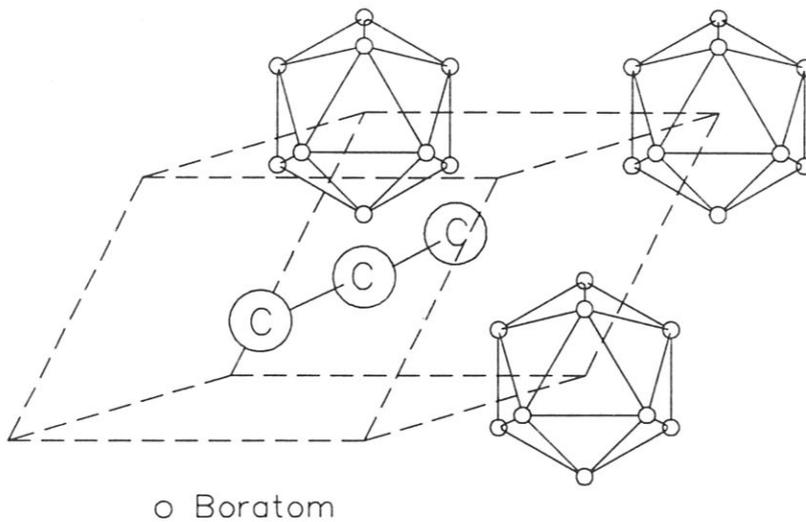


Abb. 3.6.2: Schematische Darstellung der Ausrichtung der Kristallit-Ebenen in Graphit. Die Kristallite sind unterschiedlich groß, abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung vor der Graphitisierung. Der Festkörper wird von Mikro- und Makroporen durchzogen [Ril67].

Die Eigenschaften von Graphit ändern sich durch Verbindungen mit Metallen. Es entstehen die besonders hitzebeständigen Carbide, zu denen auch Borcarbide gehören. Diese kommen in der Natur nicht vor und müssen künstlich hergestellt werden. Es existieren verschiedene Herstellungsverfahren, eine davon ist die Carbothermische

Reduktion von  $B_2O_3$  durch Kohlenstoff in einer elektrischen Bogenentladung oder in einem Ofen bei 1700 bis 2800 K. Dabei entsteht feinkristallines  $B_4C$  mit etwa  $5\mu m$  großen Kristalliten. Die Reinheit liegt bei 98%; bis 99% sind erreichbar. Andere Herstellungsverfahren sind die Magnesiumthermische Reduktion von  $B_2O_3$ . Das Magnesium wirkt als Inhibitor auf das Kristallwachstum, wodurch ultrafeine Kristallite von  $0.1\mu m$  bis  $1.5\mu m$  entstehen. Neben diesen weit verbreiteten Herstellungsmethoden werden auch die Thermolyse und Pyrolyse von organometallischen Polymervorstufen sowie die CVD von  $BCl_3$  oder  $BBr_3$  mit  $CH_4$  oder  $CHCl_3$  angewandt.

Reines Borcarbid hat ein stöchiometrisches Verhältnis von B:C nahe bei 4:1. Die Kristallstruktur wird von Rhomboedern aufgebaut, in dessen Eckpunkte sich Bor-Ikosaeder befinden. Entlang der Hauptdiagonalen des Rhomboeder befindet sich eine C-C-C Kette; die Bor-Ikosaeder sind untereinander direkt über B-B Bindungen und über die  $C_3$ -Kette verknüpft. In Borcarbiden werden auch andere Phasen beobachtet, z.B.  $B_{12}C$ ,  $B_{12}C_2$ ,  $B_{13}C_2$ . In  $B_{13}C_2$  ist anstelle der  $C_3$ -Kette eine C-B-C-Kette vorhanden.



*Abb.3.6.3: Aufbau des Borcarbids  $B_4C$ . In den Ecken eines Rhomboeders befinden sich Bor-Ikosaeder. In der langen Raumdiagonalen des Rhomboedes ist eine  $C_3$ -Kette. Abbildung entnommen aus [Hol85].*

Abb.3.6.3 zeigt den Aufbau eines Borcarbid-Kristalles. In der langen Raumdiagonalen befindet sich eine  $C_3$ -Kette, welche die Ikosaeder untereinander verbindet. Die End-

entstehende Struktur hat eine große Härte und ist sehr stabil, obwohl das mittlere C-Atom in der C<sub>3</sub>-Kette leicht durch Neutronenstrahlung weggeschlagen werden kann. Bei hohen Temperaturen kann dieses Kohlenstoffatom außerdem durch ein Boratom ersetzt werden, wodurch sich B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> ergibt.

Borkarbid ist schwarz und besitzt einen Schmelzpunkt bei 2720 K. Es zeichnet sich durch eine hohe Härte aus und kann als Ersatz für Diamant verwendet werden. Es ist chemisch inert gegenüber den meisten Säuren und ein guter Absorber thermischer und schneller Neutronen. Nachteilig ist seine hohe Brüchigkeit und sein mittelgroßer thermischer Ausdehnungskoeffizient.

Abb. 3.6.4 zeigt das B-C Phasendiagramm. Bei hohen Temperaturen lösen sich etwa 2 Gewichtsprozent Bor in der Kohlenstoffmatrix, das restliche Bor fällt in Form von B<sub>4</sub>C-Kristallite aus. Für kleine Temperaturen existieren keine zuverlässigen Angaben bezüglich des in der Kohlenstoff-Matrix gelösten Bor. Bei der Graphitisierung bordotierter Graphite werden Temperaturen von 2700 K erreicht. Aus dem Phasendiagramm ist zu ersehen, daß etwa 2% Bor in der Kohlenstoffmatrix in Lösung geht. Wieviel davon nach Abkühlen in Lösung verbleibt, hängt von der Abkühlgeschwindigkeit ab.

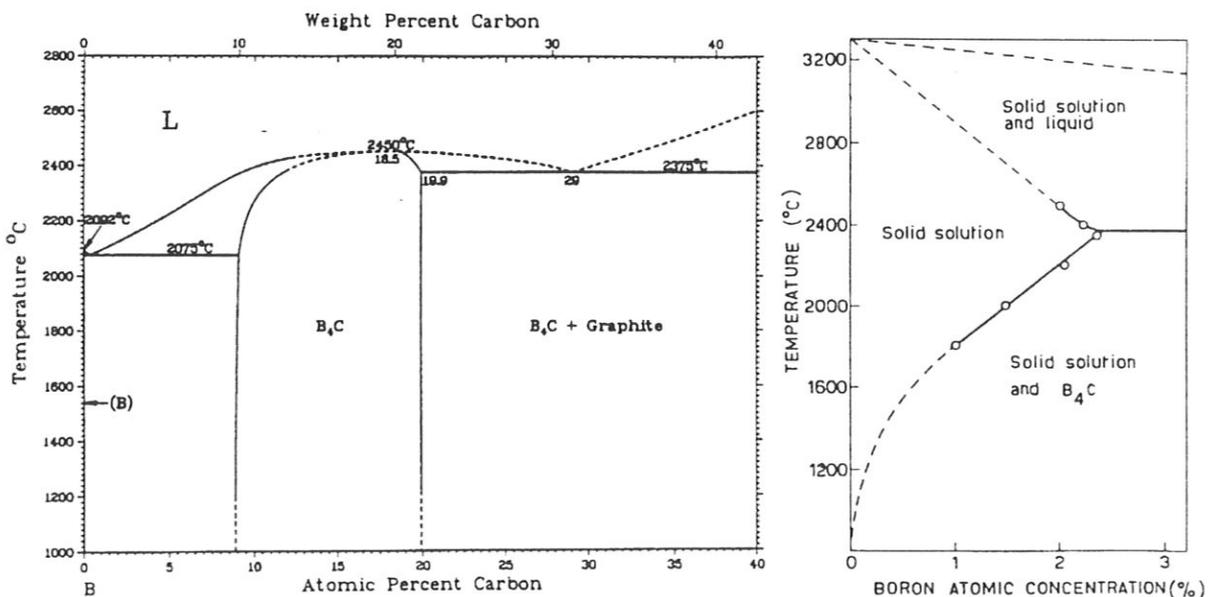


Abb. 3.6.4: Phasendiagramme des B-C-Systems. Links das Phasendiagramm für den Grenzfall geringer Kohlenstoffkonzentration [Ell65] und rechts für geringe Borkonzentrationen [Low67].

Tabelle 3.6.1: Verwendete Proben

Material	Hersteller	Borgehalt (Gew.-%)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )
HPG99	Union Carbide, USA	0	2.2
GB100	Toyo Tanso, Japan	0	1.77
GB103	Toyo Tanso, Japan	3	1.82
GB110	Toyo Tanso, Japan	10	1.82
GB120	Toyo Tanso, Japan	20	1.92
GB130	Toyo Tanso, Japan	30	-
M-19a-II	Toyo Tanso, Japan	38	1.88
USB15	NII Graphite, Rußland	15	2
B4C	ESK, Deutschland	77	2.51

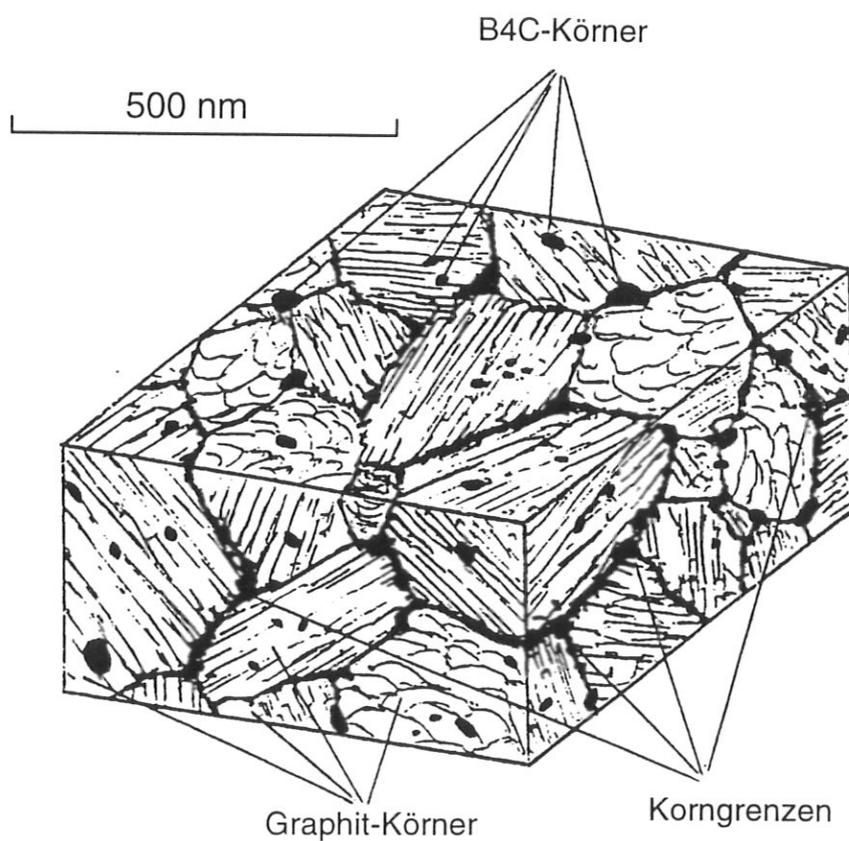


Abb. 3.6.5 : Struktureller Aufbau von USB15. Die Graphitkörner haben eine Größe von 200 bis 500 nm, und die B<sub>4</sub>C-Körner etwa 10 nm [Ali91].

Für die Experimente werden verschiedene Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Anteil von Bor untersucht. In Tabelle 3.6.1 sind die verwendeten Materialien aufgelistet. Die Proben der GB-Serie haben alle eine ähnliche Matrixstruktur und Dichten sowie Korngrößen wie der Graphit GB100, da sie auf gleicher Weise hergestellt wurden.

USB15 ist ein besonders kompaktes und dichtes Material. Der strukturelle Aufbau dieses borierten Kohlenstoffs zeigt Bild 3.6.5. Das Bor liegt neben dem gelösten Anteil von 2% in Form von  $B_4C$ -Körner vor. Die mittlere Größe dieser Ausfällungen beträgt etwa 10 nm. Die Graphitmatrix besteht aus feinen, mosaikartig angeordneten Körnern von 200 bis 500 nm Größe, in denen die Kristalldomänen eine Ausdehnung zwischen 1 und 10 nm haben. Der Graphitisierungsgrad ist etwa 0.25 [Ali91].

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse für verschiedene Möglichkeiten der Einflußnahme von Bor werden nacheinander dargestellt und diskutiert: Der Einfluß des Bor auf die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung wird mittels TDS untersucht und in Kapitel 4.1 behandelt. In Kapitel 4.2 wird die Oberflächenkonzentration von Bor während der Zerstäubung, und in Kapitel 4.3 der Einfluß von Bor auf die Kohlenstoffbindung im Kristallgitter untersucht.

### 4.1 Wasserstoffbindung in borierten Kohlenstoffen

#### 4.1.1 Ergebnisse

Verschiedene Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Anteil von Bor werden mit TDS untersucht, die verwendeten Proben sind in Tabelle 3.6.1 aufgelistet. Alle Proben werden vom Bulk gesägt, ansonsten bleiben ihre Oberflächen unbehandelt.

Die Experimente werden jeweils auf gleiche Weise durchgeführt: Vor jeder Messung werden die Proben für 2-3 Minuten bei 1500 K ausgeheizt. Danach werden sie bei 400, 620, 800 und 970 K senkrecht zur Oberfläche mit 3 keV  $D_3^+$  - Ionen implantiert, die Fluenz variiert zwischen  $2.3 \cdot 10^{16}$  und  $2.3 \cdot 10^{19}$  D/cm<sup>2</sup>.

Nach der Implantation werden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und dann bis auf 1500 K ausgeheizt. Während des Ausheizens werden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer in regelmäßigen zeitlichen Abständen Massenspektren von ausgewählten Massenbereichen aufgenommen. Die Begrenzung der Massenbereiche ist notwendig, um die Zeit für die Aufnahme eines Spektrums so klein wie möglich zu halten. Die Auswahl der Massenbereiche wird durch die möglichen desorbierten Teilchen/Moleküle des Systems bestimmt. Nachdem Spektren mit großen Massenbereichen zeigten, daß während der thermischen Desorption Deuterium im

wesentlichen nur als HD, D<sub>2</sub> und CD<sub>4</sub> desorbiert wird und daß höhere Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu CD<sub>4</sub> vernachlässigt werden können, wurden die Massenbereiche für Teilchen auf 2-5 und 15-22 atomare Masseneinheit festgelegt.

Der kleine Bruchteil von Wasserstoff (H) gelangt vermutlich während des Herstellungsprozesses der Proben in den Festkörper. Er ist dann diffus überall vorhanden und diffundiert bei erhöhter Temperatur während den Ausheizzyklen nach und nach aus der Probe an die Oberfläche.

Die Ausheizrate ist 67 K/s im Temperaturbereich zwischen 370 und 1070 K. Diese steile Temperaturrampe hat den Vorteil eines kurzen Desorptionszyklus, Fehler durch Readsorption der desorbierten Moleküle werden minimiert. Nachteilig ist jedoch die schlechtere Temporauflösung der Massensignale.

Zur quantitativen Bestimmung der desorbierten Moleküle wird eine Kalibrierung mit der Gleichung

$$K_1(S_{HD} + 2S_{D_2}) + 4K_2S_{CD_4} = Q_D \quad (4.1)$$

durchgeführt. Hier bedeuten  $S_{HD}$ ,  $S_{D_2}$  und  $S_{CD_4}$  die integrierten QMS-Signale von HD, D<sub>2</sub> und CD<sub>4</sub> über den gesamten Temperaturbereich der Desorption;  $Q_D$  ist die Deuterium-Flächendichte des Beschußflecks, gemessen mittels einer Nuklearen Reaktionsanalyse (NRA),  $K_1$  und  $K_2$  sind die Empfindlichkeitsfaktoren des QMS für Deuterium bzw. CD<sub>4</sub>. Die NRA wird anhand der Kernreaktion  $D(^3He, \alpha_0)H$  in einer Kammer der Beschleunigeranlage in Garching durchgeführt. Dazu beschießt man die implantierte Probe mit 1 MeV <sup>3</sup>He-Ionen; der Strahl wird von einem Van-de-Graaf Beschleuniger erzeugt; aus der  $\alpha$ -Teilchen- bzw. Protonenintensität kann die in der Probe aufgesammelte Deuteriummenge bestimmt werden. Der gewählte Energiebereich ist günstig für oberflächennahe Konzentrationsmessungen, denn die Heliumionen verlieren durch Stöße mit den Festkörperatomen Energie, wodurch das Maximum des Wirkungsquerschnittes ( $\sigma_M$  bei 630keV [Jar79]) für obige Kernreaktion dicht unterhalb der Oberfläche erreicht wird.

Die Faktoren  $K_1$  und  $K_2$  lassen sich bestimmen durch zwei Gleichungen für zwei verschiedene Kohlenstoffmaterialien. Je verschiedener die desorbierten Molekülmengen für diese beiden Materialien sind, desto genauer lassen sich die Faktoren bestimmen. Geeignet für die Faktorbestimmung sind HPG99 und USB15, die Desorptionsspektren für HPG99 und USB15 unterscheiden sich so stark, daß sie für die Faktorbestim-

mung herangezogen werden können. Der größte Fehler bei der Berechnung entsteht durch die Integration der TDS-Spektren, denn wegen der hohen Ausheizgeschwindigkeit stehen wenig Stützstellen dafür zur Verfügung. Der Fehler der absoluten Menge desorbiertes Moleküle ist mit dieser Kalibrierung deshalb nahezu 10 %.

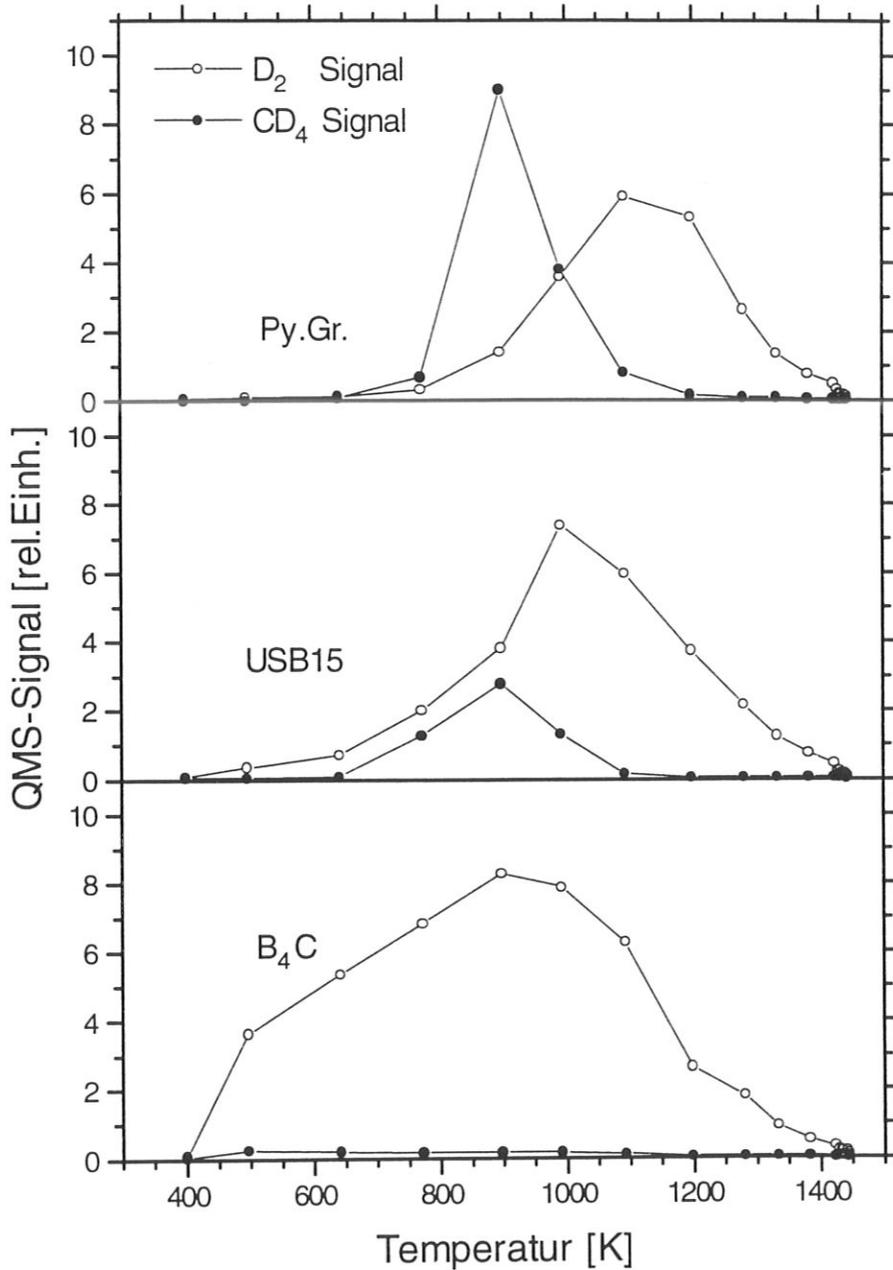


Abb. 4.1.1: Die TDS-Spektren von Pyrolytischem Graphit, USB15 und B<sub>4</sub>C nach Beschuß mit 3keV D<sub>3</sub><sup>+</sup> Ionen bis zur Sättigungsfluenz von  $2.3 \cdot 10^{18} D^+ / cm^2$ .

Die TDS-Spektren der  $D_2$  und  $CD_4$ -Moleküle für HPG99, USB15 und  $B_4C$  zeigt Abb. 4.1.1. Mit steigendem Borgehalt steigt das  $D_2$ -Signal, außerdem verschiebt sich die Peaktemperatur zu niedrigen Temperaturen. Die  $CD_4$ -Peaktemperatur bleibt im Gegensatz dazu für alle Proben etwa konstant, während die desorbierte  $CD_4$ -Menge kleiner wird.

In Abb. 4.1.2 ist der Einfluß der Borkonzentration auf den Anteil der D-Atome, die in Form von  $CD_4$ -Molekülen desorbiert werden, dargestellt. Zwischen 0 und 3% Bor fällt die desorbierte  $CD_4$ -Menge stark ab, während zwischen 10 und 40% kaum eine Änderung zu sehen ist. Für  $B_4C$  ist die  $CD_4$ -Menge sehr klein; zu beachten ist, daß bei dieser Probe die  $CD_4$ -Desorption bereits bei 470 K beginnt.

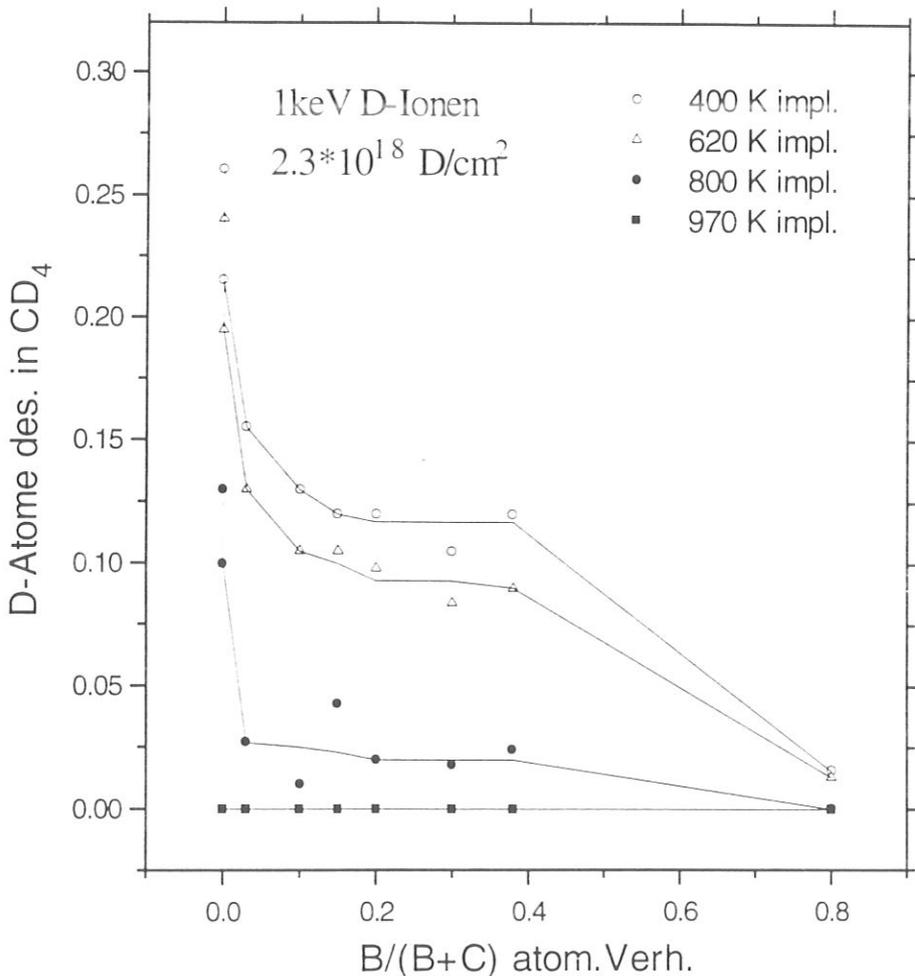


Abb. 4.1.2: Bruchteil der D-Atome, die in Form von  $CD_4$ -Molekülen desorbiert werden, aufgetragen über der Borkonzentration der Probe.

Der starke Abfall des  $\text{CD}_4$ -Signals beim Übergang von 620 K zu 800 K Beschußtemperatur für alle Proben - siehe Abb. 4.1.2 die gefüllten Symbole im Vergleich zu den offenen Symbolen - ist auf den Beginn der  $\text{CD}_4$ -Desorption oberhalb einer Probentemperatur von 400 K schon während des Beschusses zurückzuführen. Die TDS-Spektren für die 970 K-Beschußtemperatur zeigen nur sehr geringe Mengen desorbiertes  $\text{CD}_4$ -Moleküle.

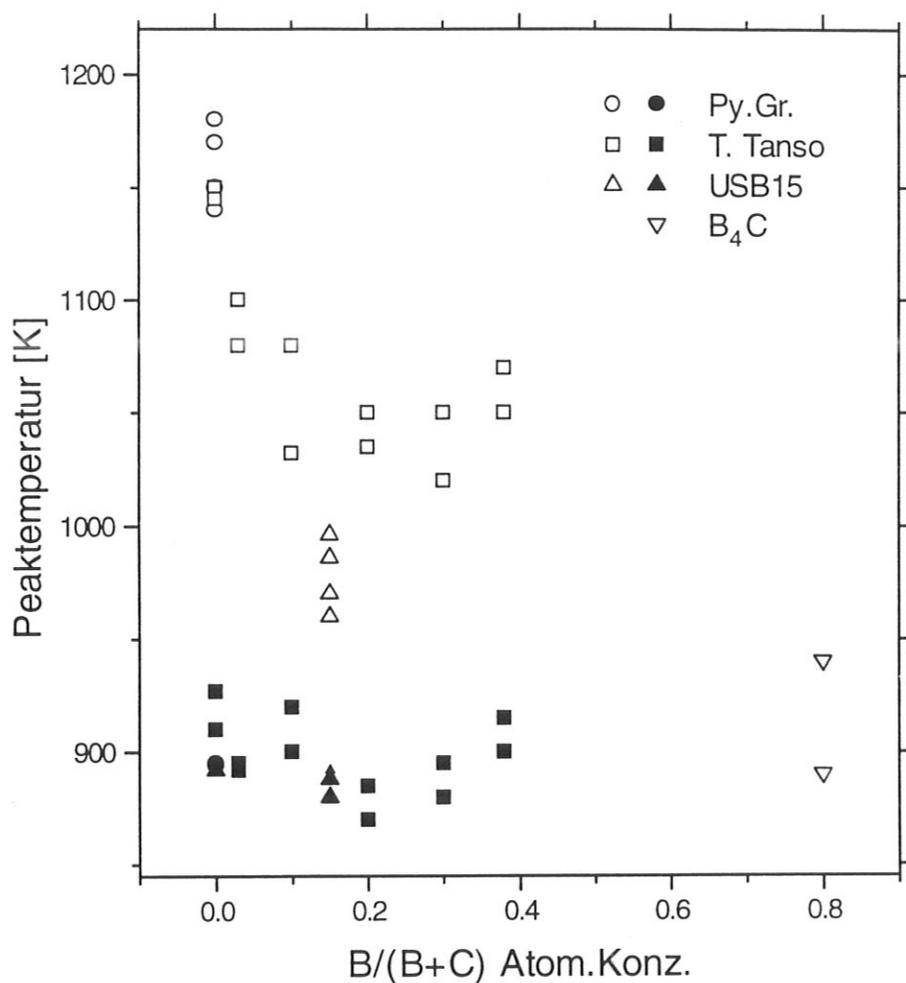


Abb. 4.1.3: Peaktemperatur für die  $\text{D}_2$ - (offene Symbole) und  $\text{CD}_4$ -Desorption (gefüllte Symbole), aufgetragen über dem Borgehalt der Probe. Es sind die Ergebnisse für 1 keV  $\text{D}^+$ -Implantation bei 400 K und einer Fluenz von  $2.3 \cdot 10^{19} \text{ D/cm}^2$  gezeigt.

Die gleiche Tendenz zeigt die  $\text{D}_2$ -Peaktemperatur in Abb. 4.1.3, ebenfalls über der Borkonzentration der Proben aufgetragen. Eine Verschiebung um 100 K beim Übergang von 0 zu 10% Boranteil ist zu sehen. Bis 40% Boranteil bleibt die Peaktem-

peratur konstant. Ausnahme ist hier USB15 mit einer Verschiebung von 200 K, und  $B_4C$ , bei welcher bereits bei 470 K eine im Vergleich zu den anderen Proben verhältnismäßig große  $D_2$ -Desorption zu sehen ist, Abb. 4.1.1.

#### 4.1.2 Diskussion

Das Deuterium desorbiert in einem breiten Peak; für die  $B_4C$ -Probe ist er so breit, daß er sich fast über den gesamten Temperaturbereich des Ausheizens erstreckt. Eine Peakfeinstruktur kann wegen der großen Ausheizgeschwindigkeit nicht beobachtet werden. Jedoch lassen sich Informationen über die Aktivierungsenergie der Desorption - bestimmbar aus der Lage der Peaktemperatur - und über den Einfluß des Bor auf die Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen gewinnen. Sie werden im Folgenden diskutiert.

Nach der Implantation ist der Wasserstoff in Graphit im wesentlichen an Kohlenstoffatomen mit freien Bindungen gebundenen. Beim Erhitzen werden diese Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindungen aufgebrochen, der entstehende freie Wasserstoff (atomar) kann "lokal" zu  $D_2$ -Molekülen rekombinieren und den Festkörper verlassen, oder er wird durch andere ungesättigte Kohlenstoffatome eingefangen. Die atomistischen Einzelschritte wurden mit Transportmodellen beschrieben ([Möl88], [Mor89], [Mor90], [Bri90]). Diese Modelle gehen von einer einzelnen Einfangenergie für den Wasserstoff im Festkörper aus, sowie einer Rekombinationsbarriere für die Bildung von molekularem Wasserstoff aus zwei D-Atomen. Es gelingt recht gut, die experimentellen Ergebnisse der  $D_2$ -Desorption zu reproduzieren. Jedoch wird die chemische Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff außer acht gelassen, d.h. Bildung und Freisetzung von  $CD_4$ -Molekülen berücksichtigen die Modelle nicht. Sie können deshalb die veränderte  $D_2$ - und  $CD_4$ -Desorption für die boriierten Kohlenstoffe im Vergleich zu reinem Graphit nicht erklären. Es müssen die Vorgänge, welche zur Bildung der Methanmoleküle führen, genauer betrachtet werden, um mögliche Einflüsse des Bor auf die thermische Desorption von  $D_2$  und  $CD_4$  aufzeigen zu können.

Während des Ionenbeschusses bilden sich  $CD$ ,  $-CD_2$  und  $-CD_3$  Komplexe, welche Bestandteil eines C-Ringes sein können. Die Anbindung von Wasserstoff erfolgt bevorzugt an Randatomen der C-Ebenen, welche freie Bindungen aufweisen; die Wasserstoff-Anbindung an Kohlenstoff-Oberflächenatomen mit intakter Ringstruktur

ist weniger wahrscheinlich [Dav84]. Die  $-CD_3$  Komplexe sind nur schwach an das Kohlenstoffnetzwerk gebunden und durch Temperaturerhöhung brechen die Bindungen leicht auf. Durch Rekombination des  $CD_3$ -Radikals mit einem freien D-Atom entsteht  $CD_4$ , welches aus dem Festkörper desorbiert. Dieses Modell der Methanerzeugung wird durch Experimente an C:H-Filmen unterschiedlicher Dicke gestützt, welche zeigen, daß der ratenbestimmende Schritt der Methandesorption über die Reaktion  $CH_3+H \rightarrow CH_4$  die Abspaltung von Methylradikalen ist [Sch92]. Eine weitere Stütze des Modells ist die Beobachtung, daß nach Beschuß von Graphit mit thermischen Ionen überwiegend  $CD_3$  desorbiert, während bei energetischen D-Ionen die  $CD_4$ -Desorption dominiert. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen an Filmen einer Dicke von mehreren Atomlagen: auch dort überwiegt die  $CD_4$ -Desorption, denn die Reaktionswahrscheinlichkeit unterhalb der Oberfläche zwischen einem Methylradikal und einem freien Wasserstoffatom ist viel größer als an der Oberfläche, von der  $CD_3$  - wie bei dünnen Filmen oder Beschuß von Graphit mit thermischen Ionen beobachtet - ohne Reaktion desorbiert. Die Anzahl vorhandener  $CD_3$ -Komplexe reguliert demnach die Desorption von Methan aus Graphit. Eine Konsequenz daraus ist, daß die Methandesorption durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden kann.

Bei boriierten Graphiten sinkt die Methandesorption mit zunehmender Borkonzentration, die Menge desorbierter  $D_2$ -Moleküle steigt und die Peaktemperatur der  $D_2$ -Desorption verschiebt sich zu niedrigen Energien. Die Peaktemperatur der Methandesorption ändert sich nicht. Die größten Veränderungen bewirken bereits geringe Borzugaben in reinen Graphit, sowohl bei der Menge desorbierten  $CD_4$  - Abb. 4.1.2 - als auch bei der Verschiebung der Peaktemperatur für die  $D_2$ -Desorption - Abb. 4.1.3. Denkbar sind zwei mögliche Ursachen: Bor erniedrigt die Bindungsenergie zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff; während der Temperaturerhöhung werden die  $CD_x$ -Komplexe dehydriert, und es bilden sich mehr  $D_2$ -Moleküle. Die zweite Möglichkeit ist: Bor erhöht durch einen katalytischen Effekt die Rekombinationsrate von  $2D$  zu  $D_2$  [Hir90]. In beiden Fällen ist weniger freier Wasserstoff vorhanden, welcher mit  $CD_3$  zu  $CD_4$  reagieren kann, die Methanproduktion ist erniedrigt.

Für die erste Möglichkeit spricht folgendes: Das Phasendiagramm für das B-C-System, siehe Kapitel 3.6, zeigt im thermischen Gleichgewicht bei 2600 K einen gelösten Boranteil von 2.3%. Es ist diffus überall vorhanden und besetzt vermutlich Gitterplätze, denn das dreiwertige Bor kann wie die Kohlenstoffatome trigonale  $sp^2$ -Hybridbindungen bilden und so leicht trigonale Gitterplätze innerhalb der Kohlenstoff-Ebenen besetzen. Es ist anzunehmen, daß auch bei Raumtemperatur ein großer Anteil

Bor gelöst an Gitterplätzen bleibt und nicht zu  $B_4C$ -Ausfällungen "kondensiert". Durch die Einlagerung der Boratome in die Ringstruktur werden die  $sp^2$ -Bindungen zwischen den C-Atomen gestört, die Orbitale verdreht und das Gitter verzerrt. Röntgenstrahlen-Beugungsexperimente an bordotierten Graphiten [Hag89] zeigen, daß sich mit zunehmendem Borgehalt der Gitterabstand entlang der a-Achse vergrößert und entlang der c-Achse verkleinert. Aus dem größeren Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen in der C-Ringebene folgt eine Abnahme der Bindungsstärke zwischen den C-Atomen, vermutlich hervorgerufen durch eine Abnahme der  $\pi$ -Elektronendichte, denn das Bor-Atom hat ein Elektron weniger als das C-Atom. Dadurch könnte die Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und Wasserstoff geschwächt und ein angebundenes Wasserstoffatom leichter abgespalten werden; die Bildung von Zwischenstufen zum  $CD_4$ -Molekül wäre behindert.

Gegen die zweite Möglichkeit spricht, daß keine Zunahme der  $CD_3$ -Desorption mit steigendem Borgehalt beobachtet wurde, obwohl dies zu erwarten wäre, falls Bor ausschließlich die Rekombinationsrate von  $2D$  zu  $D_2$  erhöhen und keinen Einfluß auf die Entstehung von  $CD_3$ -Komplexen und die Bindungen zwischen C und H ausüben würde. Ein katalytischer Effekt kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, denn es ist denkbar, daß das  $CD_3$ -Radikal während der Diffusion an die Oberfläche eine Folge von Reaktionen mit C-Atomen durchläuft und dehydriert werden könnte.

Da die Methandesorption den Charakter einer ersten Reaktionsordnung aufweist, läßt sich aus der Lage des Desorptionsmaximum die Aktivierungsenergie mit Formel (3.1) berechnen mit der Annahme, daß der Frequenzfaktor  $\nu_1$  den Wert  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$  besitzt. Es ergibt sich  $E_A = 2.23 \text{ eV}$  in guter Übereinstimmung mit  $E_A = 2.43 \text{ eV}$  an C:H-Filmen [Sch92].

Die Breite des  $D_4$ -Desorptionssignal deutet auf mehrere Aktivierungsenergien hin. Plausibel ist folgende Erklärung: Bevor molekulares Deuterium gebildet wird, durchläuft das thermisch aktivierte atomare Deuterium eine Abfolge von Wiederanbindungen an und Abspaltungen von Kohlenstoffatomen mit freien Bindungen. Für die thermische Desorption von  $D_2$ -Molekülen existiert dann eine Verteilung von Aktivierungsenergien, welche sich um eine mittlere Aktivierungsenergie, entsprechend der Temperatur des Maximum der Desorption, verteilen. Einen weiteren Einfluß auf die Bildung und Freisetzung von  $D_2$ - und  $CD_4$ -Moleküle können strukturelle Effekte wie Porösität, Korngröße und Graphitisierungsgrad haben, wie die Verschiebung der Peaktemperatur um 200 K für USB15 im Gegensatz zu den Proben der GB-Serie zeigt.

## 4.2 Oberflächenzusammensetzung

Die TDS-Experimente liefern eine mögliche Erklärung für die Verringerung der chemischen Erosion borierter Graphite. Es können jedoch auch Einflüsse der Oberflächen-Veränderung eine Rolle spielen. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurden AES-Messungen durchgeführt. Im Brennpunkt standen folgende Fragen: Wird durch den Wasserstoffbeschuss die Oberfläche an Kohlenstoff ausgedünnt, wodurch sich dort keine  $CD_4$ -Moleküle bilden können und die Borkonzentration zum limitierenden Faktor der  $CD_4$ -Freisetzung wird? Existiert im Bereich der Eindringtiefe der Ionen eine höhere Borkonzentration, hervorgerufen durch Kohlenwasserstoffbildung und -freisetzung via Diffusion der Moleküle entlang innerer Poren oder Grenzflächen aus dem Festkörper heraus?

### 4.2.1 Ergebnisse

Die Experimente werden an USB15 durchgeführt. Der schematische Aufbau dieses borierten Kohlenstoffs ist in Kapitel 3.6 gezeigt. Die Auger-Messungen erfolgen in Intervallen, während derer der Ionenstrahl ausgeschaltet ist. Die Ausblendung des Strahls ist notwendig, damit das Signal-Rauschenverhältnis der Augersignale minimal bleibt, wie in Kapitel 3.4.2 bereits ausgeführt; quantitativ berechnet wird die Borkonzentration durch das einfache Auger-Peakverhältnis von Bor zu der Summe von Bor und Kohlenstoff. Die Normierung der Augersignale erfolgt auf die Spektren der reinen Elemente, siehe auch Kapitel 3.2. Abb. 4.2.1 zeigt diese Spektren, die für die Eichung der Augerintensitäten von Bor und Kohlenstoff verwendet wurden, zusammen mit dem Spektrum für reines Borkarbid  $B_4C$ .

Jedes Experiment unterscheidet sich nur in der verwendeten Projektil-Energie und wird ansonsten auf die gleiche Weise durchgeführt: Zuerst wird die Probe bei Raumtemperatur bis zu einer Fluenz größer als  $6 \cdot 10^{18}$  D/cm<sup>2</sup> beschossen, währenddessen in regelmäßigen Zeitintervallen, entsprechend einer zerstäubten Oberflächenschicht von etwa 0.6 nm, der Kohlenstoff- und Borpeak aufgenommen wird. Danach wird die Proben temperatur erhöht, weiter zerstäubt und das Bor- und Kohlenstoffsignal wie zuvor in regelmäßigen Zeitintervallen aufgenommen. Abb. 4.2.2 zeigt die Ergebnisse für den Übergang von Raumtemperatur auf 1000 K. Es ist die Borkonzentration von USB15 während des Beschusses mit D-Ionen der Energie 0.5, 1 bzw. 2 keV über der erodierten Tiefe aufgetragen. Die Berechnung der Tiefe erfolgt mit

Hilfe der Zerstäubungsausbeuten (aus [Eck93]) und der Fluenz. Effekte der veränderten Oberflächenkonzentration auf die Zerstäubungsausbeute bzw. die berechnete Tiefe werden als gering angenommen und nicht berücksichtigt.

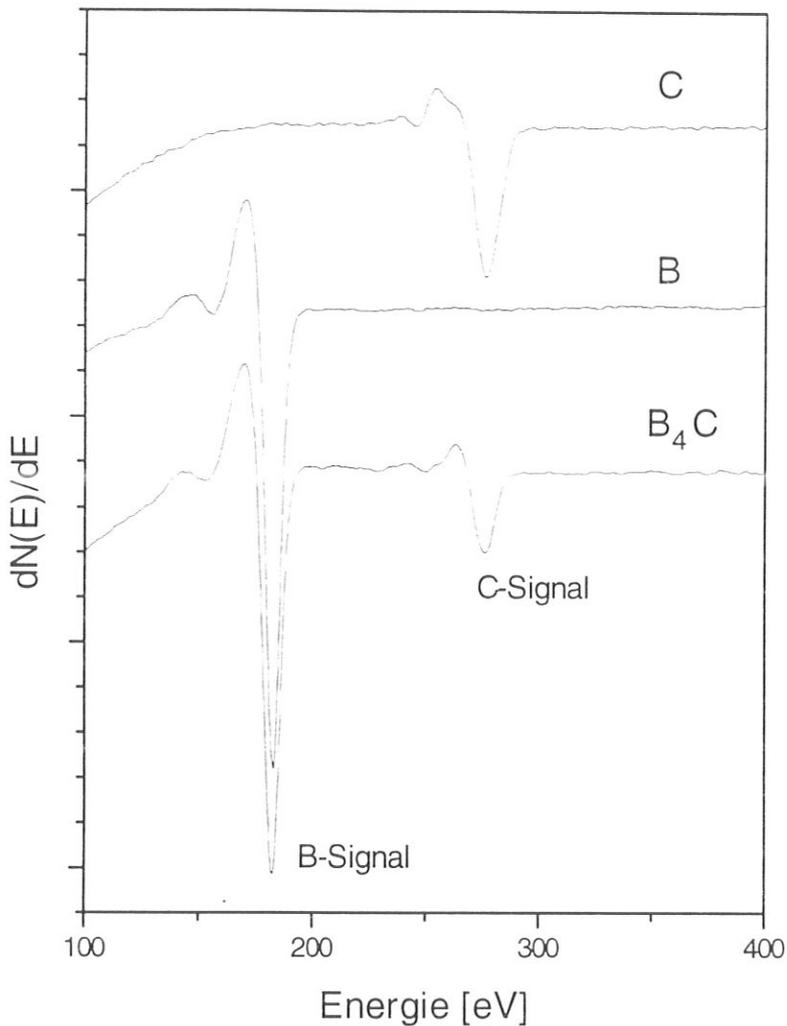


Abb. 4.2.1: Spektren von reinem Graphit, Bor und  $B_4C$ . Die Peaklängen von Bor und Graphit werden zur Normierung der Bor- und Kohlenstoffsignale von USB15 verwendet.

Für alle drei Projektil-Energien zeigt die Änderung der Bor-Konzentration nach Erhöhung der Temperatur und weiterem Beschuß einen ähnlichen Verlauf: Zuerst erscheint eine borreiche Schicht, dann der Abfall zu einem Minimum und schließlich ein erneuter Anstieg zur neuen Gleichgewichtskonzentration.

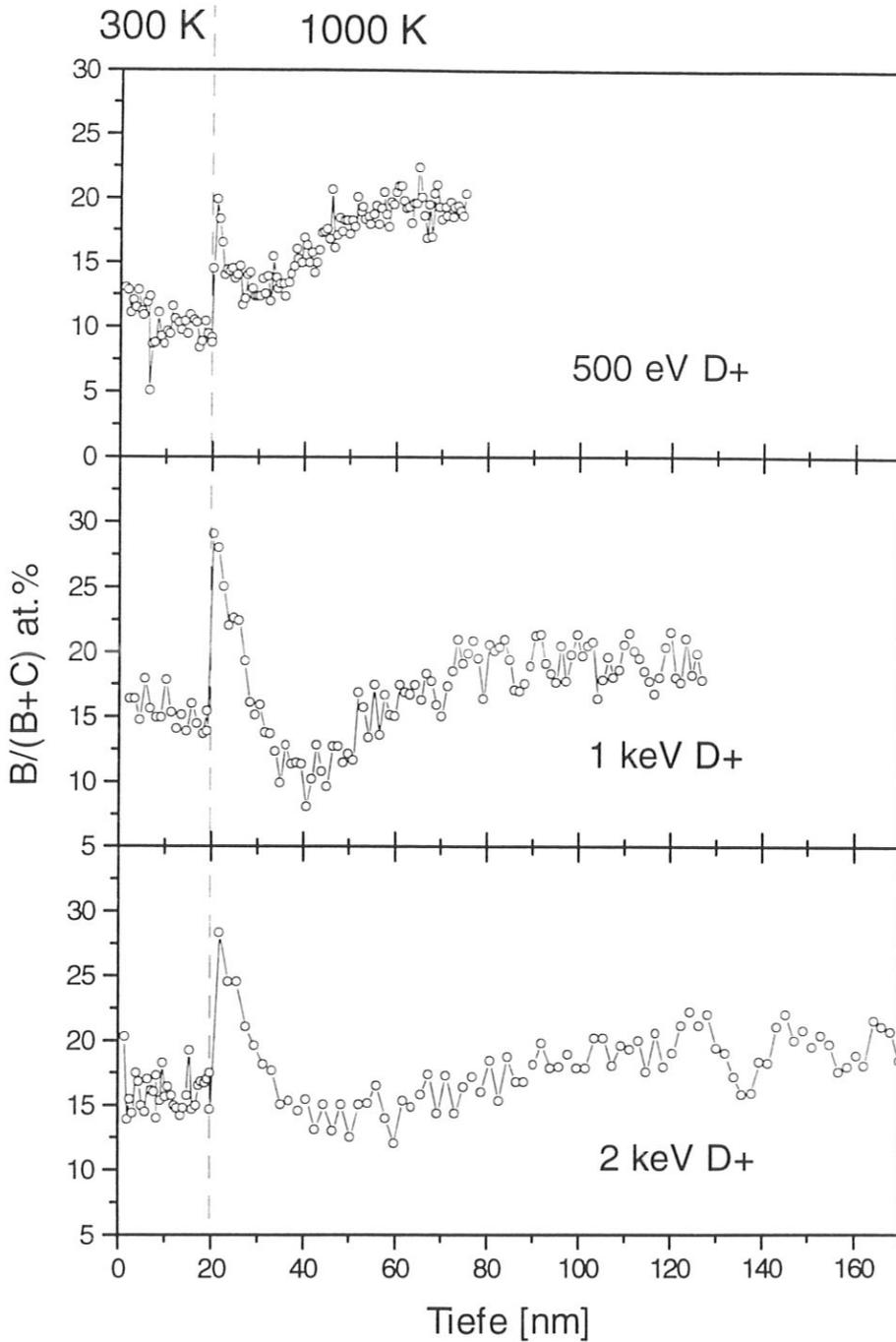


Abb. 4.2.2: Beschuß von USB15 mit Deuterium unterschiedlicher Energie. Beim Wechsel der Proben­temperatur von 300 K auf 1000 K erscheint zuerst eine borreiche Zone gefolgt von einem Minimum und dann das Einstellen des Gleichgewichtszustandes. Das Minimum liegt im Bereich der Eindringtiefe der D-Ionen während des Raumtemperatur-Beschusses.

Dieser Konzentrationsverlauf ist weitgehend unabhängig von der einfallenden Ionenart. Ein Versuch mit Helium- anstatt der Deuteriumionen ergibt einen analogen Verlauf, Abb. 4.2.3: Nach dem Beschuß bei 300 K mit Heliumionen wird die Temperatur auf 1000 K erhöht und weiter mit Heliumionen zerstäubt. Es erscheint das Maximum der Borkonzentration, gefolgt vom Minimum und dem anschließenden Gleichgewichtszustand. Aufgrund der größeren Oberflächen-Rauhigkeit ist das Auger-Signal jedoch stärker verrauscht und die Streuung des Borsignals größer.

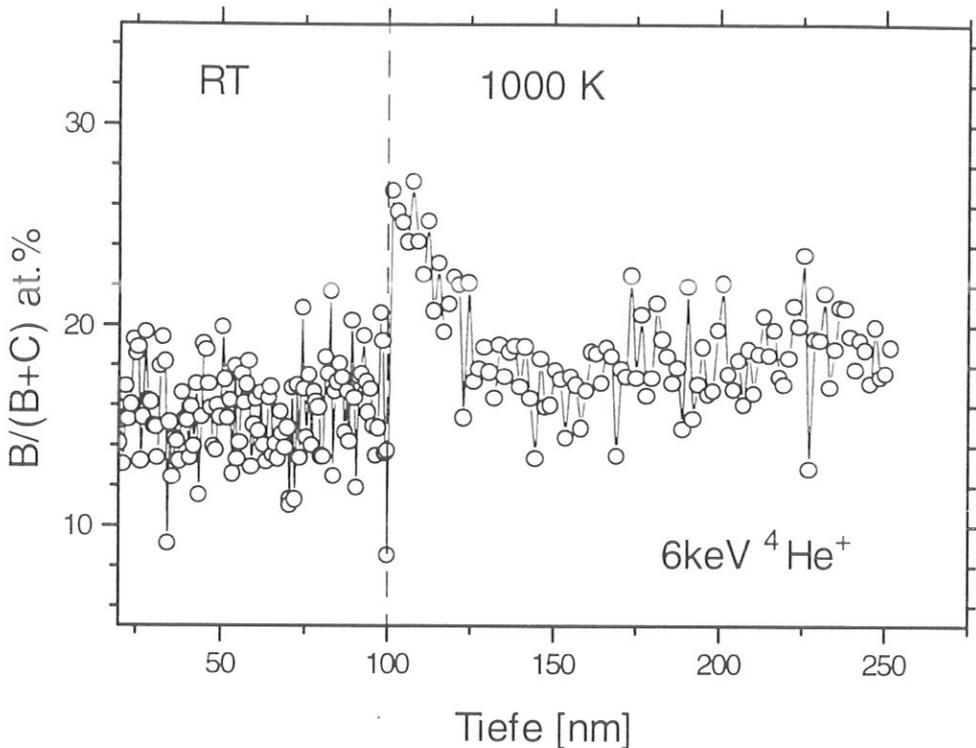


Abb. 4.2.3: Das gleiche Experiment wie in Abb. 4.2.2 gezeigt, jedoch mit Helium- anstatt Deuteriumionen. Das Rauschen ist während des Heliumbeschusses vermutlich wegen der größeren Oberflächenrauigkeit größer.

Die Verwendung von Heliumionen bei Raumtemperatur und Deuteriumionen bei 1000 K ändert nichts am Verlauf der Borkonzentration; genauso, wenn zuerst mit Deuterium und dann bei 1000 K mit Heliumionen zerstäubt wird, Abb. 4.2.4 und 4.2.5.

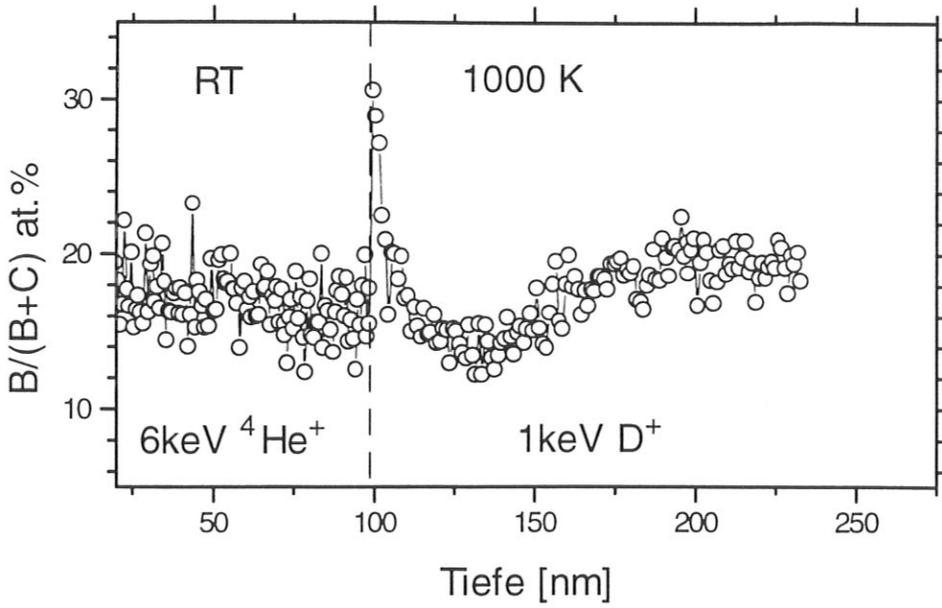


Abb. 4.2.4: Zerstäubung zuerst mit Heliumionen bei Raumtemperatur und dann bei 1000 K mit Deuterium.

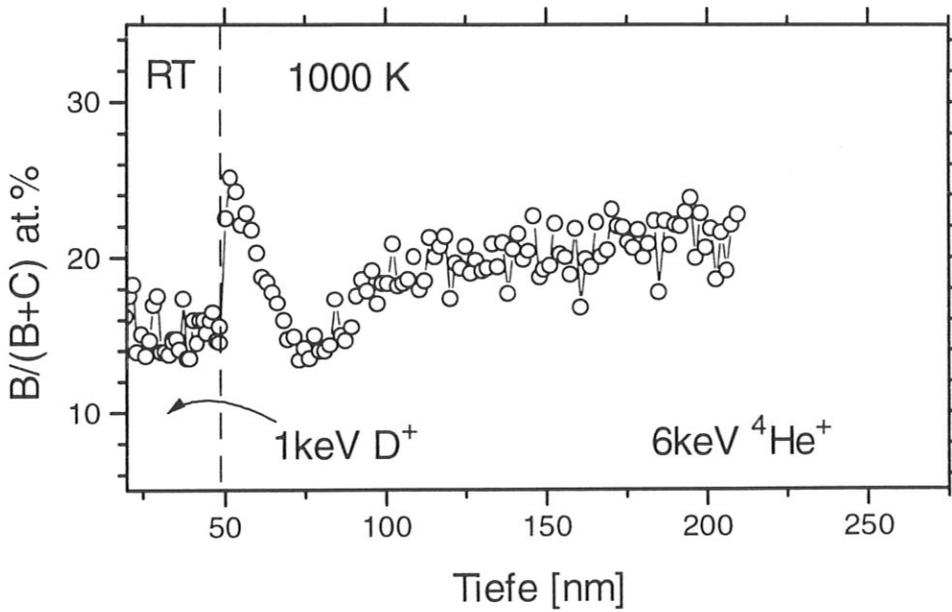


Abb. 4.2.5: Zuerst Beschuß bei Raumtemperatur mit Deuteriumionen und darauf bei 1000 K mit Heliumionen ändert nichts am qualitativen Verlauf der Borkonzentration.

Ist die Temperaturerhöhung der alleinige Auslöser für die Ausbildung der borreichen Schicht? Diese Möglichkeit wurde folgendermaßen untersucht: Die Probe wurde abermals bei Raumtemperatur mit Deuterium beschossen, danach für 15 Minuten bei 1000 K geheizt, ohne jedoch weiterzuschießen. Nach dem Heizen wurde ein Tiefenprofil bei Raumtemperatur mit Heliumionen angefertigt. Abb. 4.2.6 zeigt das Ergebnis: Es ist kein Maximum und Minimum zu erkennen.

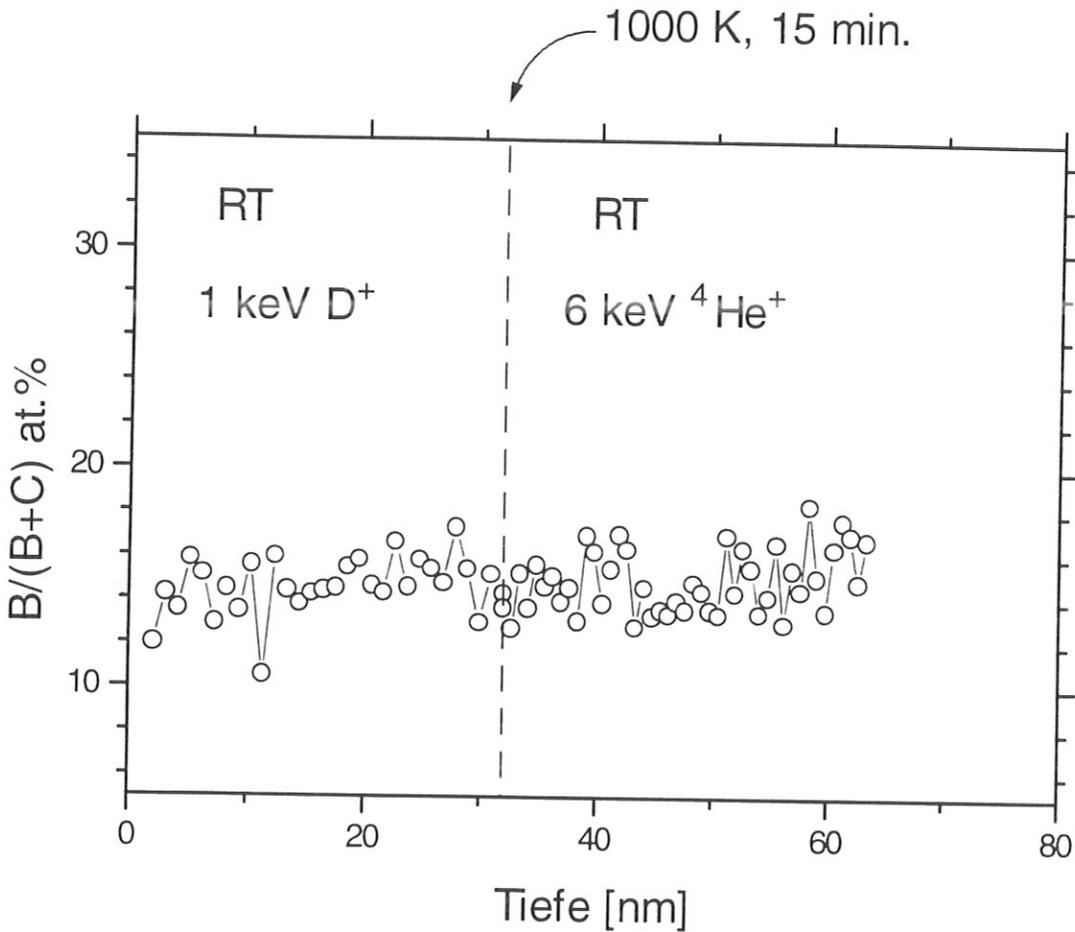


Abb. 4.2.6: Durch alleiniges Tempern kann die Borkonzentration nicht sichtbar geändert werden: Nach Raumtemperaturbeschuß, Heizen der Probe bei 1000 K für 15 Minuten und anschließendem Zerstäuben bei Raumtemperatur mit Heliumionen - dies entspricht einem Tiefenprofil mittels Sputtertechnik - zeigt sich keine Veränderung in der Borkonzentration.

Die Abhängigkeit der Bor-Gleichgewichtskonzentration von der Proben temperatur bei großen Beschußfluenzen ist aufgetragen über der Ionenenergie in Abb. 4.2.7. Der Borgehalt steigt leicht mit größer werdender Energie, und je höher die

Probentemperatur, desto größer die Bor-Oberflächenkonzentration. Zwischen 570 K und 870 K Beschußtemperatur ist eine relativ große Zunahme des Bor an der Oberfläche zu erkennen.

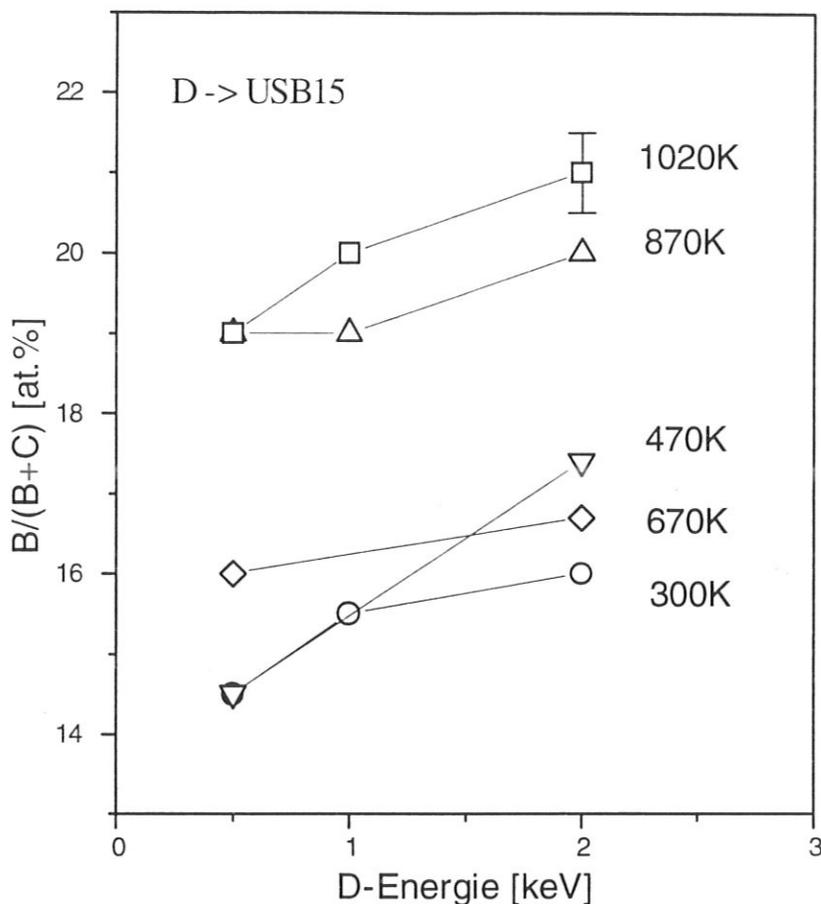


Abb. 4.2.7: Die Bor-Gleichgewichtskonzentration aufgetragen über der Ionenenergie. Parameter ist die Probentemperatur während des Beschusses.

#### 4.2.2 Diskussion

Abb. 4.2.2 enthält Informationen über Oberflächen-Veränderungen, dynamische Effekte beim Übergang von Raumtemperatur zu 1000 K und - durch Analyse der Feinstruktur der Auger-Spektren - auch über den Bindungszustand des Kohlenstoffs. Die ersten beiden werden im Folgenden diskutiert, und der Analyse der Auger-Feinstruktur ist anschließend ein eigenes Kapitel gewidmet.

Durch den Ionenbeschuß werden Frenkelpaare erzeugt und es entsteht eine Ansammlung kleiner Kohlenstoff- und Borkarbidkristallite in einem Netzwerk von amorphem Graphit; die Amorphisierung durch Ionenbeschuß ist aus Raman-Spektroskopie an Graphiten gut bekannt [Tie70], [Ash88], [Sie91], [Gan92], sie setzt schon bei geringen Fluenzen ein. Die Situation im Festkörper wird durch die Einlagerung von Wasserstoff und Einflüsse der chemischen Bindungen zwischen Wasserstoff und den C-Atomen zusätzlich kompliziert, z.B. sind die Bindungen im Kohlenstoffring sp<sup>2</sup>-Bindungen, während Bindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff vom sp<sup>3</sup>-Typ sind.

Ionenenergie (keV D <sup>+</sup> )	0.5	1	2
Reichweite; Standard- abweichung [nm]	11.7; 5	22; 10	44; 18
Lage des Minimum [nm]	10	22	32
Diffusionskoeffizient [10 <sup>-14</sup> cm <sup>2</sup> /sec]	0.36	0.72	1.33

*Tab. 4.2.1: Reichweite von D<sup>+</sup>-Ionen unterschiedlicher Energie in Graphit bei Raumtemperatur. Die Lage des Minimum ist aus Abb. 4.2.2 entnommen, die Reichweiten sind aus Simulationsrechnung mit dem Programm TRIDYN33 berechnet. Die Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung (4.3) berechnet.*

Bei Raumtemperatur-Beschuß finden noch keine Diffusionsvorgänge statt, die Temperatur ist zu niedrig, die Borverteilung im Festkörper ändert sich nicht. Sie ändert sich auch dann nicht, wenn nach Raumtemperaturbeschuß die Probe für 15 Minuten bei 1000 K getempert und anschließend wieder bei Raumtemperatur zerstäubt wird; es ist kein Maximum und Minimum im Konzentrationsverlauf zu sehen. Anders jedoch, wenn die Probe nach dem Temperaturwechsel weiter beschossen wird, Abb. 4.2.2. Es kommt zur strahlungserhöhten Diffusion der Boratome aus der gesamten Schicht heraus, welche bei Raumtemperaturbeschuß amorphisiert wurde, und zur Segregation an die Oberfläche. Die Dicke der veränderten Schicht des Festkörpers entspricht der Eindringtiefe der Ionen: Die Eindringtiefe wurde mit dem

Programm TRIDYN33, siehe Kap.2.2.1, berechnet und sie stimmt gut mit der Lage des Minimum der Borkonzentration in Abb. 4.2.2 überein, siehe Tab. 4.2.1.

Aus dem Tiefenprofilverlauf kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Streng genommen zeigen die Ergebnisse in Abb. 4.2.2 zwar keine reinen Tiefenprofile, denn die D-Ionen können mit den Festkörperatomen chemisch wechselwirken. Außerdem ist die Oberflächenkonzentration im Gleichgewichtszustand anders als die Festkörperkonzentration. Dennoch wird das Modell von Ho zur Berechnung des Bordiffusionskoeffizienten angewandt. Bevor dies getan wird, soll diskutiert werden, inwieweit die beobachteten Veränderungen der Borkonzentration als Tiefenprofile aufgefaßt werden können.

Während des Raumtemperaturbeschusses werden, wie bereits dargelegt, Bindungen aufgebrochen und zahlreiche Boratome delokalisiert, die Probe wird im Bereich der Ionen-Eindringtiefe amorphisiert. Dieser Zustand ist recht stabil, solange die Temperatur klein bleibt, es findet kein Materietransport über makroskopische Entfernungen im Festkörper statt. Durch Erhöhung der Temperatur und weiteren Beschuß werden die Boratome jedoch mobil und diffundieren zur Oberfläche. Die Menge der diffundierenden Boratome ist abhängig von der bei Raumtemperatur erzeugten Defektkonzentration. Je höher diese Konzentration, desto mehr delokalisierte und desto mehr diffundierende Atome. Diese Diffusion ist vergleichsweise rasch, wie an dem sehr schnellen Anstieg der Bor-Konzentration nach Temperaturerhöhung und D-Beschuß zu sehen ist. Nachdem die delokalisierten Atome an die Oberfläche diffundiert sind, bleibt eine Konzentrationsverteilung unterhalb der Oberfläche zurück. Diese wird durch weitere Zerstäubung freigelegt. Eine Veränderung des Konzentrationverlaufes durch chemische Wechselwirkung zwischen den einfallenden D-Ionen und den Festkörperatomen ist gering, denn oberhalb von 800 K entspricht die Zerstäubung von Graphiten durch Wasserstoffionen weitgehend der Physikalischen Zerstäubung. Unterstützt wird diese Annahme durch Tiefenprofile, angefertigt bei hoher Temperatur mit Helium anstatt Deuteriumionen, welche einen gleichen Verlauf ergeben.

Es stellt sich als nächste Frage, inwieweit die Konzentration der Strahlenschäden, der Punktdefekte, für die Dauer der Messung als konstant anzusehen sind. Dies ist deshalb wichtig, weil eine durch Strahlung erhöhte Diffusion rückführbar ist auf eben diese Punktdefekte. Wenn die Konzentration der Defekte nicht ihren Sättigungswert erreicht hat und durch Ausheilen sinkt, wenn diese Konzentration also während der Diffusion der Boratome nicht konstant bleibt, so ändert sich auch der

Diffusionskoeffizient, der von diesen Punktdefekten beeinflusst wird. Dem entgegen steht, daß die Boratome schnell aus der amorphisierten Zone herausdiffundieren. Innerhalb der  $B_4C$ -Präzipitate sind die Diffusionskoeffizienten der Boratome zu klein, um eine weitere zeitabhängige Veränderung der Borkonzentration zu bewirken. Die entstandene Borverteilung bleibt deshalb für die Dauer der Messung des Tiefenprofils stabil und ihre Ausformung wird durch die Oberflächenzerstäubung nach und nach freigelegt. Mit der Zerstäubung der Oberfläche verlagert sich die Reichweite der Ionen tiefer in den Festkörper und erzeugt dort aufgebrochene Bindungen und delokalisierte Gitteratome. Wegen der hohen Temperatur ist die Sättigungskonzentration der Schäden und die maximale Wasserstoff-Konzentration im Festkörper wesentlich kleiner als bei Raumtemperatur. Es kommt zu keiner weiteren Bordiffusion und Segregation.

Nachdem der Festkörper über die Eindringtiefe der Ionen erodiert ist, stellt sich eine neue Gleichgewichtskonzentration an der Oberfläche ein, die den veränderten Komponenten-Zerstäubungsausbeuten bei der erhöhten Temperatur entspricht.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen zeigt Abb. 4.2.2 "eingefrorene" Tiefenprofile bei hoher Temperatur. Auf diese Profile wird das Modell von Ho für die Diffusion der Boratome angewandt. Es läßt sich der Diffusionskoeffizient aus der Veränderung der Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit von der erodierten Tiefe mit folgender aus Gleichung (2.16) abgeleiteter Beziehung berechnen:

$$\ln(c(0) - c(\infty)) = \ln(A) - \frac{x}{\delta} \quad (4.3)$$

mit  $\delta = D/JV$ , siehe Gleichung (2.17) in Kapitel 2.3.2. Für  $c(\infty)$  wird die Gleichgewichtskonzentration (20% Bor) und nicht die Festkörperkonzentration eingesetzt. Die erhöhte Oberflächenkonzentration im Gleichgewichtszustand kommt durch chemisch erhöhte physikalische Zerstäubung der Kohlenstoffatome zustande und erhöht deshalb die Borkonzentration über der gesamten Tiefe, nicht nur im Gleichgewicht. Da im Logarithmus der Gleichung 4.3 nur Differenzen vorkommen, ist nicht die absolute Größe der Oberflächenkonzentration ausschlaggebend, sondern nur die relative Differenz. Eventuelle Fehler durch Segregation von Boratomen bei hoher Temperatur an die Oberfläche werden als klein angenommen, denn ein Raumtemperatur-Tiefenprofil mit Heliumionen nach Zerstäubung bei hoher Temperatur zeigt eine monotone Abnahme der Borkonzentration auf etwa 15%, ohne Borminimum.

Der Wert für  $\delta$  läßt sich aus den Meßwerten entnehmen, wenn der gemessene Konzentrationsverlauf mit der Gleichgewichtskonzentration subtrahiert und dann logarithmisch aufgetragen wird. Die Steigung der erhaltenen Gerade ist umgekehrt proportional zur Diffusionskonstanten. Ein Beispiel ist in Abb. 4.2.4 für 500 eV  $D^+$  - Beschuß dargestellt.

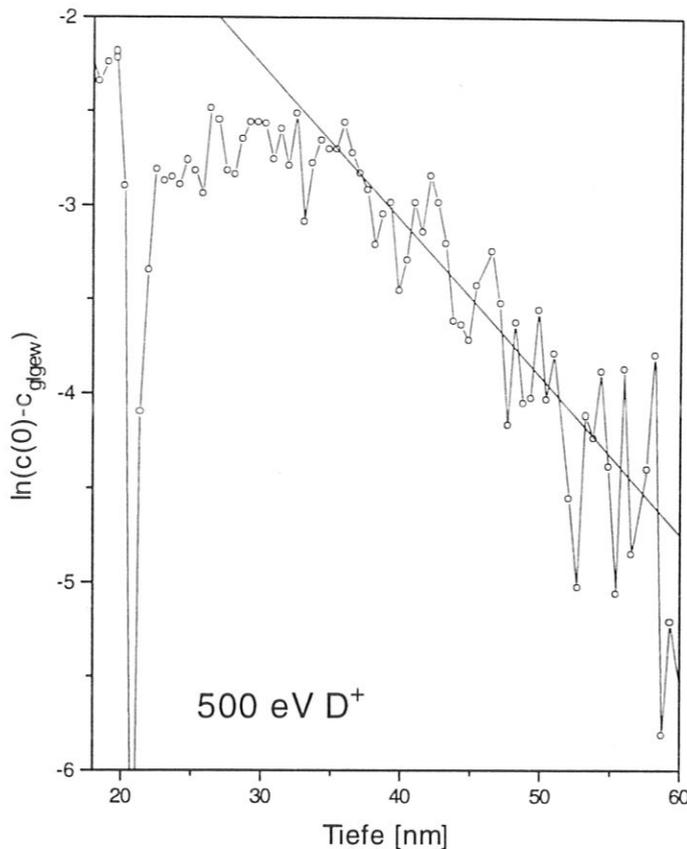


Abb. 4.2.8: Beispiel für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten. In diesem Bild sind die Meßergebnisse für 500 eV  $D^+$  Ionen aus Bild 4.2.2 logarithmisch dargestellt, nach Subtraktion der Gleichgewichtskonzentration. Die ausgezogene Linie ist eine lineare Regression der Punkte zwischen 35 nm und 50 nm.

In Tabelle 4.2.1 sind die berechneten Diffusionskoeffizienten  $D$  aufgelistet. Sie sind im Vergleich zu sonst üblichen Diffusionskoeffizienten in Festkörpern, wie z.B. in einer Kupfer-Nickel-Legierung von  $10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$  [Bab76] sehr groß. Diffusionskoeffizienten dieser Größenordnung sind eher typisch für strahlungsinduzierte Diffusion. Im Vergleich zu Diffusionskoeffizienten zwischen  $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  [Vie92] und  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  [Sch93] für Bor in Graphit im Temperaturbereich der Strahlungsinduzierten Sublimation (2270 K respektive 2000 K) sind sie jedoch klein.

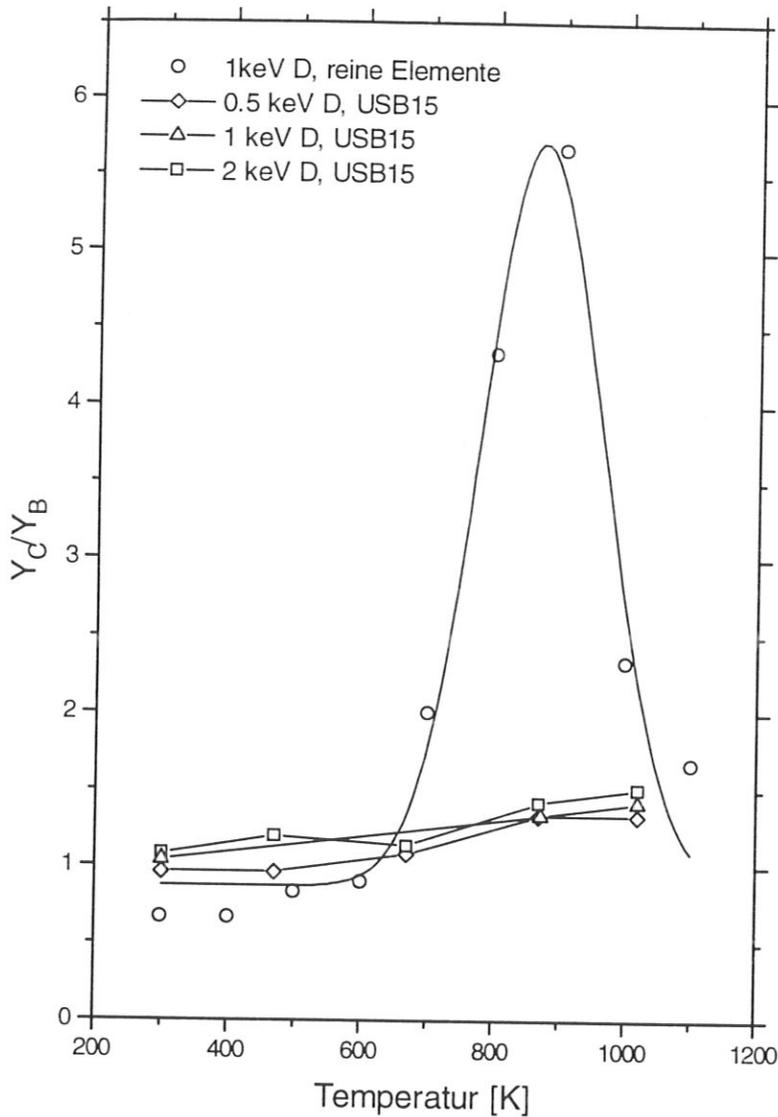


Abb. 4.2.9: Abhängigkeit des Verhältnisses der Komponenten-Zerstäubungsausbeuten für Kohlenstoff und Bor von der Probestemperatur. Es sind die Werte für die reinen Elemente sowie für USB15 aufgetragen. Der große Wert bei 900 K für die reinen Elemente ist auf die chemische Zerstäubung des Kohlenstoffs zurückzuführen. Für USB15 wird der Kohlenstoff anders zerstäubt, das Verhältnis ist niedriger.

Welche Mechanismen wirken bei der Zerstäubung von USB15? In Abb. 4.2.9 sind die Unterschiede in den Zerstäubungsausbeuten im Vergleich zu denen der reinen Elemente besonders deutlich zu sehen. Gezeigt ist das Zerstäubungsverhältnis  $Y_C/Y_B$  über der Probestemperatur aufgetragen. Für die Elementtargets ist das Verhältnis bei

900 K aufgrund der chemischen Erosion von Kohlenstoff fast 6 mal so groß wie für USB15. Falls die Bestandteile von USB15 nur durch Impulsübertragung zerstäubt werden, so läßt sich im linearen Kaskadenbereich die Formel (2.12) zur Berechnung der Komponentenerstäubung einsetzen. Für 1 keV  $D^+$  -Beschluß ergibt sich von Raumtemperatur bis 1070 K  $Y_C/Y_B = 0.89 \pm 0.01$ . Dieser Wert ist nur etwa um den Faktor 1.25 kleiner als der aus der mit Formel (2.9) bestimmter Wert. Daraus folgt, daß Kohlenstoffatome in USB15 mit Deuteriumionen keine flüchtigen Kohlenwasserstoffe bilden, sondern die Zerstäubung durch Impulsübertrag der einfallenden Ionen auf die Targetatome bestimmt wird. Andererseits liegt hier keine reine physikalische Zerstäubung vor, wie Abb. 4.2.7 verdeutlicht: Mit größer werdender Ionenenergie nimmt die Borkonzentration an der Oberfläche leicht zu, und beim Übergang von 670 K auf 870 K Probertemperatur steigt die Borkonzentration an. In diesem Temperaturbereich liegt die Peaktemperatur der chemischen Zerstäubung von Kohlenstoff. Ihre Folgen sind auch für USB15 in Form einer schwachen C-Ausdünnung zu sehen. Es liegt eine chemisch erhöhte physikalische Zerstäubung der Kohlenstoffatome vor: Die einfallenden Ionen wechselwirken mit den Kohlenstoffatome, ohne daß sich jedoch stabile, flüchtige chemische Verbindungen bilden. Es wird lediglich die Bindungsenergie der Kohlenstoffatome an der Oberfläche geringfügig erniedrigt und dadurch die Zerstäubung der C-Atome erhöht.

### 4.3 Kohlenstoffbindungszustände

Außer der Intensität der Auger-Signale, aus denen die Konzentrationsänderungen berechnet werden, enthält die Feinstruktur des Augersignals Informationen über die chemische Umgebung der Atome. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, läßt sich diese Information mit Hilfe der CFA numerisch analysieren. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Analyse gezeigt und Schlußfolgerungen auf den chemischen Bindungszustand der Kohlenstoffatome gezogen.

#### 4.3.1 Ergebnisse

An boriierten Kohlenstoffen ist der Karbidisierungsgrad aus der Feinstruktur des Kohlenstoff-Signals gut erkennbar. Abb. 4.3.1 zeigt das Augersignal des Kohlenstoffs in Graphit, USB15 und  $B_4C$ . Mit zunehmender Karbidisierung verändert sich die

Peakform im Energiebereich zwischen 250 eV und 270 eV. Dieser Umstand wird für die CFA ausgenutzt.

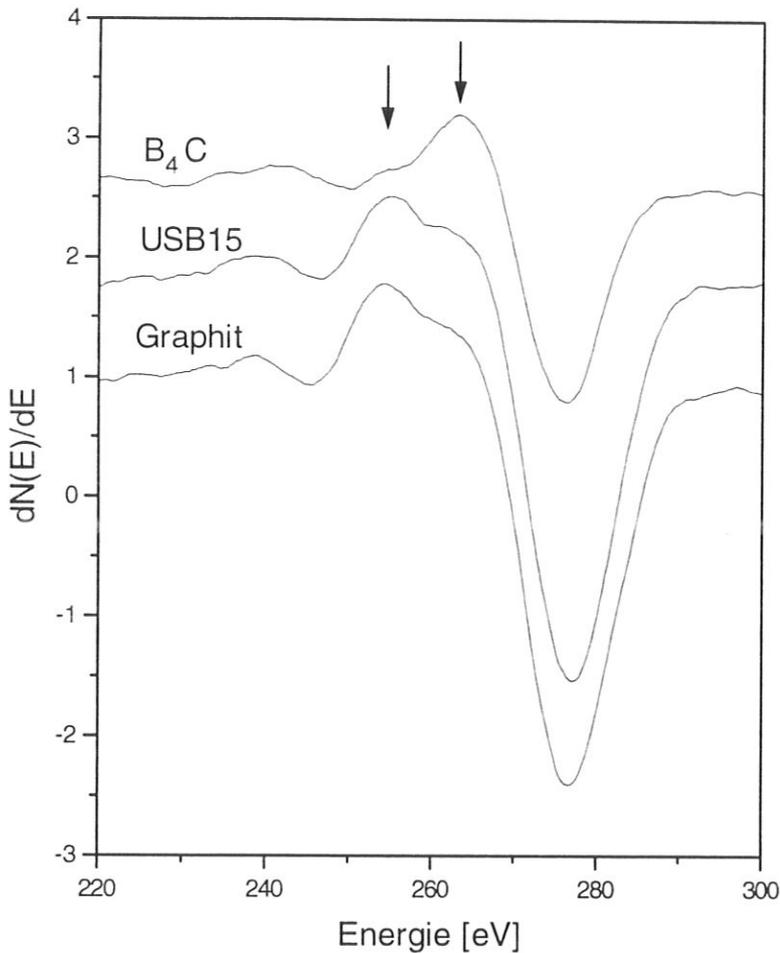


Abb. 4.3.1: Die Augerspektren des Kohlenstoffpeaks von Graphit, USB15 und  $B_4C$  sind zum Vergleich übereinander dargestellt. Die Unterschiede im Energiebereich zwischen 250 eV und 270 eV zeigen den chemischen Zustand des Kohlenstoffs bzw. den Karbidisierungsgrad, markiert durch die Pfeile.

Im Gegensatz zur Analyse des Kohlenstoff-Signals ist eine Analyse des Borsignals mit Hilfe der CFA nicht möglich. Der Peak ist wegen des geringen Borgehaltes der Probe klein, wodurch das Signal-Rauschen-Verhältnis schlecht ist und keine Änderung der Feinstruktur des Peaks mit dem verwendeten Gegenfeld-Spektrometer aufgelöst werden kann.

Als physikalisch relevante Basisvektoren für die Untersuchung der Feinstruktur der B-C-Augerspektren mit Hilfe der CFA kommen die Kohlenstoff-Signale von  $B_4C$  sowie Graphit in Betracht. Damit wird stillschweigend angenommen, daß sich Kohlenstoff an der Oberfläche nur entweder in reiner graphitischer Form oder in  $B_4C$ -Kristallen befindet. Das braucht nicht der Fall zu sein, da boriierte Kohlenstoffe aus einem Phasengemisch bestehen mit unterschiedlichem B:C-Verhältnis, siehe Kapitel 3.3.

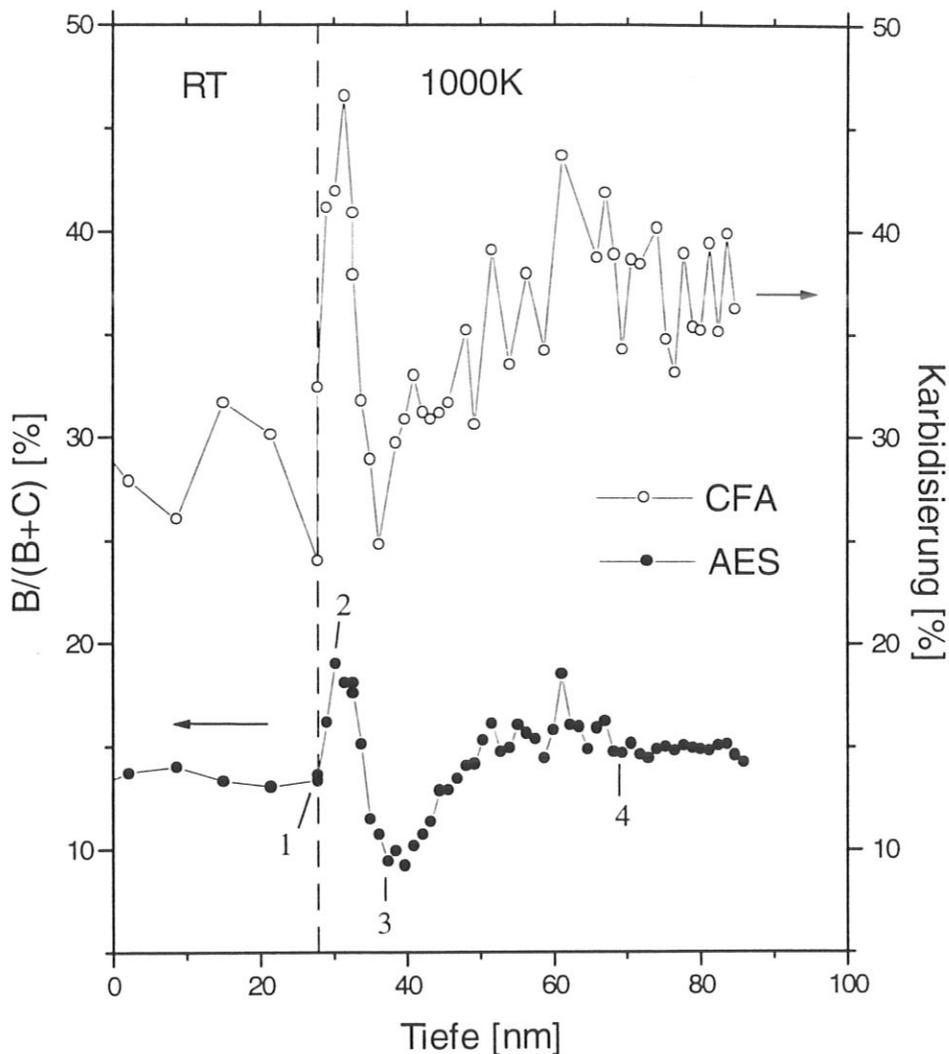


Abb. 4.3.2: Aus den Auger-Signalen berechnete Borkonzentration an der Oberfläche (gefüllte Kreise) und aus der Signalform berechneter Grad der Karbidsierung (offene Kreise) über den Meßintervallen aufgetragen. 100% Karbidsierung entspräche reinem  $B_4C$ .

Da die genaue chemische Zusammensetzung dieser Phasen nicht bekannt ist, verwenden wir nur die Auger-Spektren für Graphit und  $B_4C$  für die CFA. Außerdem sollten nach Wasserstoffbeschuß der Probe auch Signaländerungen durch die Bildung von Kohlenwasserstoffen bzw. den Einfluß des Wasserstoffs, der sich an den Enden der aufgebrochenen C-Ringe bindet, berücksichtigt werden. Die Signal-Auflösung des Wasserstoffeinflusses ist mit dem Gegenfeldspektrometer unzureichend, es zeigt sich nur eine Verbreiterung des C-Signals bei 280 eV nach Wasserstoffimplantation. Wir beschränken die CFA deshalb nur auf das Kohlenstoff-Signal im Energiebereich von 250 eV bis 270 eV.

Der Beschuß von USB15 durch 1keV  $D^+$ -Ionen wird an einem vom Festkörperblock gesägten Target zur Messung der Spaltenvektoren der Datenmatrix M für die CFA wiederholt; die Oberfläche wird nicht poliert. Die Spektren werden mit einem  $20\mu A$  großen Primärelektronenstrom aufgenommen und die Borkonzentration durch das Verhältnis der Signalintensitäten, normiert auf die Eichspektren, berechnet. In Abb. 4.3.2 ist die berechnete Borkonzentration (gefüllte Kreise) dargestellt.

An den Kohlenstoffpeaks dieser Meßpunkte wird die CFA durchgeführt, wie in Kapitel 3.3 beschrieben. Nach Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren zeigt eine Targetfaktor-Analyse des Kohlenstoffpeaks von  $B_4C$  und Graphit, daß diese mögliche Basisvektoren sein können. Mit diesen Vektoren werden die Linearfaktoren berechnet. Der Linearfaktor für  $B_4C$  ist ebenfalls in Abb. 4.3.2 in % Karbidisierung (offene Kreise) aufgetragen. Dieser Faktor drückt den Karbidisierungsgrad des Kohlenstoffs in USB15 aus: Je höher sein Wert, desto stärker der Einfluß des Bor auf den chemischen Zustand des Kohlenstoffs. Der Vergleich der Borkonzentration mit dem Karbidisierungsgrad der Kohlenstoffatome in Abb. 4.3.2 zeigt, daß weit mehr Kohlenstoffatome karbidisiert sind, als dem stöchiometrischen Verhältnis von  $B_4C$  entspräche.

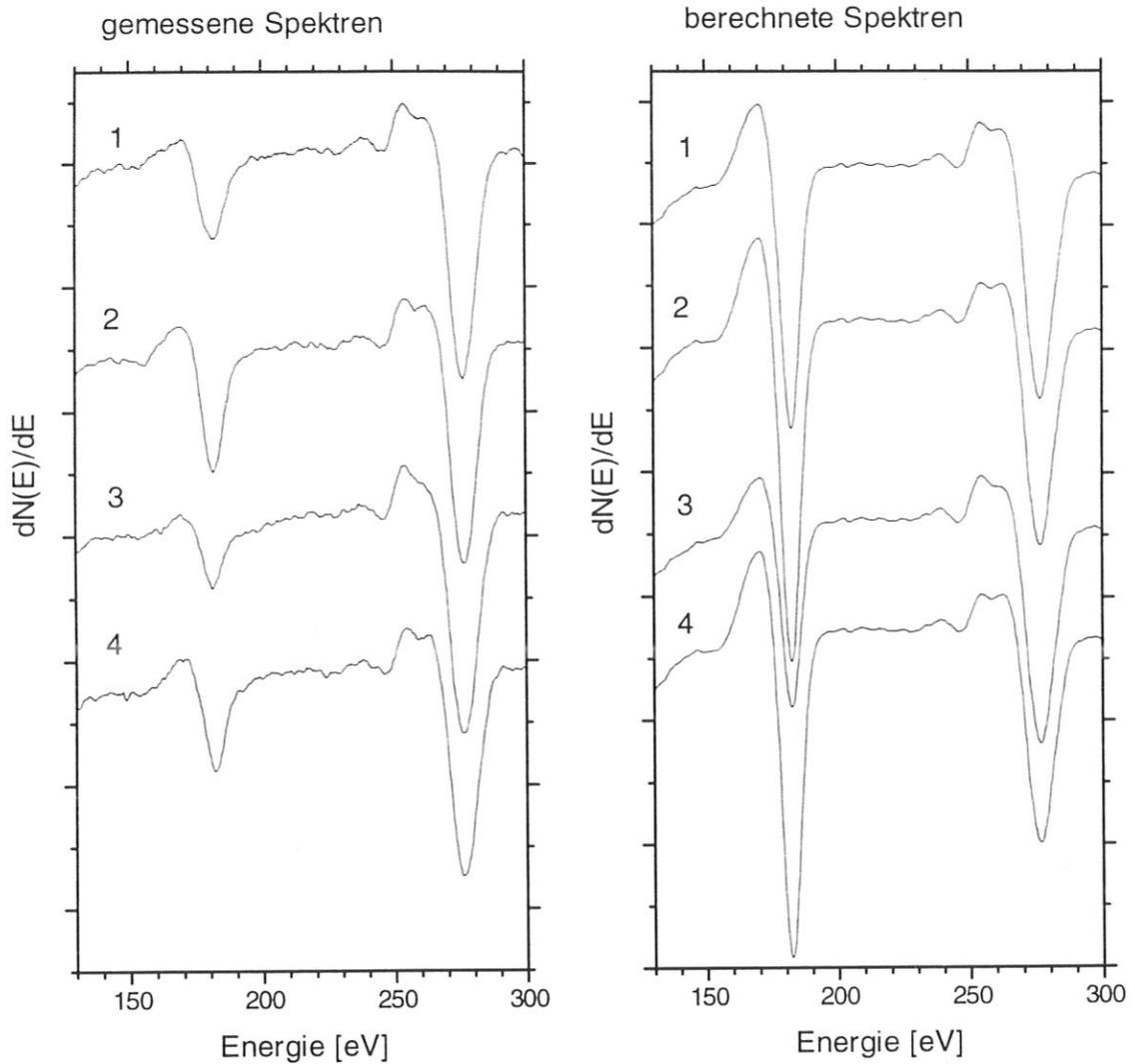


Abb. 4.3.3: AES des Bor- und Kohlenstoffpeaks für die in Abb. 4.3.2 gekennzeichneten Punkte 1 bis 4. Das linke Diagramm zeigt die gemessenen Spektren und das rechte die mit Hilfe der CFA berechneten Spektren. Die berechneten Borsignale sind bezüglich der gemessenen zu groß.

### 4.3.2 Diskussion

Abb. 4.3.3 zeigt am Beispiel von vier ausgewählten Peaks des Experimentes von Abb. 4.3.2 die gemessenen Augerspektren, zusammen mit den berechneten Spektren. Die berechneten Spektren erhält man durch lineare Superposition der Basisvektoren bzw.

der Eichspektren von Graphit und Borkarbid  $B_4C$ , nachdem diese mit den entsprechenden Linearfaktoren multipliziert wurden:

$$\text{Spektrum}_{\text{berechnet}} = a \cdot C_{\text{Spektrum}} + b \cdot B_4C_{\text{Spektrum}}$$

Die Linearfaktoren für das Kohlenstoffspektrum wurden mit  $a$  und für das  $B_4C$ -Spektrum mit  $b$  bezeichnet.

Gut zu sehen ist die Veränderung des C-Signals in Abb. 4.3.3, abhängig von der erreichten erodierten Tiefe: Nach Erhöhung der Temperatur auf 1000 K zeigt Spektrum 1 noch keine wesentlichen Änderungen im Vergleich zu den bei Raumtemperatur aufgenommenen Kohlenstoffsignalen. Nach einer Beschußzeit von nur 100 Sekunden, die der Zerstäubung einer Schicht von etwa 4 nm entspricht, ist das Bormaximum erreicht und die Feinstruktur zeigt einen großen Anteil karbidischen Kohlenstoffs, Spektrum 2. Dieser Anteil geht bei weiterer Zerstäubung stark zurück und erreicht beim Minimum der Borkonzentration, Spektrum 3, den kleinsten Wert. Im Gleichgewichtszustand, nachdem die bei Raumtemperatur erzeugte Implantationszone vollständig erodiert ist, ergibt sich wieder ein hoher Anteil von karbidischem Kohlenstoff, Spektrum 4. Dies ist gut zu sehen aus den Linearfaktoren  $b$ , mit denen das  $B_4C$ -Spektrum - sie sind in Abb. 4.3.2 auf der rechten Ordinate mit Karbidisierung bezeichnet - multipliziert wird.

Das berechnete Borsignal ist viel größer als das gemessene, für Spektrum 2 z.B. etwa dreimal so groß. Es werden viel mehr Kohlenstoffatome durch ein Boratom in ihren elektronischen Eigenschaften beeinflusst, als durch eine direkte chemische Bindung in Form von Borkarbid mit einem stöchiometrischen Verhältnis von  $B:C=4:1$  zu erwarten ist. Berücksichtigt man, daß in USB15 mindestens 12 % der Boratome in Präzipitaten mit  $B_4C$  Stöchiometrie vorliegen, so kann man berechnen, daß die verbleibenden maximal 3 % gelöster Boratome jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatome in ihrer elektronischen Struktur beeinflussen. Demnach übt das Bor nicht nur durch direkte chemische Bindungen einen Einfluß auf die Orbitale der Kohlenstoffatome in den C-Ringen aus, sondern viel stärker indirekt durch Einlagerung in das Kohlenstoffgitter. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten an bordotierten Graphiten [Hag89] gestützt, welche eine Verzerrung des Kohlenstoffgitters mit zunehmendem Borgehalt zeigen. Man kann also annehmen, daß ein substitutionelles Boratom die Kohlenstoffatome aller 3 anliegenden Hexagonalringe in ihrem chemischen Verhalten beeinflusst, wahrscheinlich durch die Elektronenaffinität des Bor auf die delokalisierten Elektronen.

Diese Beobachtung stützt die Hypothese, wonach Bor durch einen Einfluß auf die Bindungsenergie zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff die chemische Erosion borierter Graphite erniedrigt.

## 5. Zusammenfassung

Der Einfluß des Bor auf die Reaktivität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoffionen wurde mit TDS untersucht und die Vorgänge an der Oberfläche während der Zerstäubung mittels AES beobachtet. Für beide Methoden waren die Proben-temperatur und die Ionenenergie Versuchsparameter, für die TDS-Experimente zusätzlich die Borkonzentration der Proben.

Die TDS-Experimente zeigen große Veränderungen in den Desorptionsspektren bereits bei geringem Borgehalt der Proben: Die Desorption von Methan ist stark verringert, die Desorption von  $D_2$ -Molekülen erhöht und das Maximum der  $D_2$ -Desorption um 200 K zu niedrigen Temperaturen verschoben im Vergleich zu reinem Graphit.

Diese Vorgänge können erklärt werden, wenn ein chemischer Einfluß von Bor auf die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoffionen angenommen wird: In Graphit können 2-3% Bor substitutionell Gitterplätze besetzen. Die  $sp^2$ -Bindungsstruktur im C-Ring wird wegen der Dreiwertigkeit des eingelagerten Bor gestört, die Bindungorbitale werden verdreht und verzerrt. Die Umordnung der Bindungorbitale beeinflusst auch die Bindungsenergie zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff - sie kann niedriger sein als in reinem Graphit, die C-D-Bindungen brechen leichter auf. Da die Methanherzeugung in Zwischenschritten durch sukzessive Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte C-Bindungen erfolgt, verlangsamt sich die Katalyse des Methan, es ist mehr freier Wasserstoff pro Zeit vorhanden - die Menge von rekombinierten  $D_2$ -Molekülen ist erhöht. Es werden umso mehr  $D_2$ -Moleküle und umso weniger Kohlenwasserstoffe gebildet, je stärker der Einfluß des Bor auf die umgebenden Kohlenstoffatome im Gitter ist.

Die Oberflächenuntersuchungen stützen die Annahme eines chemischen Effektes: Eine Feinstrukturanalyse des Kohlenstoff-Auger-Signals mit Hilfe der CFA zeigt etwa doppelt so viele Kohlenstoffatome im karbidischen Zustand als aus dem Signalverhältnis der Bor- und Kohlenstoff-Augersignale berechnet wird. Bor beeinflusst sehr viel

mehr Kohlenstoffatome in deren chemischen Zustand als durch das stöchiometrische Verhältnis von Borcarbid - B:C=4:1 - zu erwarten ist. Durch substitutionell im Kohlenstoffgitter gelöstem Bor kann die sp<sup>2</sup>-Bindungsstruktur der Kohlenstoffatome beeinträchtigt werden.

Die AES-Experimente zeigen weiter: Das Verhältnis der Komponentenerstäubungs-Ausbeute  $Y_B/Y_C$  für die verwendeten Ionenenergien im Vergleich zum Verhältnis der reinen Elemente ist bei Raumtemperatur um einen Faktor 1.25 kleiner, oder anders gesagt: Kohlenstoff wird in USB15 leichter herausgeschlagen, als aus dem Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten für die reinen Elemente zu erwarten ist. Die Borkonzentration an der Oberfläche ist nur geringfügig abhängig von der Ionenenergie, - sie ist für 2 keV D<sup>+</sup>-Ionen etwas höher als für 0.5 keV. Die Temperaturabhängigkeit ist größer: Beim Übergang von 670 K zu 870 K ist eine deutliche Borzunahme an der Oberfläche beobachtbar, welche durch eine chemisch erhöhte physikalische Zerstäubung der Kohlenstoffatome erklärbar ist. Die Oberflächenanreicherung im Gleichgewicht hoher Fluenzen ist jedoch nicht ausreichend, die drastisch niedrigere chemische Erosion zu erklären.

Für USB15 existiert eine strahlungsinduzierte Segregation von Bor bei hohen Temperaturen, unabhängig von der gewählten Ionenart. Die Segregation ist nur dann zu beobachten, wenn die Probe bei niedriger Temperatur implantiert und darauf folgend bei hoher Temperatur weiter zerstäubt wird. Es erscheint ein Bormaximum, gefolgt von einem Minimum und der weitere Anstieg zur Gleichgewichtssättigungskonzentration. Dies ist nur deshalb zu beobachten, weil die erzeugbare Defektkonzentration - der treibende Mechanismus der Bordiffusion - bei hoher Temperatur niedriger ist als bei Raumtemperatur. Es wird deshalb bei hoher Temperatur ein "eingefrorenes" Tiefenprofil freigelegt.

Aus dem Tiefenprofil läßt sich der Diffusionskoeffizient für die Bordiffusion berechnen. Der berechnete Wert ist nur für den Augenblick der Diffusion der Boratome aus der vorgeschädigten Zone heraus gültig und zeigt beispielhaft, daß strukturelle Einflüsse des Festkörpers auf die Zerstäubungsvorgänge nicht vernachlässigt werden dürfen.

Damit ist der Zustand der Boratome unter Ionenbeschuß und ihr Einfluß auf die Wasserstoff-Kohlenstoff Reaktivität über einen weiten Temperaturbereich geklärt. Die verschiedenen Temperaturbereiche sind in Abb.5.1 nochmals zusammengestellt. Auf der linken Seite stehen die Veränderungen im Festkörpergefüge und auf der rechten

Seite die Wechselwirkung von Wasserstoff untereinander und mit den Festkörperatomen.

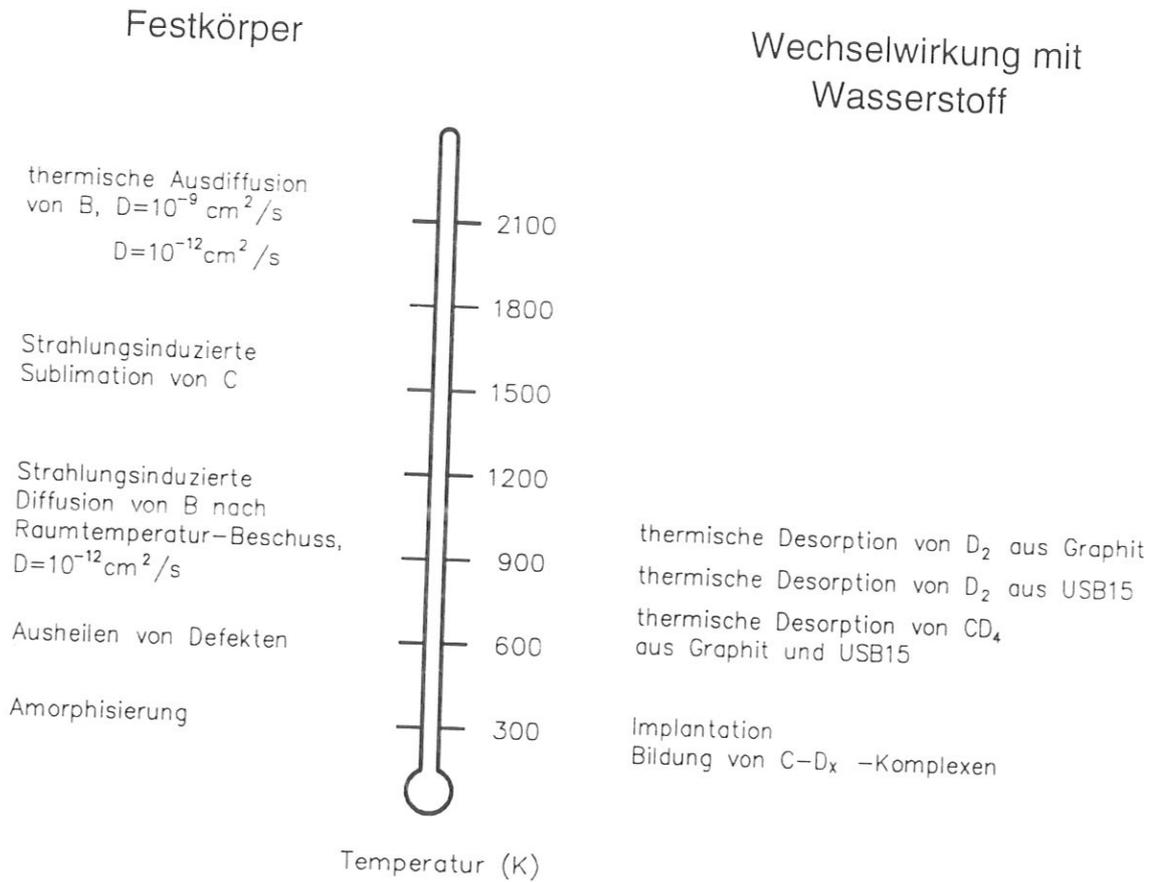


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Abläufe in boriiertem Kohlenstoff während Wasserstoffbeschusses. Es sind die Ereignisse bei verschiedenen Probertemperaturen dargestellt. Auf der linken Seite die Veränderungen der Festkörperstruktur, auf der rechten Seite die Wechselwirkung der Wasserstoffionen untereinander und mit den Festkörperatomen.

## Literaturverzeichnis

- [Ali91] V.Kh.Alimov, V.N.Chernikov, A.E.Gorodetsky, V.M.Sharapov, A.P.Zakharov, E.I.Kurolenkin, International Conference on Fusion Reactor Materials-5 (ICFRM-5), Clearwater, Florida, USA, Nov. 1991
- [And77] H.H.Andersen, J.F.Ziegler, IBM Research, Yorktown-Heights, New York, Pergamon Press 1977
- [Art64] L.A.Artsimovich, Controlled Thermonuclear Reactions, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1964
- [Ash84] K.Ashida, K.Ichimura, M.Matsujama, K.Watanabe, J.Nucl.Mater. 128&129 (1984) 792
- [Ash88] K.Ashida, K.Kanamori, K.Watanabe, J.Vac.Sci.Technol.A6(1988)2232
- [Ats88] H.Atsumi, S.Tokura, M.Miyake, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 241
- [Aug25] P.Auger, Comptes Rendus 177 (1923) 169; Comptes Rendus 180 (1925) 65
- [Bab76] Babymowicz, Manning, Read, J. Appl. Phys. Chem. Ref. Data, 5 (1976) 142
- [Bar92] B.Baretzky, W.Möller, E.Taglauer, Vacuum 43 (1992) 1207-1216
- [Bei71] G.A.Beitel, Journal of Vacuum Science and Technology 8(1971)647
- [Beh93] R.Behrisch, W.Eckstein, Nucl Instr. Meth. B82 (1993) 255

- [Bet30] H.Bethe: Ann. Phys. 5 (1930) 325
- [Bet83] G.Betz, K.Weohner in: R.Behrisch (ed.), Sputtering by Particle Bombardment II, topics in Applied Physics, Vol. 52, Kapitel 2, Springer 1983
- [Boh78] J.Bohdansky, H.L.Bay, W.Ottenberger, J. Nucl. Mater. 76&77 (1978) 163
- [Boh80] J.Bohdansky, J.Roth, H.L.Bay, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2861
- [Boh84] J. Bohdansky, Nucl. Instrum. Methods B2 (1984) 87
- [Boh15] N.Bohr, Phil. Mag. 25 (1913) 10; Phil. Mag. 30 (1915) 581
- [Bri90] D.K.Brice, Nucl. Instr. Meth. B44 (1990) 302
- [Bri83] Briggs, J.C. Riviere, in: Briggs, Seah: Practical surface analysis, Wiley 1983, Kapitel 3
- [Cla43] H.K.Clark, J.L.Hoard, J.Am.Chem. Soc. 65 (1943) 2115
- [Coh79] S.A.Cohen, G.M.McCracken, J. Nucl. Mater. 84 (1979) 157
- [Coh87] S.A.Cohen and JET-Team, JET-Report JET-P (87) 39, 1987
- [Dav84] J.W.Davis et al., J.Nucl. Mater 128&129 (1984) 788
- [Dav88] J.W.Davis, A.A.Haasz, P.C.Stangeby, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 234
- [Eck91] W.Eckstein, Computer simulation of ion-solid interactions, Springer series in material science 10, Springer 1991
- [Eck93] W.Eckstein, C.Garcia-Rosales, J.Roth, W.Ottenberger, IPP Report 9/82, 1993
- [Ell61] R.P.Elliott, IIT Resarch Institute, ARF-2200-12, Final Report on U.S. At. Energy Comm. Contract AT (11-1)-578, Project Agreement no. 4, June, 1961; oder: R.P.Elliott, Constitution of Binary Alloys, First Supplement,

McGraw-Hill, New York, General Electric, Co., Business Growth Services, Schenctady, NY, 1965

- [Ere76] S.K.Erents, C.M.Braganza, G.M.McCracken, J. Nucl. Mater. 63 (1976) 391
- [Esp59] W.Espe, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Bd.1, Kap.8.5, VEB Berlin 1959
- [Far66] G.Farrel, B.Carter, Vacuum 17 (1966) 15
- [Fer28] E.Fermi: Z.Phys. 48 (1928) 73; L.H.Thomas: Proc. Cambr. Phil. Soc. 23 (1927) 524
- [Gil59] M.Gillam, J.Phys.Chem.Solid 11 (1959) 55
- [Gro52] W.R.Grove, Trans. Roy. Soc. (London), 142 (1852) 87
- [Hag89] T.Hagio, M.Nakamizo, K.Kobayashi, Carbon 27 (1989) 259
- [Hal79] P.M.Hall, J.M. Morabito, Surf.Sci.83 (1979) 391
- [Har67] P.J.Hart, F.J.Vastola, P.L.Walker jr., Carbon 5 (1967) 363
- [Hen62] E.B. Henschke, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1773
- [Hir90] Y.Hirooka, R.Conn, R.Causey, D.Croessmann, R.Doerner, D.Holland, M.Khandagle, T.Matsuda, G.Smolik, T.Sogabe, J.Whitley, K.Wilson, J.Nucl.Mater. 176&177(1990)473
- [Ho78] P.S.Ho, Surf.Sci. 72 (1978) 253
- [Hol85] A.F.Holleman, E.Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter 1985
- [Jar79] R.A.Jarjis, Nuclear Cross-Section Data for Surface Analysis, University of Manchester, England, July 1979

- [Joy80] D.J.Joyner, D.M. Hercules, *J.Chem.Phys.* 72 (1980) 1095
- [Kel81] B.T.Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers Ltd. 1981
- [Kel89] R.Kelly, *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.* B39 (1989) 43
- [Lin53] J.Lindhard, M.Scharff, *Kgl.Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd.* 27 (1953) No.15
- [Lin63] J.Lindhard, M.Scharff, H.Z.Schiott *Kgl.Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd.* 33 (1963) No.14
- [Low67] C.E.Lowell, *J.Am.Ceram.Soc.* 50 (1967) 142
- [Mal80] E.R.Malinowski, D.G.Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, New York 1980
- [Mor89] K.Morita, K.Ohtsuka, Y.Hasebe, *J.Nucl.Mater.* 162-164 (1989) 990
- [Mor90] K.Morita, YHasebe, *J. Nucl. Mater.* 176&177 (1990) 213
- [Möl87] W.Möller, B.M.U.Scherzer, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 26
- [Möl88] W.Möller, B.M.U.Scherzer, *J.Appl.Phys.* 64 (1988) 4860
- [Pie63] G.R.Piercy, F.Brown, J.A.Davies, M.MxCargo, *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963) 399
- [Pat67] W.L.Patterson, G.A.Shirn, *J. Vac. Sci. Technol.* 4 (1967) 343
- [Pen76] D.R.Penn, *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena* 9 (1976) 157
- [Phi82] V.Philipps, K.Flaskamp, E.Vietzke, *J.Nucl.Mater.* 111&112 (182) 781
- [Phi86] V.Philipps, E.Vietzke, K.Flaskamp, *Surf. Sci.* 178 (1986) 806
- [Phi88] V.Philipps, E.Viethke, R.P.Schorn, H.Trinkaus, *J.Nucl.Mater.* 155-157 (1988) 319

- [Phi91] V.Philipps, E.Vietzke, H.Trinkaus, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 23
- [Pon82] A.E.Pontan, K.L.Wilson, J. Vacuum Sci. Technol. 20 (1982) 1322
- [Rea62] P.A.Readhead, Vacuum 12 (1962) 203
- [Reu72] W. Reuter in: Proc. 6th Intern. Conf. on x-ray Optics and Microanalysis, Eds. G.Shinoda, KI, Kohra and T. Ichinokawa Univ. of Tokyo Press (1972) 121
- [Ril67] W.C.Riley, in: I.E.Campbell, E.M.Sherwood, High-Temperature Materials and Technology, J.Wiley 1967, Kapitel 7
- [Rob63] M.T.Robinson, O.S.Oen, Appl. Phys. Lett. 2 (1963) 30; Phys. Rev. 132 (1963) 2385
- [Ros92] C.Garcia-Rosales, E.Gauthier, J.Roth, R.Schwörer, W.Eckstein, J. Nucl. Mater. 189 (1992) 1
- [Rot76] J.Roth, J.Bohdansky, W.Poschenrieder, M.K.Sinha, J.Nucl.Mater. 63 (1976) 222
- [Rot82] J.Roth, J.Bohdansky, K.L.Wilson,
- [Rot84] J.Roth, J.Roberto, J.Bohdansky, J. Nucl. Mat. (1984)
- [Rot85] J.Roth, W.Möller, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B7/8 (1985) 788
- [Rot87] J.Roth, J.Bohdansky, Appl.Phys.Lett. 51 (1987) 13
- [Rot87a] J.Roth, J. Nucl. Mater. 145-147 (1987) 87
- [Sch92] A.Schenk, J.Biener, B.Winter, C.Lutterloh, U.A.Schubert, J.Küppers: Appl.Phys.Lett.61 (1992) 2414
- [Sch93] R.Schwörer, C.Garcia-Rosales, J. Roth, Nucl. Instr. Meth. in Physics Research B80/81 (1993) 1468

- [Sea78] M.P.Seah, W.A. Dench, NPL Report Chem. 82, April 1978
- [Sie91] R. Siegele, Dissertation TU München 1991; IPP Report 9/97 (1991)
- [Sig69] P.Sigmund, Physical Review 184 (1969) 383
- [Sig81] P.Sigmund, in: R.Behrisch (ed.) Sputtering by Particle Bombardment I, Topics in Applied Physics, Vol.47, Springer 1981
- [Sta79] G.Staudenmaier, J.Roth, R.Behrisch, J.Bohdansky, W.Eckstein, P.Staib, S.Matteson, S.K.Erents, J. Nucl. Mater. 84 (1979) 149
- [Swa81] D.G.Swartzfager, S.B.Zieme4cki, M.J.Kelly, J. Vac. Sci. Technol., 19 (2) (1981) 185
- [Tan92] T.Tanabe, K.Niwase, N.Tsukuda, E.Kuramoto, J.Nucl.Mater. 191-194 (1992) 330
- [Tie70] F.Tienstra, J.L.Koenig, J.Chem.Phys. 53 (1970) 1126
- [Var81] P.Varga, E.Taglauer, J.Nucl.Mater. 111&112 (1981) 726
- [Vas62] A.P.Vasil'ev, G.G.Dolgov-Savel'ev, V.I.Kogan, Nuclear Fusion, 1962 Supplement, Part 2, (1962) 655; AEC-tr-5589, 2 (1963) 533
- [Vie92] E.Vietzke, V.Philipps, K.Flaskamp, High temperature erosion of boron/carbon materials, 10th Int. Conference on Plasma Surface Interactions in controlled fusion devices, Monterey, California, USA, March 30-April 3, 1992, to be published in J. Nucl. Mater.
- [Yam82] R.Yamada, K.Nakamura, M.Saidoh, J. Nucl. Mater. 111&112 (1982) 744
- [Yam83] R.Yamamura, Y.Itikawa, N.Itoh, Nagoya University, Japan, Report IPPJ-AM-26 (1983)

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. K. Pinkau danke ich für die akademische Betreuung der Arbeit und seine Bereitschaft zur Übernahme der Dissertation. Bei Herrn Prof. Dr. V. Dose möchte ich mich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe am IPP und sein Interesse an meiner Arbeit bedanken. Von ihm kam auch der Anstoß, die Augerspektren mit Hilfe der CFA zu analysieren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Roth. Ich arbeitete auf seinem ureigensten Spezialgebiet und immer wieder gab er Denkanstöße, die Zerstäubungsvorgänge von den verschiedensten Seiten zu betrachten. Bei Problemen oder bei Diskussionsbedarf hatte er immer eine offene Tür zum Einrennen. Außerdem nahm er besondere Rücksicht auf mich, sprach langsam und deutlich und war sich nicht zu schade, sich zu wiederholen oder das Gesagte aufzuschreiben, falls ich es nicht verstanden hatte.

Herrn Dr. B. M. U. Scherzer danke ich für seine Diskussionsbeiträge auf dem Gebiet der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Graphit, und Herrn Dr. W. Eckstein schulde ich Dank für die Durchführung der TRIM/TRIDYN33-Rechnungen und einer ersten Durchsicht des Manuskripts. Auch Herr Prof. Dr. E. Bertel und Herr Dr. E. Taglauer waren eine Stütze in der Anfangsphase der Arbeit: beim Aufbau des Auger-Spektrometers und bei Diskussionen über Oberflächenveränderungen mehrkomponentiger Festkörper.

In Herrn W. Ottenberger stand mir eine große technische Stütze zur Seite. Er verstand es, entrückte Ideen auf den Boden des technisch machbaren zurückzuholen. Er kannte die Hochstromionenquelle wie seine Westentasche; bei Versagen des Vakuumsystems oder der Hochspannung hatte er das Problem schnell lokalisiert. Außerdem wandte er sein manuelles Geschick auch darauf an, eine eigene "Gebärdensprache" zu entwickeln.

Herrn C. Linsmeier und Herrn Dr. C. Jandl möchte ich mich für die kameradschaftliche Atmosphäre im Büro, der steten Diskussions- und Hilfsbereitschaft in allen Dingen, die mit Physik und Computer zu tun haben, bedanken. Ihr Interesse an unkonventionellen Kommunikationstechniken weitete sich auf das Erlernen des Internationalen Fingeralphabets aus. Auch Herr Dr. R. Siegele gehörte zu diesen Spezialisten, er erlernte es an einem Tage. Ich möchte allen drei Herren auch herzlich dafür danken, daß sie zahllose Telefonate für mich durchführten und bei Vorträgen die Fragen aus dem Auditorium mitschrieben.

Technische Unterstützung fand ich auch bei Herrn Wacker und seiner agilen Werkstatt, die hilfsbereit beim Aufbau der Augerkammer und des Spektrometers mitwirkten. Den Herren M. Ben Hamdane und M. Roppelt schulde ich Dank bei der Verwirklichung der Elektronik zur Datenerfassung und zur Steuerung des Spektrometers.

Allen anderen Mitarbeitern der Gruppe OP möchte ich für die inspirierende Atmosphäre und der aufgeschlossenen Einstellung danken. In dieser Gruppe machte es Spaß, neue Dinge zu erforschen und neue Wege zu gehen.