

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

• •

Der Einfluß von Struktur und Verunreinigungen auf
die strahleninduzierte Selbstdiffusion in Graphit

Ion beam induced selfdiffusion in graphite and
its dependence on structure and impurities

Bernhard Söder

IPP 9/63

Februar 1988

• •

*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.*

Februar 1988

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die strahleninduzierte Selbstdiffusion in Graphit untersucht. Dazu wird das Verhalten eines ^{13}C -Markers in Graphit unter dem Beschuß mit Deuterium experimentell beobachtet. In pyrolytischem Graphit kann eine Richtungsabhängigkeit der strahleninduzierten Selbstdiffusion nachgewiesen werden. In isotropem, polykristallinem und verunreinigtem Graphit bestimmt die Kristallgröße, bzw. der mittlere Abstand der Verunreinigungsatome das Diffusionsverhalten. Es wird ein Modell vorgestellt, das die strahleninduzierte Selbstdiffusion auf der Basis thermisch diffundierender Punktdefekte beschreibt.

⁺) Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im November 1987 bei der Technischen Universität München eingereicht wurde.

February 1988

Abstract

In order to investigate the ion beam induced selfdiffusion in graphite the behaviour of a ^{13}C -marker profile is observed experimentally during the bombardment with deuterium ions. It is shown that the ion beam induced selfdiffusion is governed by the orientation of the graphite planes in pyrolytic graphite. In isotropic, polycrystalline and impurity doped graphite the diffusion behaviour is determined either by the crystallite-size or by the mean distance between impurity atoms. A model is presented which describes the ion beam induced selfdiffusion on the basis of migrating point defects.

⁺) This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to Technische University München in November 1987.

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2.	Stand der Forschung	7
2.1	Graphitstruktur	7
2.2	Thermische Selbstdiffusion in Graphit	8
2.3	Strahlenschäden in Graphit.	12
2.4	Strahleninduzierte Diffusion.	16
2.5	Zerstäubung und Sublimation von Graphit	18
2.6	Wasserstoff in Graphit.	20
3.	Experimentelle Methode und Apparatur.	22
3.1	^{13}C -Marker Technik.	23
3.2	Analyse der ^{13}C -Marker-Verteilung	24
3.3	Erzeugung von Strahlenschäden mit Deuterium	33
3.4	Meßapparatur.	37
3.5	Probenpräparation	41
3.6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Graphitoberfläche	42
3.7	Experimentelle Unsicherheiten	45
4.	Modell zur strahleninduzierten Selbstdiffusion in Graphit . .	47
4.1	Modell zur Diffusion eines ^{13}C -Markers in Graphit	47
4.2	Anwendung des Modells auf flächenorientierten Graphit	52
4.3	Lösung des Gleichungssystems.	54
4.4	Die mittlere freie Weglänge	54
4.5	Zerstäubung	55
4.6	Kontraktion und Schwellen des Graphitgitters.	56

5.	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Strahleninduzierte Selbstdiffusion in anisotropem Graphit . .	57
5.1.1	Experimentelle Ergebnisse	57
5.1.2	Ergebnisse der Modellrechnungen	64
5.1.3	Diskussion der Ergebnisse an anisotropem Graphit.	70
5.2	Strahleninduzierte Diffusion in polykristallinem, isotropem und verunreinigtem Graphit.	74
5.2.1	Experimentelle Ergebnisse	74
5.2.2	Ergebnisse der Modellrechnungen	82
5.2.3	Diskussion.	83
5.3	Zerstäubung anisotropen Graphits.	85
6.	Anwendungen	89
7.	Zusammenfassung	92
	Literaturverzeichnis.	95

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Bei der Verschmelzung leichter Atomkerne wird Energie freigesetzt. Diesen Prozeß möchte man in zukünftigen Fusionsreaktoren in einem thermonuklearen Plasma in kontrollierter Form zur Energiegewinnung ausnutzen. Die Umwandlung von Deuterium und Tritium zu Helium und Neutronen in einem magnetisch eingeschlossenen Plasma stellt zur Zeit die aussichtsreichste Möglichkeit dar. Neutronen, neutrale Atome und, wegen des unvollständigen magnetischen Einschlusses, auch Ionen verlassen das Plasma und treffen auf die benachbarte Wand. Dabei finden verschiedene Vorgänge statt, die man unter dem Begriff der Plasma-Wand-Wechselwirkung zusammenfaßt. Während die Neutronen mit einigen MeV weit in feste Materialien eindringen oder diese ganz durchdringen, ist die Reichweite der Ionen mit Energien bis zu einigen keV auf oberflächennahe Schichten beschränkt, da sie eine starke Abbremsung im Festkörper erfahren. Beiden ist jedoch gemeinsam, daß sie Atome von ihren Gitterplätzen stoßen und damit Strahlenschäden verursachen.

In heutigen Fusionsexperimenten findet Graphit als Limiter und als kachelartiger Schutz des eigentlichen Wandmaterials Edelstahl oder Inconel Verwendung. Die auf den Graphit auftreffenden Ionen erzeugen in dem Material Stoßkaskaden, sofern ein von seinem Gitterplatz gestoßenes Kohlenstoffatom genügend Energie besitzt, um selbst weitere Gitteratome von ihren Plätzen zu lösen. Daraus kann eine erhöhte Beweglichkeit der Atome während der Teilchen-Bestrahlung gegenüber der rein thermischen Diffusion resultieren. Dies bezeichnet man als strahleninduzierte Diffusion. Den Fall, daß Atome in Folge einer oberflächennahen Stoßkaskade den Festkörper verlassen, nennt man Zerstäubung. Die erhöhte Beweglichkeit der Atome in der Nähe der Oberfläche kann eine verstärkte Zerstäubung bewirken. Solchermaßen von der Wand zerstäubte Atome können wieder in das Plasma gelangen und dort zu einer Energieabgabe in Form von Bremsstrahlung und Linienstrahlung führen, die das Plasma abkühlt. Deshalb ist für die Plasma-Wand-Wechselwirkung die strahleninduzierte Diffusion in der oberflächennahen Schicht als Ursache der Graphitzerstäubung besonders interessant.

Auch andere Veränderungen, die Graphit unter Bestrahlung zeigt, können mit der Annahme einer strahleninduzierten Diffusion beschrieben werden. Dazu gehört das sogenannte "Neutronenschwellen", eine makroskopische Längenänderung des Graphits unter Neutronenbestrahlung /1/. Selbst an dem Porenwachstum in porösem Graphit unter Neutronenbestrahlung ist die strahleninduzierte Diffusion maßgeblich beteiligt /2/.

Auch außerhalb der Kernforschung finden Graphite und Kohlenstoffe zunehmend Interesse. So werden Graphitfasern bei der Herstellung von leichten Verbundwerkstoffen verwendet. In einigen Anwendungen stellt dabei die Haftung zwischen Graphit und anderen Materialien ein Problem dar. Eine mögliche Lösung dieser Schwierigkeit ist die Ionenstrahlmischtechnik /3/, die durch den Beschuß mit Ionen eine Durchmischung der Grenzschicht bewirkt. Gegenüber dem rein ballistischen Mischen bei tiefen Temperaturen bietet hier die strahleninduzierte Diffusion bei erhöhter Temperatur den Vorteil, daß eine ähnlich effektive Durchmischung mit wesentlich geringerer Beschußfluenz erreicht werden kann. Hilfreich für die erfolgreiche Anwendung der strahleninduzierten Diffusion ist jedoch die genaue Kenntnis der zugrundeliegenden Prozesse /4/. Werden solche Verbundstoffe in einer Umgebung eingesetzt, wo sie starker Neutronenbestrahlung ausgesetzt sind, so schwellen die Graphitfasern und die Haftung mit der Matrix wird beeinträchtigt.

Neuerdings wird von Beobachtungen an Graphit berichtet, die eine Anwendung als schneller optischer Schalter ermöglichen /5/. Dabei wird die Oberflächenschicht mit einem Laser lokal so stark erhitzt, daß eine Phasenveränderung stattfindet und sich das Reflexionsvermögen ändert /6/. Am Ende des Pulses bildet sich die Graphitstruktur wieder epitaktisch von dem Festkörper her aus, und das Material geht in den alten Zustand über. Wie im folgenden beschrieben werden wird, findet bei der strahleninduzierten Diffusion ein ähnlicher epitaktischer Ausheilprozeß, die Rekombination, laufend statt, so daß die hier erarbeiteten Ergebnisse auf diese neuen Beobachtungen angewendet werden können.

Findet der Ionenbeschuß mit Wasserstoff bei genügend tiefen Temperaturen statt, so erzeugt man dadurch eine Graphit-Wasserstoffschicht. Der langsame Aufbau solcher Schichten mit zunehmender Wasserstoffimplantation ermöglicht

die gezielte Untersuchung der durch den Wasserstoff bewirkten Veränderungen /7/. Inwieweit solche Schichten den plasmatechnisch hergestellten amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H) ähnlich sind, hängt neben dem Verhalten des Wasserstoffs auch von den erzeugten Strahlenschäden und ihrem Ausheilen ab. Solche a-C:H-Schichten werden zur Vergütung von Infrarot-Linsen und als mechanische Schutzschichten verwendet.

Verschiedene Autoren haben sich bisher mit der thermischen Selbstdiffusion in Graphit befaßt. Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß eine im Vergleich zu Metallen große Aktivierungsenergie diesen Prozeß beherrscht und damit die Beweglichkeit der Gitteratome bei Raumtemperatur außerordentlich gering ist /8/. Detaillierte Untersuchungen bezüglich der Bildung und Migration von Punktdefekten in Graphit ergeben, daß die zur Bildung einer Leerstelle oder eines Zwischengitteratoms erforderliche Energie etwa 7 eV beträgt und demgegenüber die Aktivierungsenergien für die Bewegung der Defekte wesentlich kleiner sind. Dies läßt vermuten, daß die Diffusion in Graphit auch schon bei niedrigen Temperaturen stattfinden würde, wenn die Punktdefekte nicht thermisch, sondern durch eine äußere Quelle erzeugt würden. Diese Vermutung wurde durch die Untersuchungen von Roth und Möller /9/ bestätigt: Sie zeigten, daß der Beschuß mit Deuterium die Verbreiterung eines ^{13}C -Markers schon bei Temperaturen bewirkt, bei denen keine thermische Selbstdiffusion zu beobachten ist. Offen bleibt jedoch, welche Art von Defekten für diese strahleninduzierte Diffusion verantwortlich ist, auf welche Weise sich die Defekte im Graphit bewegen und welche Ausheilvorgänge eine Rolle spielen. Auch konnte bisher nicht gezeigt werden, ob diese Diffusion richtungsabhängig ist, was man aufgrund der anisotropen Gitterstruktur erwarten könnte. Die aus der Klärung dieser Fragen resultierende Modellvorstellung könnte dann auf technische Graphite angewandt werden. Dabei zu berücksichtigende Faktoren sind z.B. Korngrenzen in polykristallinen Materialien und deren Gehalt an Asche. Ein Modell der strahleninduzierten Diffusion in technischen Graphiten wäre ein Ansatzpunkt für Anwendungen an Graphitgrenzschichten, z.B. in Verbundwerkstoffen. Das Verständnis der Ausheilvorgänge wäre wichtig für Prozesse, bei denen die Stabilität der erzeugten Defekte eine Rolle spielt, also bei den a-C:H-Schichten und den Laser-induzierten Phasenänderungen an der Oberfläche. Die Klärung der zugrundeliegenden Prozesse würde zum Verständnis der Zerstäu-

bung bei hohen Temperaturen beitragen. Sollte sich der vermutete Zusammenhang zwischen Diffusion und Sublimation als richtig erweisen, so wäre die aus der geringen Diffusion folgende kleinere Sublimation bestimmter Graphite ein Kriterium, um diese für die Verwendung in Plasmaexperimenten vorzuschlagen.

Aufgabenstellung

Aufgabe dieser Arbeit ist die direkte Untersuchung der durch die Bestrahlung mit Deuterium induzierten Selbstdiffusion in Graphit mit Hilfe der ^{13}C -Marker Technik. Zum besseren Verständnis der strahleninduzierten Diffusion soll deren Richtungsabhängigkeit in anisotropem Graphit untersucht werden. Darauf aufbauend soll diese Diffusion in polykristallinen Graphiten beobachtet und die den Prozeß beeinflussenden Parameter bestimmt werden. Mit der Implantation von Fremdatomen besteht die Möglichkeit, den Einfluß von Verunreinigungen zu simulieren. Ein bestehendes theoretisches Modell soll weiter ausgearbeitet und auf die untersuchten Fälle angewandt werden. Die damit berechneten ^{13}C -Profilveränderungen sollen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen und so die verantwortlichen Prozesse herausgearbeitet werden. Zur Analyse des ^{13}C -Profils steht ein Van-de-Graaf Beschleuniger für Rutherford-Rückstreuunganalyse (RBS) zur Verfügung. Um die Bestrahlung mit Deuterium und die RBS-Analyse in dem Temperaturbereich von 100 bis 1500 K in situ durchführen zu können, war es nötig, eine neue Targeteinrichtung aufzubauen.

2. Stand der Forschung

2.1 Struktur des Graphit

Graphit tritt in zwei verschiedenen kristallographischen Modifikationen auf, dem hexagonalen (α -Graphit) (Fig. 1) und dem rhomboedrischen (β -Graphit) /10/. Der hexagonale Graphit hat den Gittertyp A 9, die Symmetrie wird durch die Raumgruppe $C 6/mmc - D_6^4$, $Z = 4$ gegeben. Im Gitter bilden die Kohlenstoffatome eine schichtförmige Anordnung zu Sechseringen. Jedes C-Atom hat innerhalb der (0001) Ebene drei Nachbaratome mit einem Abstand von 1.42 \AA ($a = \sqrt{3} \cdot 1.42 \text{ \AA}$), der Abstand zwischen den Ebenen beträgt 3.4 \AA . Die Stapelfolge der Schichten ist ABAB /11/. Vom α -Graphit unterscheidet sich die rhomboedrische Modifikation durch die Stapelfolge ABCABC /12/. In natürlich vorkommenden Graphiten beträgt der Anteil an β -Graphit bis zu 30% /13/. Künstlich hergestellte Graphite bestehen hauptsächlich aus α -Graphit /14/. Die Dichte beträgt 2.26 g/cm^3 .

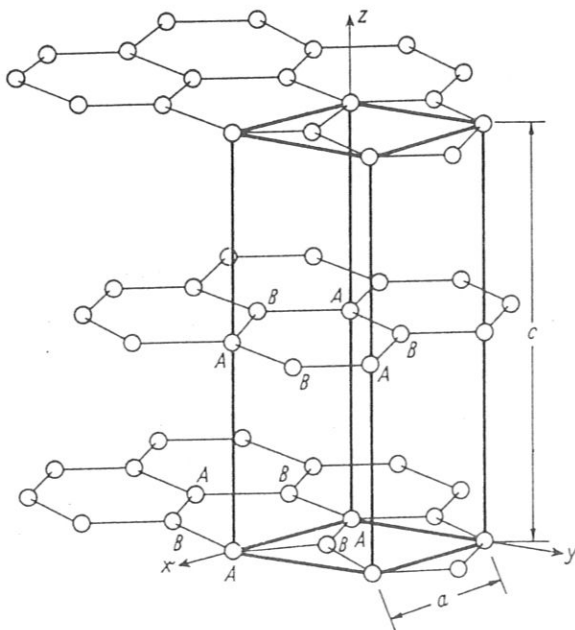


Fig. 1: Gitterstruktur von hexagonalem α -Graphit mit den Gitter-Konstanten a und c . Während die am Ort A sitzenden Atome genau unter bzw. über Atomen der benachbarten Schicht lokalisiert sind, sitzen die Atome am Ort B über oder unter dem Zentrum eines Hexagons der benachbarten Schichten. Die hexagonale oder c -Achse ist in z -Richtung orientiert. Die durch x und y aufgespannte Ebene ist die Basalebene.

(Die Abb. wurde Ref. /14/ entnommen.)

Je nach Herstellungsverfahren besitzen die künstlich produzierten Graphite unterschiedliche Eigenschaften. Pyrolytischer Graphit entsteht bei der thermischen Zersetzung von CH_4 , C_2H_6 oder anderen niedrigen Kohlenwasserstoffen an einer heißen Substratfläche. Die Substrattemperatur ist ein entscheidender Parameter für die Ausbildung einer guten Graphitstruktur und liegt bei etwa 2000°C . Pyrolytischer Graphit besitzt eine laminare Struktur und besteht aus Kristalliten mit einer Größe von etwa 30 nm, die gegeneinander geneigt sind. Die Mosaikbreite liegt ungefähr bei 20° . Durch anschließende Wärme- und Druckbehandlung bei Temperaturen über 2500°C kann eine weitere Graphitisierung erreicht werden, die zu Mosaikbreiten kleiner 0.3° führt (hoch orientierte pyrolytische Graphite) /14/. Pyrolytischer Graphit besitzt eine azimutale Unordnung, die Turbostratik, die mit zunehmender Wärmebehandlung abnimmt. Die Dichte ist ein grobes Maß für den Graphitisierungsgrad und reicht von $1.5 - 2.26 \text{ g/cm}^3$. Der Schichtebenenabstand beträgt 3.4 \AA .

Elektrographite sind polykristalline Graphite, deren Kristallite eine Größe L_a parallel zu Ebenen zwischen 50 und 200 nm und eine Größe L_c senkrecht zu den Ebenen zwischen 20 und 60 nm besitzen. Es gibt keine bevorzugte Ausrichtung der Kristallite, wodurch sich das isotrope Verhalten erklärt /15,16/. Eine Vielzahl solcher Kristallite bildet ein Korn, dessen Durchmesser zwischen $3 \mu\text{m}$ und 10 mm liegt /17/.

Glasartiger Kohlenstoff entsteht bei der Wärmebehandlung organischer Polymere. Das Material besteht aus aromatischen Netzebenen, die feste Querverbindungen besitzen, welche das Verschieben der Netzebenen unter Belastung verhindern. Daraus ergibt sich die große Härte dieses Materials. Es graphitisiert auch bei Temperaturen bis zu 2500°C nicht /18/. Nach T. Noda et al. /19/ besteht glasartiger Kohlenstoff aus tetraedischen gebundenen Anteilen und graphitischen Anteilen. Die Kristallitgröße ist sehr klein und liegt unter $L_c = 1.5 \text{ nm}$ und $L_a = 5 \text{ nm}$ /20/.

2.2 Thermische Selbstdiffusion in Graphit

Erste Messungen der Kohlenstoffdiffusion in Graphit-Einkristallen stammen von M. Kanter aus dem Jahre 1957 /21/. In diesen Experimenten werden die

natürlichen Graphit-Flocken in einer ^{14}C -CO-Atmosphäre mit ^{14}C belegt. Die Diffusion dieses Markers wurde dann bei Temperaturen zwischen 2268 K und 2620 K beobachtet. Das Tiefenprofil wird durch oxidatives Ätzen und Aktivitätsmessung des entstehenden Kohlenmonoxids bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusions-Koeffizienten ergibt sich die Aktivierungsenergie E_a und der präexponentielle Faktor D_0 im Arrheniusgesetz

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

mit den Werten

$$E_a = (7.1 \pm 0.5) \text{ eV}$$
$$D_0 = (0.4 - 14) \text{ cm}^2/\text{s}$$

für eine Diffusion parallel zu den Ebenen (a-Richtung). Evans et al. /22/ führen ähnliche Messungen an pyrolytischem Graphit aus und erhalten Werte von $E_a = 6.8 \pm 0.2 \text{ eV}$ und $D_0 = 0.91 \text{ cm}^2/\text{s}$. F.S. Feates /23/ vergleicht die Diffusions-Koeffizienten in a-Richtung und c-Richtung (senkrecht zu den Ebenen), kann aber nicht die Temperaturabhängigkeit bestimmen. Seine Ergebnisse sind Werte von $D_a = 2.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_c = 2.5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 2473 K für natürliche Graphit-Flocken. Thrower et al. / 8/ faßt diese Ergebnisse und weitere Experimente von Hennig /24/, Turnbull et al. /25/ und Thrower /26/ folgendermaßen zusammen: Die Aktivierungsenergie für die Diffusion ist in beiden Richtungen gleich und liegt bei $E_a = E_c = 7.1 \text{ eV}$. Der präexponentielle Faktor D_0 für die Diffusion parallel zu den Ebenen liegt zwischen 1 und $20 \text{ cm}^2/\text{s}$, senkrecht zu den Ebenen ist er etwa um den Faktor 1/10 kleiner. Im Gegensatz zu Metallen, wo die Diffusion ein reiner Leerstellenmechanismus ist, tragen im Graphit sowohl die Leerstellen als auch die Zwischengitteratome zur Selbstdiffusion des Kohlenstoffs bei.

Für das Verständnis der strahleninduzierten Diffusion ist die Kenntnis der entsprechenden Werte für Punktdefekte wichtig. Von Interesse sind die Aktivierungsenergien für die Bildung von Leerstellen E_v^f und deren Migration in a- und c-Richtung E_v^{ma} und E_v^{mc} . Tabelle I ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Autoren.

Messungen der Bildungsenergie für ein Zwischengitteratom E_i^f von Mitchell et al. /38/ ergeben einen Wert von $E_i^f = 7.0 \pm 1.5 \text{ eV}$. Tabelle 2 nennt Ar-

beiten zur Migrationsenergie E_i^{ma} (in a-Richtung). Werte für die Migrationsenergie in c-Richtung E_i^{mc} liegen nur aus theoretischen Überlegungen vor /8/. Im Gegensatz zu Metallen, wo die Bildungsenergie von Zwischen-gitteratomen meist die der Leerstellen weit übertrifft, sind diese Energien im Graphit etwa gleich groß. Die Migrationsenergien parallel zu den Ebenen sind kleiner als diejenigen senkrecht zu den Ebenen.

E_v^f (eV)	E_v^{ma} (eV)	E_v^{mc} (eV)	Methode	Referenz
5.5±1.0	-	5.4	Messung gespeicherter Energie	Reynolds et al /28/
6.6	-	-	Konzentration der durch Abschreckung erzeugten Leerstellen	Hennig /24/
7.3±1.0	2.5	-	Messung gespeicherter Energie; Veränderung der Gitterparameter	Henson et al /29/
-	3.0	-	Tempern abgeschreckter Kristalle	Hennig /30/
3.0±0.4	-	-	Strahlenschäden in Reaktorgraphit	Reynolds et al /31/
7.0±0.5	-	-	Korrektur früherer Rechnungen von Coulson et al /37/	Mayer /32/
-	3.1±0.2	-	Strahlenschäden in pyrolytischem Graphit	Thrower /26/
7.0	-	-	Spezifische Wärme und thermische Leitfähigkeit	Kelly /33/
-	4.0	-	Rechnung korrigiert Kanter /21/	Dienes /34/
-	-	5.5	Tempern von Zwischen-gitterschleifen	Baker et al /35/
3.4	3.1±0.5	-	Tempern der durch Abschreckung erzeugten Leerstellen	Baker et al /35/
8.7	-	-	Rechnung	Nicholson et al /36/

Tabelle 1: Vergleich der Formations- und Migrationsenergien für Leerstellen, wie sie von verschiedenen Autoren angegeben werden.

E_i^{ma} (eV)	Methode	Referenz
0.2	elektr. Widerstand	Austerman et al /39/
0.2	" "	Klabunde et al /40/
0.016	Rechnung	Ivata et al /41/
0.07	Gitterparameter	Schweitzer /42/
0.5	Transport Eigenschaften	Goggin et al /43/
0.2	elektr. Widerstand	Lucas et al /44/
0.02	Rechnung	Thrower et al /45/
0.09	gespeicherte Energie	Bochirol et al /46/
0.1	elektr. Widerstand	Davies et al /47/
0.02	Schleifenbildung	Brown et al /48/
0.027	elektr. Widerstand	Iwata et al /49/

Tabelle 2: Vergleich der Migrationsenergie für eine Bewegung parallel zu den Ebenen für Zwischengitteratome

Thrower et al. / 8/ fassen all diese Ergebnisse für die Punktdefekte folgendermaßen zusammen:

Energie	Zwischengitteratom	Leerstelle
E^f	7.0 ± 1.5	7.0 ± 0.5
E^{ma}	0.1	3.1 ± 0.2
E^{mc}	>5	>5.5

Tabelle 3: Formations- und Migrationsenergien (eV) für Punktdefekte im Gitter

Diese Autoren folgern aus den genannten Arbeiten, daß für die Zwischengitteratombewegung ein "Interstitialcy-Mechanismus" vorliegt: Die Bindung der Gitteratome innerhalb der Ebene ist wesentlich stärker als die Bindung zur nächsten Ebene. Bei niedrigen Temperaturen ist die Wechselwirkung der Zwischengitteratome mit den Ebenen gering. Mit zunehmender Temperatur steigen die Amplituden der Gitterschwingungen und die Bindung innerhalb der Ebene wird geschwächt. Durch die größere Annäherung wird nun das Zwischengitteratom stärker an die Ebene gebunden; eine Art Tetraederbindung zwischen drei Gitteratomen und dem Zwischengitteratom bildet sich aus. Der energetische Aufwand dafür, daß der Tetraeder innerhalb des Gitters seine Lage verändert, somit das ursprüngliche Zwischengitteratom eine Gitterposition einnimmt und dafür ein Gitteratom in eine Zwischengitterposition geht, ist dann geringer. Daraus folgt, daß bei höheren Temperaturen die Wahrscheinlichkeit für ein Zwischengitteratom, zwischen den Ebenen zu migrieren wegen zunehmender Gitterschwingungen kleiner wird und die Wahrscheinlichkeit für den "Interstitialcy-Prozeß" groß wird. Dies gilt für Temperaturen oberhalb 2300 K. Das erklärt die fast isotrope Diffusion bei hohen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen überwiegt die reine Migration.

2.3 Strahlenschäden in Graphit

Wird ein Ion mit einer Energie größer als einige keV in Graphit eingeschossen, so erfährt es in dem Material elektronische und nukleare Abbremsung. Bei der theoretischen Behandlung der elektronischen Abbremsung unterscheidet man die Energiebereiche mit Teilchengeschwindigkeiten größer und kleiner als $v = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar$ (gegeben durch den Drehimpuls auf der ersten Bohrschen Bahn). Für kleine Energien verhält sich der Energieverlust pro Weg proportional zur Geschwindigkeit, wie man es bei der Berechnung der Abbremsung eines Ions im freien Elektronengas erwartet /50/. Für große Teilchengeschwindigkeiten sind die Projektile vollständig ionisiert und die Abbremsung wird durch die Anregung und Ionisation von Gitteratomen und kollektiven Anregungen (Plasmonen) bestimmt. Hier ergibt sich der Zusammenhang /51,52/

$$dE/dx \sim - \ln E/E$$

(2)

Figur 2 zeigt die Energieabhängigkeit des elektronischen Energieverlustes, wie er aus zahlreichen Experimenten von Andersen et al. /52/ für Wasserstoff in Graphit zusammengefaßt wurde. Der mittlere Energiebereich ist eine Interpolation und wird durch die Anlagerung von Elektronen an das Ion bestimmt, wodurch sich eine effektive Ladung ergibt. Wasserstoff und Deuterium erfahren bei gleicher Geschwindigkeit die gleiche elektronische Abbremsung.

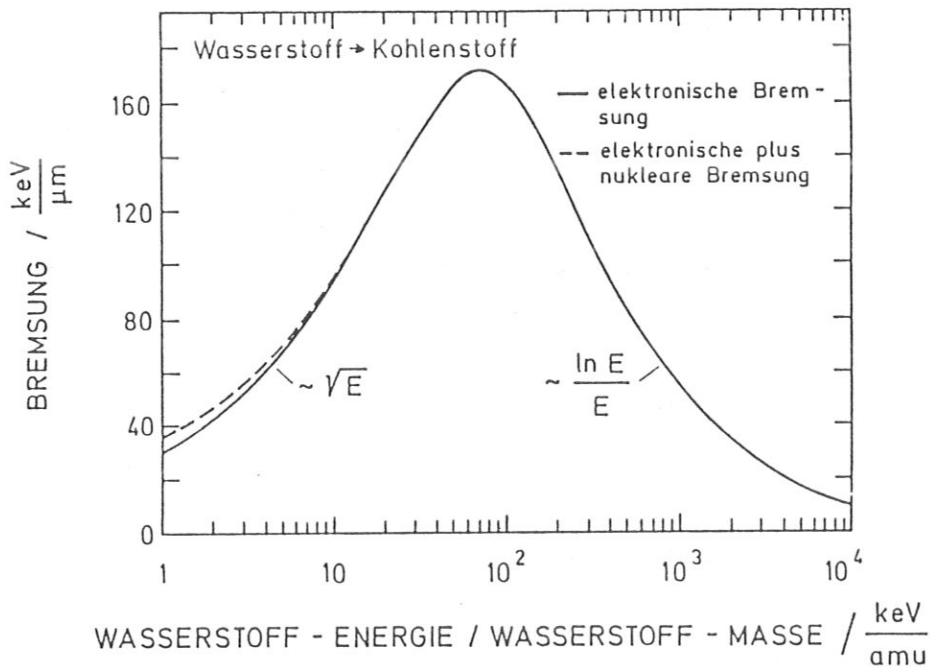


Fig. 2: Abbremsung von Wasserstoffprojektilen in Kohlenstoff.

Neben diesem als inelastischen Anteil bezeichneten Energieverlust kann das eingeschossene Projektil seine Energie bei nuklearen Stößen mit Gitteratomen abgeben (gestrichelte Kurve in Fig. 2). Abhängig vom Streuwinkel kann der Impulsübertrag dabei sehr groß sein. Der maximale Energieübertrag T_{Max} ergibt sich in der klassischen Mechanik aus

$$T_{\text{Max}} = 4 M_1 M_2 E (M_1 + M_2)^{-2} \quad (3)$$

mit den Massen des Projektils und des Gitteratoms M_1 und M_2 und der Energie E des Projektils. Kinchin und Pease /54/ schätzten die Zahl der stabil verlagerten Atome und Leerstellen (sogenannte Frenkelpaare) mit einem

Modell ab, das annimmt, daß jedes Atom, das bei einem Stoß eine Energie größer als die Schwellenenergie E_d bekommt, aus seiner Gitterposition versetzt wird und seinerseits neue Strahlenschäden erzeugen kann, solange der Energieübertrag größer als E_d ist. Im Graphit ist diese Schwellenenergie abhängig von der Einschubrichtung in den Kristall. Für die Richtung parallel zur hexagonalen Achse wird ein Wert von 25 eV /55,56/ und senkrecht zur hexagonalen Achse von 30 - 60 eV /57,58/ angegeben. In isotropen Graphiten bestimmt die niedrigste Schwellenenergie den Einsatz der Frenkelpaar-Erzeugung.

Die Implantation geladener Teilchen kann mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen auf der Basis angenommener Wechselwirkungspotentiale und der Annahme einer Schwellenenergie nachvollzogen werden /59/. Dabei erhält man unter anderem die Tiefenverteilung des Implantats und der erzeugten Strahlenschäden.

Ist die erzeugte Stoßkaskade so verdünnt, daß zu keinem Zeitpunkt ein lokales Schmelzen auftritt /60/, so bestehen die primär erzeugten Strahlenschäden in Frenkelpaaren. In Abhängigkeit von der Beweglichkeit der Frenkelpaare heilen die Strahlenschäden wieder aus, oder es bilden sich ausgedehnte Defekte. Im Graphit sind die so erzeugten Zwischengitteratome im wesentlichen an zwei Prozessen beteiligt, nämlich der Rekombination mit den Leerstellen und der Zusammenlagerung mit anderen Zwischengitteratomen zu Clustern zwischen den Ebenen /1/ (Fig. 3). Reynolds et al. /61/ berichten von einer Aktivierungsenergie, die bei der Rekombination von Zwischengitteratomen und Leerstellen überwunden werden muß. Zwischengittercluster bilden sich nach Untersuchungen von Woolley /62/ überwiegend homogen im Graphit verteilt. Die heterogene Nukleation an Korngrenzen, Versetzungen und Verunreinigungen ist demgegenüber vernachlässigbar. Erste Untersuchungen von Goggin et al. /43/ berichten von einer unterschiedlichen thermischen Stabilität von Zwischengitterclustern. Dies wurde später von Harker et al. /63/, Iwata et al. /64/ und Reynolds et al. /65/ detailliert untersucht und folgendermaßen zusammengefaßt: Bei Temperaturen ab etwa 200 K beginnen sich Zwischengitteratome zu C_2^- und C_3^- -Clustern zusammenzulagern,

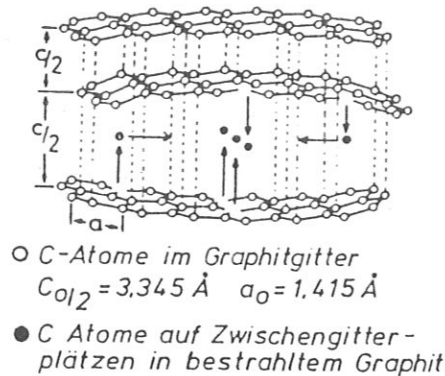


Fig. 3: In strahlengeschädigtem Graphit sind Leerstellen und Zwischengitteratome vorhanden. Die Zwischengitteratome können sich zu Clustern zusammenlagern, die das Gitter deformieren. (Die Abb. wurde Ref. /15/ entnommen.)

bei Temperaturen oberhalb 300 K bzw. 400 K werden sie beweglich. Bei noch höheren Temperaturen ($T \geq 500 \text{ K}$) werden die Cluster instabil und beginnen sich aufzulösen /49,58,64/.

Die Leerstellen werden erst ab etwa 1000 K beweglich (s. Kap. 2.2). Neben der Rekombination mit Zwischengitteratomen können sich die Leerstellen auch zu Leerstellenlinien zusammenlagern und dann in der Linie annihilieren.

Eine typische Beobachtung bei neutronenbestrahltem Graphit ist das "Neutronenschwellen". Darunter versteht man eine Ausdehnung des Materials senkrecht zu den Ebenen und eine Kontraktion parallel zu den Ebenen (Fig. 4). Kelly et al. /66/ entwickelten 1966 ein Modell, das diese Dimensionsänderungen erklären kann. In diesem Modell wird das Schwellen in der c-Richtung durch die Bildung von Zwischengitterclustern gedeutet, die zu neuen Zwischenebenen heranwachsen. Das Schrumpfen in der a-Richtung entsteht durch den Kollaps von Leerstellenlinien. Auch in diesem Modell wird eine repulsive Barriere für die Rekombination eines Zwischengitteratoms mit einer Leerstelle angenommen (0.3 eV). Eine Modifikation des Modells von 1977 berücksichtigt zusätzlich die Sättigung von Strahlenschäden /67/.

Nur wenig Information existiert über Strahlenschäden in Graphit durch Ionenbeschuss. Dabei wird im Gegensatz zu Neutronen nur eine dünne Oberflächenschicht geschädigt, und andere Meßmethoden sind erforderlich.

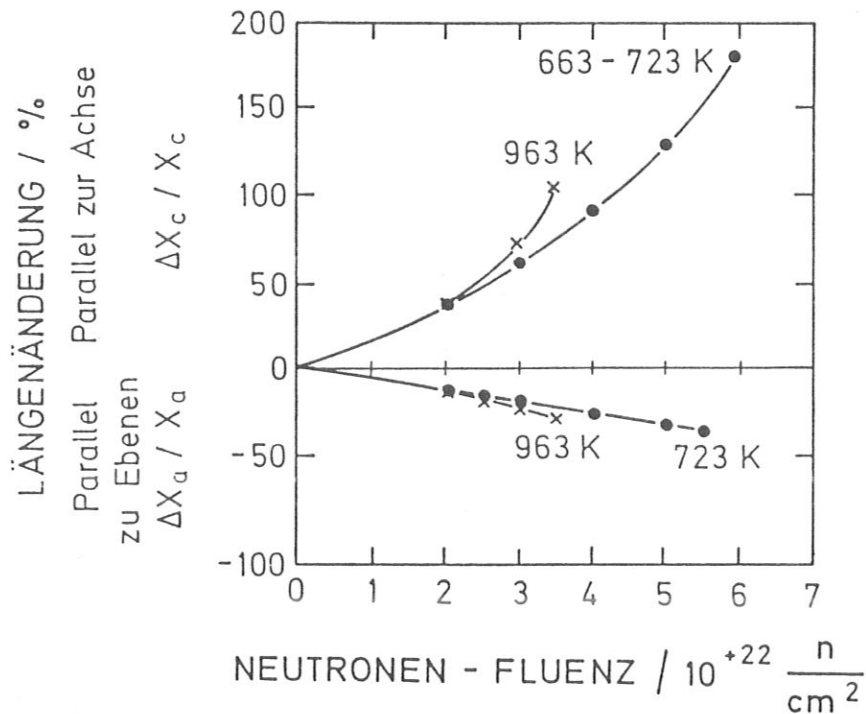


Fig. 4: Neutronenbestrahlung von pyrolytischem Graphit führt zu dessen Schwellen in Richtung der hexagonalen Achse und zur Kontraktion innerhalb der Basalebene. Dieser als Neutronenschwellen bezeichnete Effekt ist temperaturabhängig. (Die hier dargestellten Ergebnisse wurden Ref. /1/ entnommen.)

Elman et al. /68/ und Wright et al. /69/ untersuchten die durch implantierte Ionen verursachten Strahlenschäden mit der Ramanspektroskopie und fanden, daß die Schädigung mit der Masse der implantierten Ionen wächst. Obwohl schon kleine Fluenzen ($10^{15} \text{ }^{11}\text{B/cm}^2$) ungeordnete Bereiche erzeugen, wird in keinem Fall eine Karbid-Bildung beobachtet. Durch Ionenchanneling wurde das Ausheilen dieser ausgedehnten Schäden untersucht. Es beginnt bei Temperaturen um 1000 K und geschieht von geordneten Bereichen her epitaktisch. Vollständiges Ausheilen erfordert Temperaturen bis 3000 K /70-73/.

2.4 Strahleninduzierte Diffusion

Während der Bestrahlung mit energetischen Ionen oder Neutronen können die Atome des bestrahlten Materials eine beschußinduzierte Erhöhung oder Erniedrigung ihrer Beweglichkeit erfahren. Man unterscheidet dabei vier verschiedene Mechanismen, die auch gekoppelt auftreten können. Als erstes

sei die Bewegung aufgrund atomarer Kollisionen genannt, also ein rein ballistischer Effekt. Dieser Mechanismus wird beim "Ionenstrahlmischen" angewandt, wobei eine implantierte oder anderweitig aufgebraachte Fremdatomverteilung durch anschließenden Beschuß, oft mit Edelgasionen, mit dem Wirtsgitter gemischt wird /74/. Auch die Rückstoß-Implantation von auf der Oberfläche aufgedampften Fremdatomen in das Material basiert auf diesem Mechanismus. Dieses Verfahren wird z.B. dazu verwandt, um Stähle im Oberflächenbereich abriebsfester zu machen /75/. Der zweite Transportmechanismus, die strahleninduzierte Diffusion, ist eine Folge der Erzeugung beweglicher Punktdefekte, die im Material eine große Strecke diffundieren, bis sie annihilieren oder sich zusammenlagern /4/. Durch die Bestrahlung können auch ausgedehnte Defekte wie Versetzungen erzeugt werden. Die dadurch entstehenden Diffusionskanäle können eine schnelle Migration bewirken /76/. Der vierte Mechanismus besteht in der Erzeugung von Haftstellen /77/ und bewirkt eine Reduktion der Beweglichkeit.

Roth et al. / 9/ haben gezeigt, daß beim Deuteriumbeschuß von Graphit die strahleninduzierte Diffusion der verantwortliche Transportmechanismus ist. Aus diesem Grund wird im folgenden vorwiegend auf diesen Mechanismus eingegangen. Die in das Material eindringenden energetischen Ionen erzeugen Leerstellen und Zwischengitteratome, die in dem Wirtsgitter entsprechend ihrer Migrationsenergie thermisch diffundieren. Die Größen, die diesen Prozeß entscheidend beeinflussen, sind die Produktionsraten von Leerstellen und Zwischengitteratomen, deren Migration und die Wahrscheinlichkeiten für die Rekombination von Zwischengitteratomen mit Leerstellen, für die Annihilation von Mehrfachleerstellen, für die Agglomeration von Zwischengitteratomen und für den Einfang an unbeweglichen Haftstellen.

Eine der ersten Arbeiten über strahleninduzierte Diffusion stammt von Dienes et al. /78/. Sie befaßt sich mit der verstärkten Diffusion in Messing unter Neutronenbeschuß. Bedingt durch die Bedeutung dieses Prozesses für die Halbleitertechnologie und die Verbesserung der Eigenschaften metallischer Werkstoffe beschäftigen sich die meisten Arbeiten mit der strahleninduzierten Diffusion in Silizium oder in Metallen. In Silizium wurde unter anderem die durch Protonen induzierte Diffusion von Bor, Phosphor und Arsen untersucht /79/. Mudt et al. /80/ und Kim et al. /81/

fürten Untersuchungen über die strahleninduzierte Diffusion in Kupfer durch. Die verstärkte Diffusion eines Nickel-Markers in Mangan unter Bestrahlung mit Ni-Ionen wird durch die Diffusion von Leerstellen bestimmt /82/. In diesem Fall findet aufgrund des inversen Kirkendall-Effektes, d.h. der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der beiden Metalle, eine Verschiebung des Nickel-Markers zu größeren Tiefen statt. In einigen Systemen wie TiC und SiC ist die strahleninduzierte Diffusion mit einer strahleninduzierten Segregation gekoppelt /83,84/. Dionisio et al. /75/ haben die strahleninduzierte Diffusion von aufgedampftem Zinn in Stahl mit der direkten Implantation verglichen. In beiden Fällen findet sich eine Passivierung gegen Oxydation und Abrieb. Für technische Anwendungen eignet sich die strahleninduzierte Diffusion besser als die direkte Implantation, da kleinere und einfachere Beschleuniger ausreichen und somit mit einer kostengünstigeren Technik das gleiche Resultat erreicht werden kann.

In einer Theorie über Strahlenschäden in Graphit deutet B.T. Kelly /68/ das Neutronenschwellen mit der Annahme einer strahleninduzierten Selbstdiffusion. Die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment gibt einen indirekten Hinweis auf die Existenz der strahleninduzierten Diffusion auch in Graphit. Direkte Messungen der strahleninduzierten Selbstdiffusion in Graphit mittels eines ^{13}C -Markers stammen von Roth et al. /9/. Diese Experimente untersuchten die Diffusion ausschließlich senkrecht zu den Graphitebenen. Die Strahlenschäden wurden mit Deuterium-Ionen erzeugt. Die Autoren schlagen ein Modell der strahleninduzierten Diffusion vor, das auf den Gleichungen von Dienes et al. /78/ aufbaut. Messungen der strahleninduzierten Diffusion in der Richtung parallel zu den Gitterebenen liegen bisher nicht vor, obwohl in dieser Richtung eine bevorzugte Diffusion zu erwarten ist /8/.

2.5 Zerstäubung und Sublimation von Graphit

Trifft ein energetisches Ion auf einen Festkörper, so überträgt es dabei Energie auf die Gitteratome. Nehmen die an der Oberfläche lokalisierten Atome dabei mehr Energie auf als der Oberflächenbindungsenergie entspricht, so können sie den Festkörperverband verlassen. Dieser Prozeß ist durch den Stoß bestimmt. Man nennt ihn physikalische Zerstäubung.

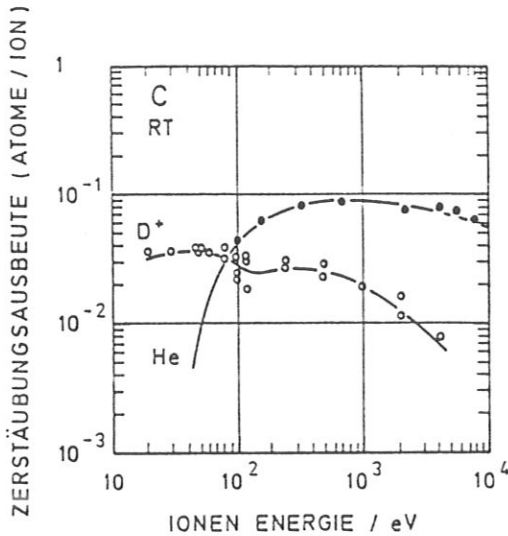


Fig. 5: Die Zerstäubungsausbeute von Graphit ist abhängig von Energie und Masse der eingeschossenen Ionen. Wie hier für den Beschuß bei Raumtemperatur zu sehen, überwiegt bei niedrigen Energien die durch Wasserstoff erzeugte Zerstäubung diejenige von Helium. Dies ist eine Folge der Entstehung von Kohlenwasserstoffen und wird chemische Zerstäubung genannt. (Die hier dargestellten Ergebnisse wurden Ref. /85/ entnommen.)

Die Zerstäubungsausbeute Y ist das Verhältnis der emittierten Gitteratome pro eintreffendem Teilchen. Diese Zerstäubungsausbeute hängt von Energie und Masse der zerstäubenden Teilchen ab (Fig. 5), da dadurch auch der Energieübertrag auf das Gitteratom mitbestimmt wird /85/. Die physikalische Zerstäubung ist ihrer Definition nach unabhängig von der Temperatur, das findet auch für viele Materialien bei Beschuß mit leichten Ionen experimentelle Bestätigung /86/. Bei niedrigen Beschußenergien wird der maximale Energieübertrag auf die Gitteratome vergleichbar mit der Oberflächenbindungsenergie, so daß die physikalische Zerstäubung stark abnimmt. Wie in Fig. 5 zu sehen, ist das für den Beschuß von Graphit mit Wasserstoff nicht der Fall. Der hierfür verantwortliche Prozeß wird chemische Zerstäubung genannt. Bei Raumtemperatur (Fig. 5) ist dieser Effekt auf Einschußenergien von einigen Elektronenvolt beschränkt. Mit zunehmender Targettemperatur gewinnt die chemische Zerstäubung auch bei höheren Projektilenergien an Bedeutung. In Fig. 6 sieht man ein durch die chemische Zerstäubung bewirktes Maximum der Zerstäubungsausbeute bei Beschuß mit Wasserstoff und Deuterium bei einer Temperatur von etwa 900 K /87,88/. Die chemische Zerstäubung beruht auf der Bildung von Kohlenwasserstoffmolekülen während des Beschusses, die dann thermisch von der Oberfläche desorbieren. Sie ist stark temperaturabhängig, da für die Bildung der Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Methan, eine Aktivierungsenergie überwunden werden muß /89/.

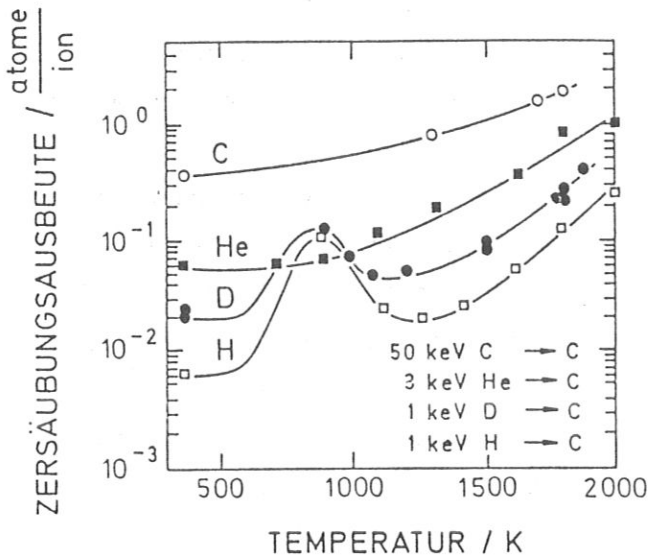


Fig. 6: Die Zerstäubung von Graphit ist temperaturabhängig. Die Maxima bei 900 K für den Beschuß mit Wasserstoff sind eine Folge der chemischen Zerstäubung. (Die Abb. wurde Ref. /87/ entnommen).

Im Gegensatz zur chemischen Zerstäubung tritt der Anstieg der Zerstäubungsausbeute von Graphit mit der Temperatur oberhalb von 1200 K auch bei Beschuß mit Edelgasen oder anderen Ionen auf. Die Energieverteilung der emittierten Kohlenstoffatome entspricht in etwa der Boltzmannverteilung für eine Temperatur, die der jeweiligen Oberflächentemperatur des Graphits entspricht /90/. Aus diesem Grund nennt man dieses Regime strahleninduzierte Sublimation. Roth und Möller /91/ erklären diese Art der Zerstäubung mit der Bildung von Zwischengitteratomen im Graphit, die an die Oberfläche diffundieren und von dort sublimieren.

Bei Temperaturen oberhalb 2500 K übersteigt die thermische Sublimation den durch den Beschuß bewirkten Anteil. Der Sublimationspunkt von Graphit wird mit einer Temperatur von 3640 K bei einem Druck von 1 atm angegeben /92/.

2.6 Wasserstoff in Graphit

Wird Graphit mit energetischem Wasserstoff ($E > 100$ eV) beschossen, so treten verschiedene Prozesse auf, wie die Reflektion eines Teils der Atome an der Oberfläche, das Einfangen von Wasserstoff, dessen Permeation durch das Material oder die Reemission an der beschossenen Oberfläche. Da diese Prozesse für den Wasserstoffkreislauf in Plasmaexperimenten von großer Bedeutung sind, werden große Anstrengungen unternommen, um diese zu verstehen. Dies hat sich bisher jedoch noch nicht in einem einheitlichen Modell niedergeschlagen /93,94/.

Im folgenden wird das Verhalten von implantiertem Wasserstoff in Graphit in groben Zügen beschrieben. Bei Beschuß mit kleinen Wasserstoffdosen ($5 \cdot 10^{17}$ H/cm²) wird der Wasserstoff am Ende seiner Reichweite im Gitter gebunden. Bei Raumtemperatur-Implantation kann Wasserstoff bis zu einer Sättigungskonzentration von 0.4 H/C in Graphit aufgenommen werden; weitere Implantation erhöht diese Sättigungskonzentration nicht. Mit steigender Implantationstemperatur fällt die Sättigungskonzentration von Wasserstoff und liegt bei 1150 K etwa bei 4 at% /95/. Weiterer Beschuß führt zu einer Sättigung auch im Oberflächenbereich /96/. Der nicht eingefangene Wasserstoff verläßt den Graphit durch die Oberfläche. Heizt man bei Raumtemperatur implantierte Proben, so findet man eine bedeutende Wasserstoffabgabe im Temperaturbereich zwischen 900 und 1200 K /95,97/. Der im Graphit eingefangene Wasserstoff kann bei einer anschließenden zweiten Implantation ausgetauscht werden, wie Experimente mit verschiedenen Wasserstoffisotopen zeigen /86/. Messungen mit Raman-Spektroskopie, der Beugung hoch-energetischer Elektronen (RHEED) und Photoemissionsexperimente (XPS) legen nahe, daß der Wasserstoff an Strahlenschäden chemisch gebunden wird /98,99,100/. Das wird auch durch Messungen belegt, die zeigen, daß der Einfang von Wasserstoff an vorbestrahlten Proben größer ist als an ungeschädigten /101/. Die modellmäßige Beschreibung des Bindungsverhaltens implantierten Wasserstoffs ist derzeit noch empirisch. Ein einfaches Modell für die Wasserstoffaufnahme benutzt einen modifizierten Wirkungsquerschnitt für die Desorption des Wasserstoffs von den Haftstellen und geht davon aus, daß diese Desorption proportional zur eingefangenen Wasserstoffkonzentration ist /89/. Ein anderes phänomenologisches Modell basiert auf dem Einfang von Wasserstoff an Haftstellen bis zur Sättigungskonzentration /102,103/. Ist diese erreicht, so diffundieren in der Folge eintreffende Wasserstoffatome ohne irgendwelchen Einfang aus dem Implantationsbereich. Möller und Scherzer /104/ fanden in Isotopen-Austausch-Experimenten eine Rekombination von an Haftstellen desorbierten Atomen zu Molekülen, die dann an die Oberfläche migrieren. Der Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen favorisiert die Vorstellung, daß die Desorption von der Haftstelle durch Energietransfer beim Stoß initiiert wird und nicht durch elektronische Anregung.

3. Experimentelle Methode und Apparatur

Das Prinzip dieser Experimente zur Kohlenstoffselbstdiffusion besteht in der Beobachtung der Veränderung einer ^{13}C -Marker-Verteilung in Graphit durch den Beschuss mit Deuterium. Die ^{13}C -Marker-Verteilung wird vor und nach dem Deuterium-Beschuss mit Rutherford-Rückstreuung (RBS) bestimmt. Figur 7 zeigt das chronologische Vorgehen bei diesen Experimenten, die einzelnen Stationen werden im folgenden besprochen.

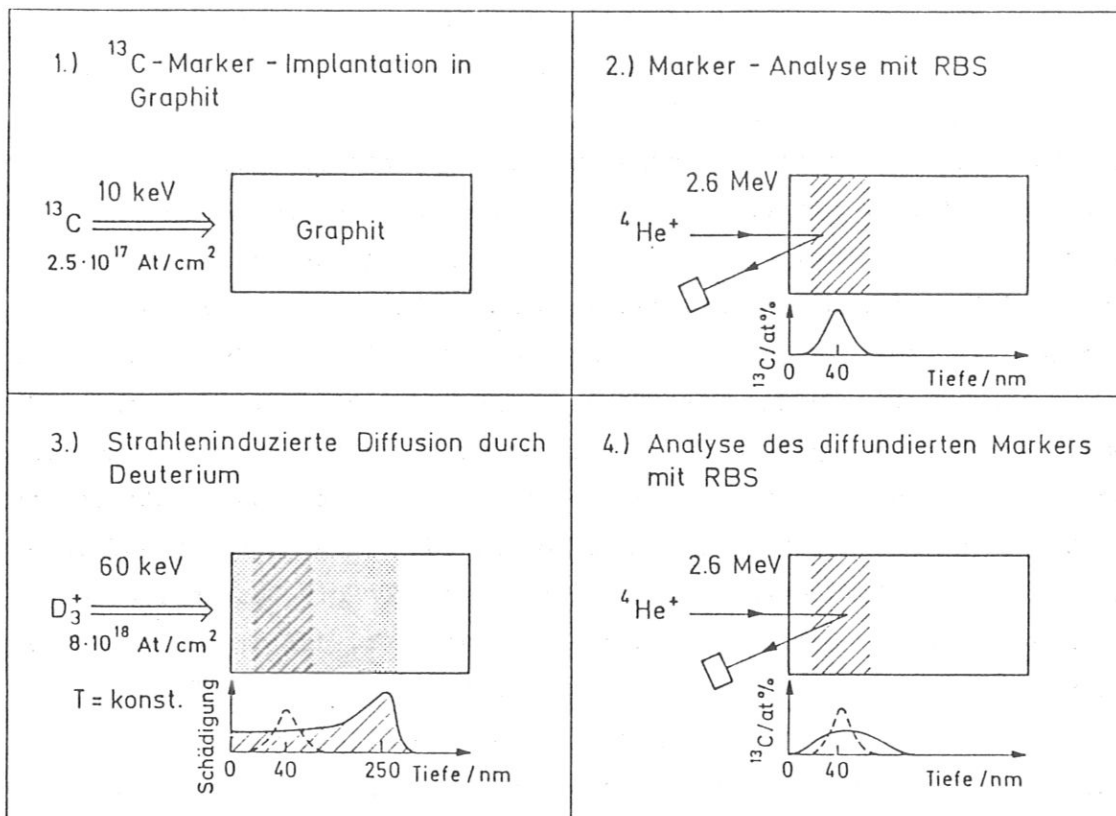


Fig. 7: Der polierte Graphit wird mit einem ^{13}C -Marker implantiert und die daraus resultierende Markerverteilung mit Rutherford-Rückstreuung (RBS) bestimmt. Der Beschuss mit Deuterium bei konstanter Temperatur initiiert die strahleninduzierte Diffusion. Dadurch bedingte Veränderungen der Markerverteilung werden wieder mit RBS analysiert.

3.1 ^{13}C -Marker-Technik

Kohlenstoff tritt in zwei verschiedenen stabilen Isotopen auf: ^{12}C und ^{13}C . In natürlichem Kohlenstoff liegt das Isotop mit der Masse 13 mit einem Anteil von 1.1 at% vor. Für Experimente zur Selbstdiffusion in Graphit wurde bisher meistens das instabile ^{14}C verwendet /21,22/ und sehr empfindlich in Aktivierungsmessungen nachgewiesen. Entsprechend massenselektive Methoden wie RBS oder Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) erlauben die experimentell einfacher zu handhabende ^{13}C -Methode.

Die beiden stabilen Isotope ^{12}C und ^{13}C verhalten sich chemisch identisch. Bezüglich der Diffusion weiß man jedoch, daß Isotopeneffekte auftreten. Franklin /105/ hat die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Masse gemäß

$$D \sim M^{-1/2} \quad (4)$$

beschrieben. Bezüglich der beiden Kohlenstoffisotope ergibt sich daraus ein Isotopeneffekt von nur 4%. Er wird im weiteren vernachlässigt.

Da in dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen der strahleninduzierten Diffusion und der strahleninduzierten Sublimation untersucht werden soll, wurde der ^{13}C -Marker in einen oberflächennahen Bereich implantiert. Diese Implantation wurde von Dr. E. Hechtel an der TU München mit einer Energie von 10 keV und einer Fluenz von $2.5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² bei Raumtemperatur durchgeführt. Der ^{13}C -Strahlfleck ist so groß, daß vier Graphittargets der Größe $5 \times 40 \text{ mm}^2$ gleichzeitig dotiert werden können. Der auf diese Weise eingebrachte ^{13}C -Marker hat eine Tiefenverteilung mit einer maximalen Konzentration von 30 at% in einer Tiefe von 40 nm. Das Tiefenprofil gleicht einer gaußförmigen Verteilung. Der größte Unterschied der maximalen ^{13}C -Konzentrationen zwischen der Mitte des Targets und dem äußersten für eine Messung verwendeten Randbereich beträgt etwa 5 at% bei einer Distanz von 16 mm. Die laterale Verteilung ist somit über den gesamten Bereich sehr homogen, so daß Konzentrationsunterschiede parallel zur Oberfläche gegenüber denjenigen senkrecht zur Oberfläche vernachlässigt werden können. Die Implantation wurde in allen Fällen senkrecht zur Oberfläche vorgenommen.

Vor den nachfolgenden Behandlungen wurden die implantierten Graphitproben für 10 Minuten bei 1423 K ausgeheizt, um die bei der Implantation eventuell erzeugten Zwischengittercluster aufzulösen /106/. Dabei wurde keine Verbreiterung der Profile beobachtet.

3.2 Analyse der ^{13}C -Markerverteilung

Zur Messung der ^{13}C -Tiefenprofile wurde die RBS-Technik angewandt. An einigen Proben wurden zusätzlich SIMS-Messungen durchgeführt.

Die Grundlagen der RBS-Methode sind in verschiedenen Arbeiten behandelt worden /107,108,109/. Eine Standardanwendung von RBS besteht in der Aufnahme von Tiefenprofilen einer Fremdatomverteilung in der Festkörpermatrix. Als Sonde verwendet man dazu Ionen mit Energien von 100 keV bis zu einigen MeV, die in das Target geschossen werden. Beim Durchgang durch das Material erleiden diese Projektile einen Energieverlust, der von der Einschußenergie, der Projekttilart und der Zusammensetzung des Targets abhängt. Es besteht eine durch den Wirkungsquerschnitt gegebene Wahrscheinlichkeit, daß dieses Teilchen mit einem Matrixatom oder einem Fremdatom zusammenstößt und dabei einen Teil seiner Energie an dieses Targetatom abgibt. Bei dem Stoß eines leichten Projekttils mit einem schweren Targetatom kann das Teilchen dabei wieder in Richtung Oberfläche reflektiert werden. Der Energieübertrag beim Stoß ist durch den Stoßwinkel und die Massen der Stoßpartner bestimmt. Auf dem Weg nach dem Stoß zur Oberfläche erleidet das Teilchen erneut einen Energieverlust. Die Wahrscheinlichkeit der Rückstreuung in mehr als einem zentralen Stoß ist im Energiebereich von einigen MeV sehr klein. Ein Teil der auf diese Weise reflektierten Projektile, die den Festkörper wieder verlassen, werden mit einem Detektor nachgewiesen, und ihre Energie wird bestimmt. Sind der Energieverlust im Targetmaterial und der Energieübertrag beim Stoß bekannt, so kann aus der Teilchenenergie geschlossen werden, in welcher Tiefe des Targets der Stoß stattfand. Da die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß mit einem Fremdatom von dessen Konzentration abhängt, kann aus der Zahl der rückgestreuten Teilchen pro Energieintervall die Fremdatomverteilung berechnet werden.

Wird das Projektil mit der Energie E_a senkrecht zur Targetoberfläche eingeschossen und erleidet die Abbremsung dE/dx , so hat es in der Tiefe x die erniedrigte Energie E_a^*

$$E_a^* = E_a - \int_0^x dE/dx' dx' \quad (5)$$

Mit dieser Energie stößt es nun mit einem Targetatom und hat danach die Energie E_b

$$E_b = K \cdot E_a^* \quad (6)$$

wobei im Laborsystem die Kinematikfunktion K gegeben ist durch

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (7)$$

mit dem Streuwinkel θ , der Projektilmasse M_1 und der Targetmasse M_2 . Das Teilchen verläßt dann das Target nach erneuter Abbremsung mit der Energie E_b^*

$$E_b^* = E_b - \int_0^{x/\cos \beta} dE/dx' dx' \quad (8)$$

mit dem Winkel β zur Targetnormalen. Die Größe

$$S'(E_a) = dE/dx \Big|_{E_a} \quad (9)$$

nennt man Bremsvermögen.

Die Zahl der an der Atomsorte A in den Detektor rückgestreuten Teilchen mit der Energie E_b^* , die in einem Kanal der Breite ΔE nachgewiesen werden, ergibt sich aus

$$Y_A(x) = N_1 \Delta \Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_a^*) n_A(x) \frac{\Delta E}{S(E_b^*) \left[K \frac{S(E_a^*)}{S(E_b)} + \frac{1}{\cos \beta} \right]} \quad (10)$$

mit der Zahl der eintreffenden Projektile N_1 , dem Detektorraumwinkel $\Delta\Omega$ und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ am Ort des Stoßes und der Teilchendichte n_A . Das Produkt $N_1 \cdot \Delta\Omega$ kann entweder direkt aus der Messung von N_1 und $\Delta\Omega$ oder aus der Zahl der an der Matrixoberfläche gestreuten Teilchen ermittelt werden (interne Kalibrierung) /107/. Hat die Probe an der Oberfläche nur eine Atomsorte B und ist damit die Konzentration $n_B(0)$ bekannt, so ergibt sich

$$N_1 \cdot \Delta\Omega = \frac{Y_B(0)}{\Delta E} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{-1} [KS(E_a) + S(KE_a)/\cos\beta] \frac{1}{n_B(0)} \quad (11)$$

aus der Höhe der Rückstreuante $Y_B(0)$.

Für den Fall der Analyse eines ^{13}C -Markers in einer ^{12}C -Matrix ist es wichtig, eine gute Auflösung der beiden Isotope zu erreichen. Bezeichnet man mit ΔM_2 die Massendifferenz der beiden aufzulösenden Isotope und mit ΔE_1 die aus dem Massenunterschied resultierende Energiedifferenz der detektierten Teilchen, so ergibt sich für die Massenauflösung /107/

$$\frac{\Delta M_2}{\Delta E_1} = \frac{(M_1 + M_2)^3}{4 E_0 M_1 (M_2 - M_1)} \quad (12)$$

Je kleiner der Ausdruck $\Delta M_2/\Delta E_1$ ist, um so besser ist die Massenauflösung.

Figur 8 zeigt die Abhängigkeit dieser Größe von der Targetmasse M_2 für verschiedene Projektile. Die beste Massenauflösung für Kohlenstoff erhält man demnach für die Projektilmassen drei und vier. Wegen des günstigen Verlaufs des $^{13}\text{C}(\alpha, \alpha)^{13}\text{C}$ Wirkungsquerschnitts wird ^4He dem ^3He für die RBS-Analyse vorgezogen. Wie in Gleichung (12) zu sehen, verbessert sich die Massenauflösung mit zunehmender Einschußenergie E_0 . Für große Analysetiefen überlagern sich die Rückstreusignale von ^{12}C und ^{13}C . Aus diesem Grund können mit RBS die Profile nur bis zu einer maximalen Tiefe aufgenommen werden.

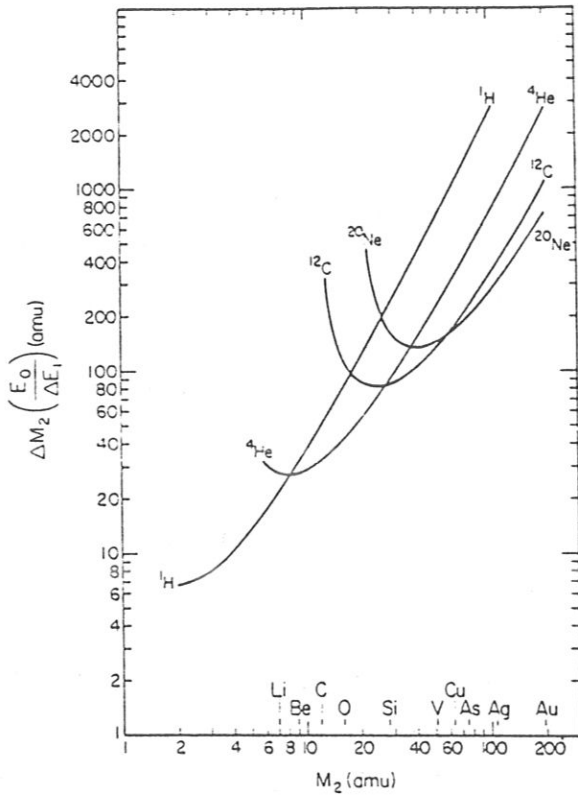


Fig. 8: Die mit RBS erreichbare Massenauflösung hängt von der Projektil- und Targetmasse ab. Je größer die zu einer Massendifferenz gehörige Energiedifferenz ist, um so besser ist die Massenauflösung. Um verschiedene Kohlenstoffisotope im Graphit auflösen zu können, eignet sich am besten ^4He als Analyseion. (Die Abb. wurde Ref. /107/ entnommen.)

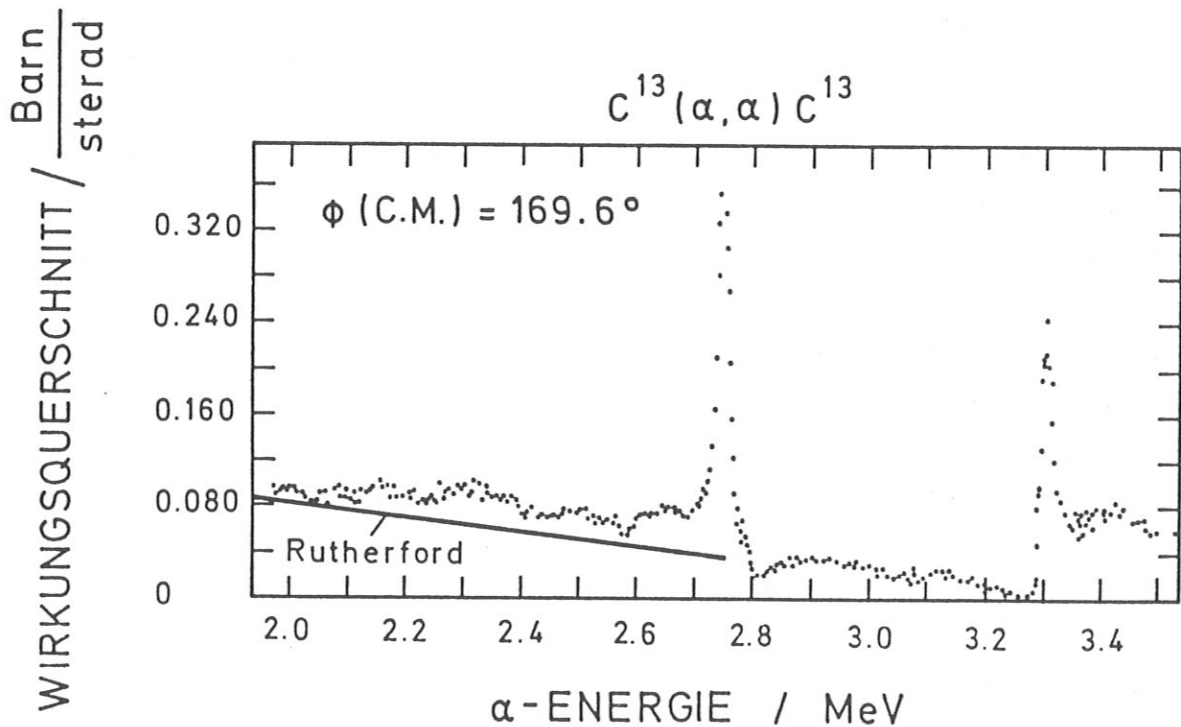


Fig. 9: Der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion $^{13}\text{C}(\alpha, \alpha)^{13}\text{C}$ zeigt im Energiebereich von 2 bis 3.5 MeV erhebliche Abweichungen vom Rutherford-Wirkungsquerschnitt /110/.

Figur 9 gibt den Verlauf des $^{13}\text{C}(\alpha, \alpha)^{13}\text{C}$ -Wirkungsquerschnitts wieder /110/. Es liegen resonanzartige Strukturen bei 2.75 und 3.3 MeV vor. Für die Gewinnung einer Tiefenverteilung aus einem RBS-Spektrum ist ein möglichst glatter Verlauf des Wirkungsquerschnitts mit der Energie wichtig, da man bei der Auswertung einen Übergang von infinitesimalen Tiefenschritten zu diskreten Tiefen und damit auch diskreten Energieschritten vornimmt und dabei davon ausgeht, daß sich der Wirkungsquerschnitt innerhalb einer Schrittweite nicht verändert. Deshalb muß man für Tiefenprofile die Resonanzen im Wirkungsquerschnitt vermeiden, und es wurde der Bereich bis 2.6 MeV gewählt, in dem der Wirkungsquerschnitt gegenüber dem Rutherford-Querschnitt um etwa 50% erhöht ist. Dadurch ergibt sich eine erhöhte Empfindlichkeit für ^{13}C gegenüber ^{12}C .

Die Energie von 2.6 MeV ist gleichzeitig auch die maximale Energie, für die der verwendete Van-de-Graaf-Beschleuniger der Abteilung Plasma-Wand-Wechselwirkung des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik in Garching ausgelegt ist.

Figur 10a zeigt zwei RBS-Spektren von einem ^{13}C -Marker in Graphit. Das eine Spektrum wurde direkt nach der ^{13}C -Implantation aufgenommen. In beiden Fällen wurde die Analyse mit 2.6 MeV $^4\text{He}^+$ -Ionen durchgeführt mit einer Fluenz von $1.6 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm². Diese große Analysefluenz ist nötig, um die Profilform auflösen zu können. Das ^{13}C -Signal kann von dem ^{12}C -Signal bis zu einer Tiefe von ungefähr 150 nm aufgelöst werden. Wie in Kapitel 3.3 genauer beschrieben, wurde die strahleninduzierte Diffusion durch den Beschuß mit Deuterium initiiert, ein nach dem Beschuß bei 1423 K aufgenommenes Spektrum ist in Fig. 10a ebenfalls gezeigt. Die Veränderungen im ^{13}C -Signal sind eine Folge der strahleninduzierten Diffusion des Markers, darauf wird später im Detail eingegangen. Das ^{12}C -Rückstreusignal bleibt unverändert, nur an der Rückstreukante selbst sind durch die Diffusion des Markers verursachte Veränderungen zu sehen.

Figur 10b zeigt ein 2.0 MeV $^4\text{He}^+$ -Spektrum von HPG-PARA (die Oberfläche ist parallel zu den Ebenen geschnitten) vor und nach dem Beschuß mit $8 \cdot 10^{18}$ D⁺/cm² bei Raumtemperatur. Die geringere Analyseenergie bewirkt eine schlechtere Auflösung der beiden Isotope. Da aber bei dieser Energie der

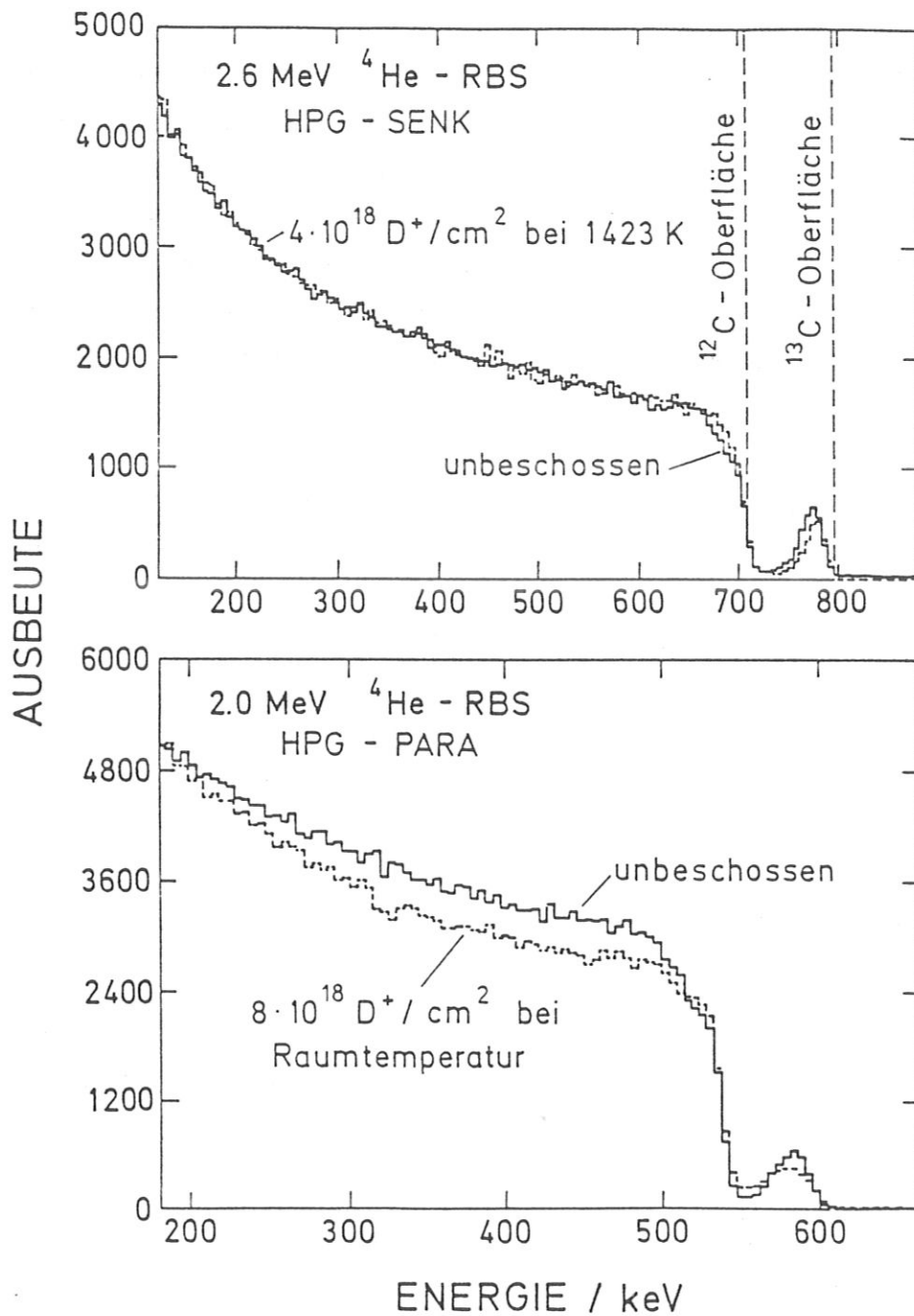


Fig. 10: Rückstreuenspektren von ^4He an mit ^{13}C implantiertem Graphit:

- a) Das Graphittarget wurde vor und nach dem Beschuß mit Deuterium bei 1423 K mit RBS bei einer Energie von 2.6 MeV analysiert.
- b) Der Beschuß mit Deuterium bei Raumtemperatur resultiert in einer Implantation von Wasserstoff, wodurch das ^{12}C -Rückstreusignal gegenüber dem Ausgangsspektrum erniedrigt wird. Die gegenüber a) geringere Analyseenergie führt zu einer schlechteren Massenauflösung der Kohlenstoffisotope.

Wirkungsquerschnitt größer ist, ist auch die Ausbeute der rückgestreuten Teilchen höher. Der Deuteriumbeschuß bei Raumtemperatur resultiert in einer Implantation von Deuterium, so daß bei der anschließenden RBS-Analyse das Target zusätzlich zu den ^{12}C und ^{13}C Atomen Deuterium enthält. Dadurch ist die Erniedrigung des ^{12}C -Signals bei Rückstreuenergien von 100 bis 550 keV bedingt. Deuterium macht sich in einer Veränderung des Bremsvermögens bemerkbar; es kann aufgrund seiner kleinen Masse keine ^4He -Teilchen zurückstreuen, so daß es nicht in einem Peak im RBS-Spektrum sichtbar wird.

Bei der Auswertung der Spektren wurde die interne Kalibrierung verwendet, d.h. $N_1 \cdot \Delta\Omega$ wurde aus der Höhe der Rückstreuante von ^{12}C bestimmt (Gl. 11). Um die für RBS-Messungen natürliche Tiefeneinheit at/cm² in gewohnte Tiefeneinheiten umzurechnen, ist es nötig, die Dichte des Materials zu kennen. Im folgenden wurde die Konversion von at/cm² in Zentimeter mit einer Massendichte von $\rho = 2.24 \text{ g/cm}^3$ vorgenommen, da die tatsächliche Dichte von mit Deuterium implantiertem Graphit nicht bekannt ist.

Mit einer angenommenen Deuterium-Konzentration von 30 at% erhält man für die Teilchendichten

$$n_{\text{C}} = \frac{\rho N_{\text{A}}}{M_{\text{C}}} = 1.13 \cdot 10^{23} \text{ at/cm}^3 \quad (\text{ohne Deuterium}) \quad (13)$$

$$n_{\text{C+D}} = \frac{\rho N_{\text{A}}}{0.3 M_{\text{D}} + 0.7 M_{\text{C}}} = 1.52 \cdot 10^{23} \text{ at/cm}^3 \quad (\text{mit Deuterium}) \quad (14)$$

davon $1.06 \cdot 10^{23} \text{ C/cm}^3$ Kohlenstoffatome.

Nach der Bragg'schen Regel /107/ ergibt sich der Bremsquerschnitt, das ist das Bremsvermögen dividiert durch die Teilchendichte, in einer Legierung AB aus den Bremsquerschnitt der Legierungspartner S_{A} , S_{B} und deren Konzentrationen c_{A} und c_{B} aus

$$S_{\text{AB}} = c_{\text{A}} S_{\text{A}} + c_{\text{B}} S_{\text{B}} \quad (15)$$

Mit $S_C = 27 \cdot 10^{-15}$ eV cm²/at für 2.0 MeV $^4\text{He}^+$ in Kohlenstoff /111/
und $S_D = 7.5 \cdot 10^{-15}$ eV cm²/at für ^4He in Wasserstoff /111/

ergibt sich

$$S_{CD} = 21.15 \cdot 10^{-15} \text{ eV cm}^2/\text{at}$$

oder für das Bremsvermögen

$$S_C = 305 \text{ eV/nm} \quad \text{für reinen Kohlenstoff}$$

und

$$S_{CD} = 321 \text{ eV/nm} \quad \text{für ein Gemisch aus Kohlenstoff und Wasserstoff.}$$

Somit wird das Heliumprojektil in dem deuterierten Kohlenstoff pro Tiefenelement stärker abgebremst. Wird einem Nachweiskanale eine Energie von 1000 eV zugeordnet, so entspricht dies in dem reinen Kohlenstoff einem Signal aus einer Tiefe von 3.28 nm bzw. aus 3.11 nm Tiefe für den implantierten Kohlenstoff. Die Tiefenskala erfährt also eine Dehnung von 5.2 %. Bei dem Durchgang durch diese Schichtdicke von 3.28 nm bzw. 3.11 nm, also dem einem Kanal entsprechenden Energieintervall, durchquert es ein Material mit einer Flächendichte von $3.7 \cdot 10^{16}$ C/cm² im Fall reinen Kohlenstoffs bzw. $3.3 \cdot 10^{16}$ C/cm² im deuterierten Kohlenstoff. Daraus ergibt sich auch die erniedrigte Rückstreuenausbeute pro Kanal.

Die Implantation von Deuterium muß auch bei der Angabe der Konzentration berücksichtigt werden. Bei den Proben, die nur ^{12}C und ^{13}C enthalten, ergibt sich die Konzentration aus der Rückstreukante zu

$$C^{12} = n_{C12} / [n_{C12} + n_{C13}] \quad (16)$$

$$\text{mit } n_{C12} + n_{C13} = 1.13 \cdot 10^{23} \text{ at/cm}^3$$

und in der deuterierten Probe

$$C^{12} = n_{C12} / [n_{C12} + n_{C13} + n_D] \quad (17)$$

mit

$$n_{C12} + n_{C13} + n_D = 1.52 \cdot 10^{23} \text{ at/cm}^3$$

für 30 at% Deuterium.

Damit die Konzentrationsangaben identisch sind, muß die Konzentration im deuterierten Fall mit dem Faktor

$$K = \frac{1.52}{1.13} = 1.36 \quad (18)$$

umgerechnet werden.

Aus der Abnahme des ^{12}C -Rückstreusignals in der deuterierten Probe kann unter der Annahme der Gültigkeit einer additiven Verknüpfung der Bremsvermögen (Braggsche Regel) /107/ ein Deuterium-Profil gewonnen werden (siehe Kapitel 3.3).

An einigen Proben wurden zusätzlich SIMS-Analysen von Dr. K. Wittmaack /112/ durchgeführt. Zur Zerstäubung wurden 4 keV O_2^+ -Molekülionen verwendet. Der Vorteil von SIMS besteht darin, daß es keine Einschränkung in der Tiefe gibt, während für RBS die Analysentiefe für ^{13}C durch die Überlappung des ^{13}C -Signals mit dem ^{12}C -Signal auf etwa 150 nm beschränkt ist. So wurde SIMS hauptsächlich angewendet, um den Verlauf der Marker-Verteilung tief in der Matrix zu untersuchen. SIMS-Messungen sind im Prinzip nicht quantitativ, konnten aber an dem natürlichen ^{13}C -Gehalt von 1 at% und an der ^{12}C -Intensität in nicht implantierten Tiefen geeicht werden. Die Tiefenskala wurde mit der Kratermethode kalibriert. Dabei wird die Tiefe eines durch die Zerstäubung mit einer bekannten Fluenz erzeugten Kraters ausgemessen und somit der Zusammenhang zwischen Beschußdosis und Tiefe bestimmt. Während die RBS-Analysen in situ mit der Deuterium-Bestrahlung ausgeführt wurden, konnten die SIMS-Messungen erst nachträglich in einer anderen Apparatur durchgeführt werden.

3.3 Erzeugung von Strahlenschäden mit Deuterium

Als Ionen, die die Strahlenschäden erzeugen, werden in dieser Arbeit Deuterium-Ionen gewählt, um die gewonnenen Ergebnisse auf die Verhältnisse in Plasmaexperimenten anwenden zu können. Die Proben wurden mit 60 keV D_3^+ beschossen, da die mit dem Beschleuniger PHARAO /113/ erreichbaren atomaren Flußdichten für D^+ und D_2^+ unter denjenigen von D_3^+ liegen. Damit haben die Teilchen eine Energie von 20 keV pro Deuteriumkern.

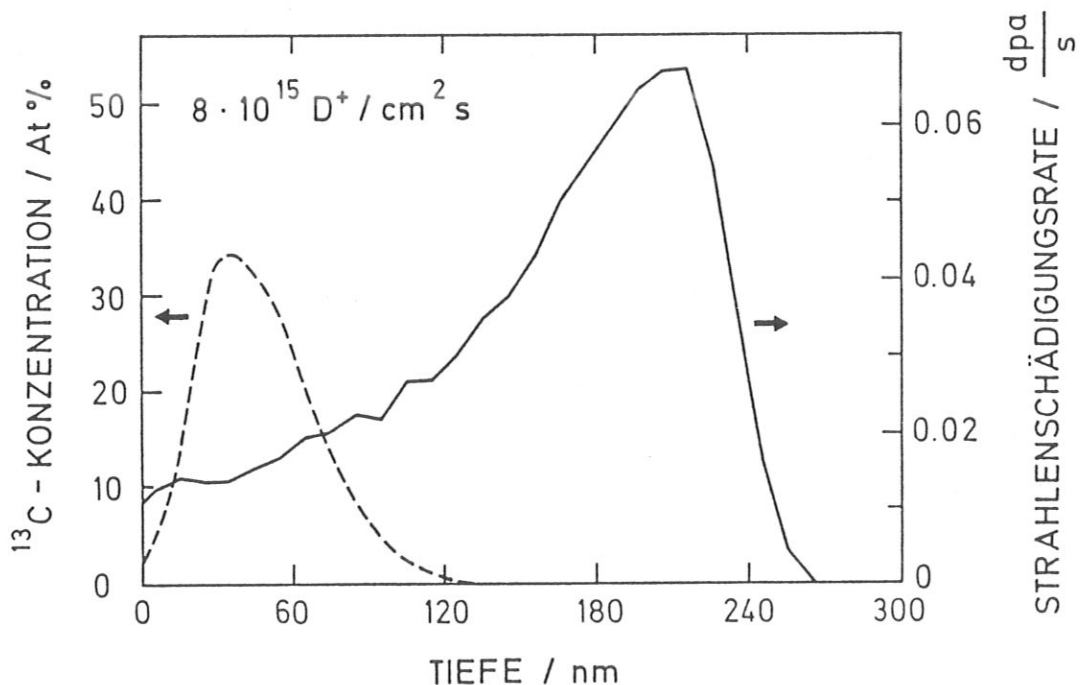


Fig. 11: Während die maximale Konzentration der ^{13}C -Marker-Verteilung bei einer Tiefe von etwa 40 nm liegt, wurde die Deuteriumenergie so gewählt, daß Strahlenschäden auch in größerer Tiefe erzeugt werden. Die hier dargestellte Tiefenverteilung der Erzeugungsrate von Frenkelpaaren wurde mit dem TRIM-Programm berechnet /114/.

Figur 11 zeigt die Tiefenverteilung der erzeugten Strahlenschäden für den Beschuß von amorphem Graphit mit 20 keV D^+ , wie sie mit dem Monte-Carlo-Programm TRIM /114/ mit einem Krypton-Kohlenstoff-Potential erhalten werden. Aus dieser Verteilung kann die mittlere Zahl von Platzwechsel-

vorgängen pro Atom (dpa) berechnet werden. Für eine Tiefe von 40 nm und eine Fluenz von $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ ergibt sich daraus ein Wert von 12 dpa. Zusätzlich ist in Fig. 11 auch die ^{13}C -Verteilung schematisch dargestellt. Um im Tiefenbereich des Markers eine geringe Variation der Strahlenschädigung mit der Tiefe zu erreichen (um dadurch provozierte Unsymmetrien in der Diffusion zu vermeiden), mußte eine große Beschußenergie gewählt werden. Auf der anderen Seite nimmt mit zunehmender Energie der Streuquerschnitt und damit die Schädigung im Marker-Bereich ab, so daß eine größere Fluenz nötig wird. Eine Beschußenergie von 20 keV pro Deuteriumkern stellt somit einen Kompromiß zwischen diesen beiden Anforderungen dar. Für diese Energie ist die bei einem Stoß maximal übertragene Energie 9.8 keV bei einem zentralen Stoß an der Oberfläche, der elektronische Verlust ist kleiner als $9.4 \text{ eV}/\text{\AA}$. Die projizierte Reichweite von 20 keV D^+ beträgt $0.23 \text{ }\mu\text{m}$ /115/ und der verwendete Deuteriumfluß $8 \cdot 10^{15} \text{ At}/\text{cm}^2 \text{ s}$.

Bei Raumtemperatur resultiert der Deuteriumbeschuß nicht nur in der Erzeugung von Frenkelpaaren, sondern auch in einer Implantation in dem Graphit. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, bewirkt der implantierte Wasserstoff eine Erhöhung der Abbremsung der He-Projektile gegenüber dem nichtimplantierten Graphit. Figur 12 zeigt RBS-Spektren von Graphit vor und nach dem Beschuß. Während bei großen Tiefen ($< 100 \text{ keV}$) die beiden Spektren identisch sind, ist in dem Bereich von 100 - 550 keV das ^{12}C -Rückstreusignal in der deuterierten Probe gegenüber der ursprünglichen Probe erniedrigt. Aus der Signal-Reduktion von 11% bei 400 keV kann mit der Bragg'schen Regel entsprechend der Überlegung in Kapitel 3.2 auf die Deuteriumkonzentration geschlossen werden.

Die Flächendichte in einem 1000 eV breiten Kanal ergibt sich für reinen Kohlenstoff mit (15) zu $3.7 \cdot 10^{16} \text{ C}/\text{cm}^2$. Nach Implantation ist

$$F_{\text{CD}}/F_{\text{C}} = 0.89 \quad (19)$$

und damit

$$F_{\text{CD}} = 3.29 \cdot 10^{16} \text{ C}/\text{cm}^2 \quad (20)$$

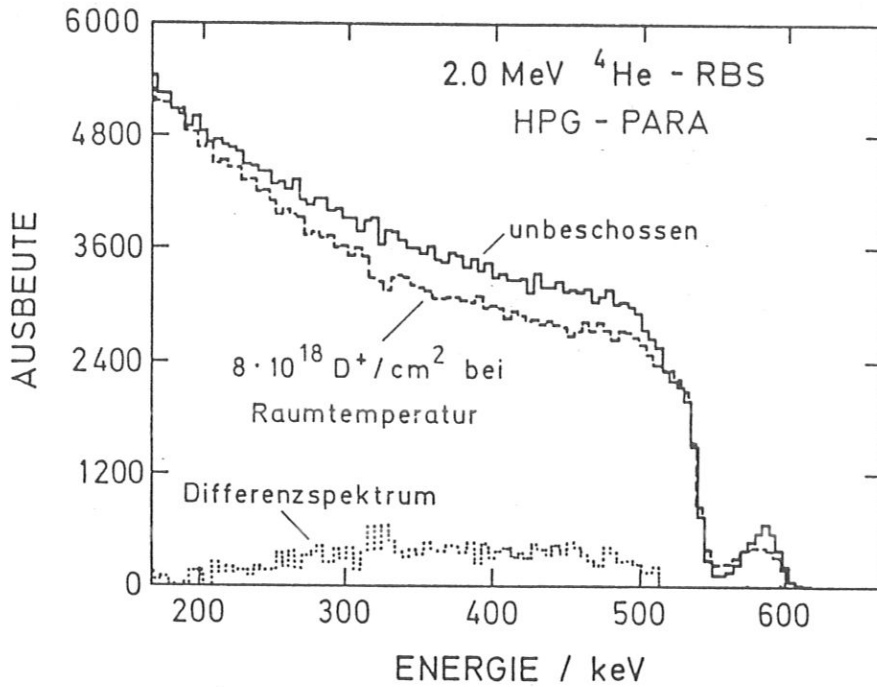


Fig. 12: RBS-Spektrum an HPG-PARA vor und nach dem Beschuß mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+ / \text{cm}^2$ bei Raumtemperatur. Bis zu einer Rückstreueenergie von 540 keV ist das aus der Differenz beider Spektren gewonnene Differenzspektrum eingezeichnet. Aus diesem kann man die Tiefenverteilung des implantierten Deuteriums bestimmen.

Die Flächendichte für Deuterium F_D in einem Kanal ergibt sich dann aus

$$1000 \text{ eV} = F_D S_C + F_D S_D$$

und man erhält eine Wasserstoffkonzentration

$$c_H = F_D / [F_{CD} + F_D] = 31.2 \text{ at\%}. \quad (21)$$

Aus der Beobachtung, daß die Signal-Erniedrigung bei weiterem Deuteriumbeschuß stagniert, kann man folgern, daß die Wasserstoffkonzentration ihre Sättigung erreicht hat. Der Wert von 31.2 at% für die Wasserstoffsättigungskonzentration stimmt sehr gut mit Literaturwerten /96/ überein.

Aus der Differenz der ^{12}C -Spektren (Fig. 12) kann nun die Deuterium-Verteilung bestimmt werden. Figur 13 zeigt das Deuteriumprofil nach einem Beschuß mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei Raumtemperatur. Das Plateau zeigt, daß die Wasserstoffsättigung erreicht wurde. Der breite Schwanz in der Tiefe ist eine Folge der schlechten Tiefenauflösung durch Energiestraggling. Andersen et al. /52/ geben die projizierte Reichweite R_p für 20 keV D^+ mit 250 nm und die totale Weglänge R_M mit 410 nm an. Aus dem gemessenen Profil ergibt sich ein $R_M = 440 \text{ nm}$ und damit eine Abweichung von 7 %. Dies ist im Rahmen

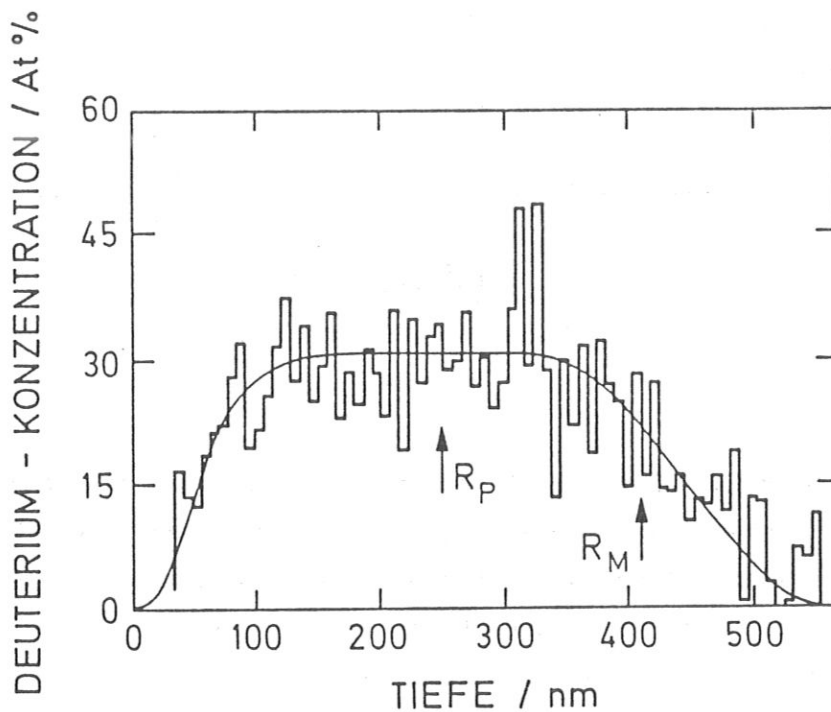


Fig. 13: Deuterium-Tiefenprofil in HPG-PARA nach dem Beschuß mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei Raumtemperatur. Die durchgezogene Kurve dient der Führung der Augen

der Genauigkeit dieser indirekten Methode der Wasserstoffbestimmung, da die Braggsche Regel nur eine Näherung darstellt und zusätzlich die Bremsung von He in Wasserstoff mit einer Ungenauigkeit von 20 % behaftet ist /52/.

3.4 Meßapparatur

Die RBS-Analysen und die Deuterium-Implantation werden mit der Beschleunigeranlage PWW in situ durchgeführt. Figur 14 gibt einen schematischen Überblick über diese Anlage.

Die Experimente wurden in der Experiment-Kammer PHARAO ausgeführt. Während des Deuteriumbeschusses wird in der Kammer ein Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht, der nach Abschalten des Ionenstrahls in den Bereich von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar absinkt. Wie in Fig. 14 zu sehen, werden die Ionenstrahlen über Ablenkmagnete in die Kammer geführt, so daß die auf das Target treffenden Ionen bzgl. ihrer Masse selektiert sind. Fig. 15 zeigt die für diese Experimente neu gebaute Apparatur, die als Deckel-Flansch in die PHARAO-Kammer eingesetzt wird.

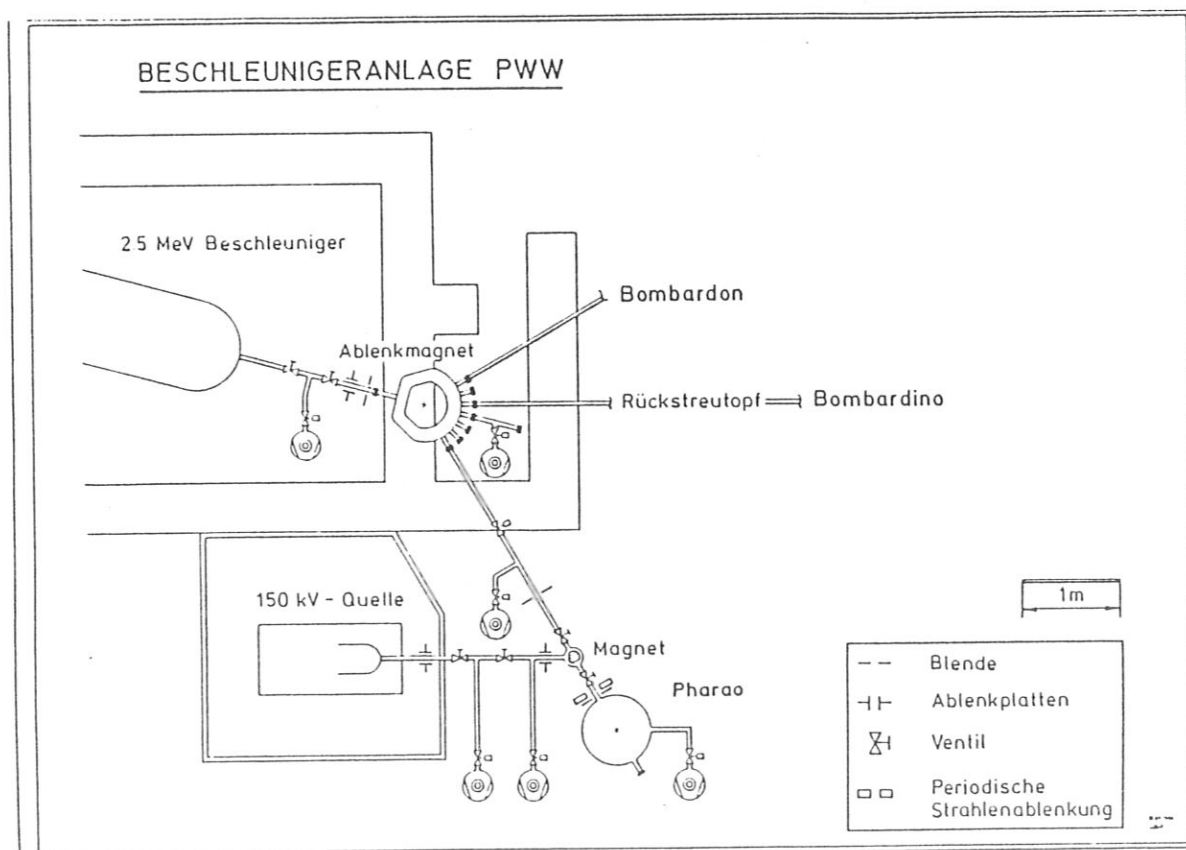


Fig. 14: Die meisten Experimente wurden in der Streukammer PHARAO ausgeführt. Über Ablenkmagnete werden die Deuterium-Ionen aus der 150 keV-Quelle, bzw. die Helium-Ionen von dem Van-de-Graaf-Beschleuniger in die Apparatur geleitet.

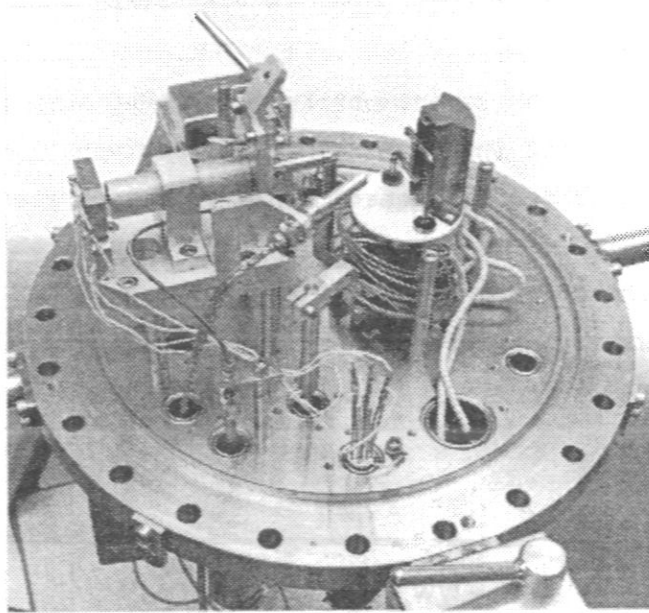


Fig. 15: Die hier dargestellte Apparatur wird als Deckeleinsatz auf die Streukammer PHARAO aufgesetzt. Links im Bild ist das Blenden-system, auf der weißen Keramikplatte die Targethalterung und im Vordergrund der Detektor zu sehen.

Der einfallende D_3^+ -Ionenstrahl durchläuft etwa 10 cm vor Eintritt in die Kammer eine mit einem magnetischen Wechselfeld betriebene Ablenkreinrichtung, die der verbesserten Strahlfleck-Homogenität dient /116/. Figur 16 ist eine Schema-Zeichnung des Deckel-Flansches.

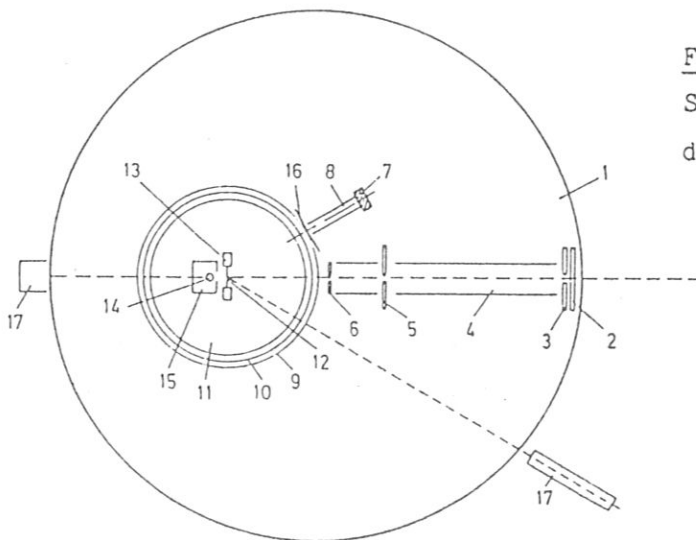


Fig. 16:
Schematischer Aufbau
der Apparatur

Das Blendensystem der Apparatur besteht aus einer Vier-Sektoren Blende (2) zum Einstellen des Strahls, den Blenden (3+5) mit einem Durchmesser von 3 mm, der Wechselblende (6) und dem Streuschutz (4). Die Wechselblende hat einen Durchmesser von 2 mm, wenn sie für die Deuterium-Implantation benutzt wird. Mit einer Schiebedurchführung wird sie für die RBS-Analyse gegen eine Blende mit 1 mm \varnothing ersetzt. Mit Hilfe dieser Wechselblende wird auch die Homogenität des Deuteriumstrahls über den Vergleich der Ionenströme durch die unterschiedlichen Blenden kontrolliert. Nach dem Durchgang durch das Blendensystem passiert der Strahl die beiden Abschirmungen (9+10), deren äußere (9) auf Massenpotential liegt und die Abschirmung (10) vor von außen auftreffenden Ionen schützt. Für die Targethalterung selbst gibt es zwei verschiedene Ausführungen, eine für Messungen bei Temperaturen im Bereich des flüssigen Stickstoffs und eine zweite für Temperaturen bis zu 1500 K. Die wassergekühlte Grundplatte der Hochtemperatur-Targethalterung ist auf einem Manipulator montiert. Dies ermöglicht eine Verschiebung und Drehung des Targets gegen den Ionenstrahl, das zwischen zwei galgenförmigen Halterungen (13) eingespannt wird. Über diese Einspannung kann sowohl der Targetstrom gemessen werden als auch das Target mit direktem Stromdurchgang geheizt werden. Zur zusätzlichen Heizung ist eine Elektronenstrahlheizung installiert (14), die von dem Gehäuse (15) umgeben wird. Die Apparatur wurde mit beiden Heizungstypen ausgestattet, um durch die Anisotropie des Graphittargets bedingte Temperaturinhomogenitäten der geheizten Probe vermeiden zu können. Wurde nämlich die Heizspannung der Widerstandsheizung in der Richtung parallel zu den Graphitebenen angelegt, so konnte ein streifenförmiges Temperaturmuster beobachtet werden, das sich mit einem inhomogenen Stromdurchgang und der geringen Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Ebenen ($K_c/K_a=1/1000$) deuten läßt. Solche Proben wurden durch Elektronenstrahlbeschuß geheizt. Die Temperatur des Targets wurde mit einem Ni-Cr/Ni Thermoelement bzw. mit einem Pyrometer bei Temperaturen oberhalb 850°C gemessen (17).

Für den Betrieb der Niedertemperatur-Targethalterung wird die Grundplatte mit dem Durchfluß flüssigen Stickstoffs gekühlt. Auf der Grundplatte sitzt die aus massivem Kupfer bestehende Einspannvorrichtung für die Probe. Durch Federklemmen wird das Target fest an das Kupfer gedrückt, so daß ein guter Wärmeübergang stattfinden kann. Die Einspannvorrichtung ist mit einer

Saphirplatte gegen die Grundplatte elektrisch isoliert. Die Verwendung von Saphir erlaubt jedoch einen guten Wärmeaustausch zwischen den beiden Bauteilen. Mit diesem Aufbau konnte eine Targettemperatur von etwa 100 K erreicht werden.

Die Ionenströme werden entweder mit einem Faradaybecher (18), wobei die Targethalterung aus dem Strahlengang gedreht wird, oder direkt an der Probe gemessen. Um Fehler bei der Targetstrommessung durch Sekundärelektronen zu vermeiden, liegt der innere Abschirmzylinder (10) gegenüber dem Target auf negativem Potential U_{Ab} , und ist, wie in Fig. 17 ersichtlich, an den Meßstromkreis angeschlossen. Zusätzlich sind die Heizspannung U_H und die Beschleunigungsspannung U_B der Elektronenstrahlheizung eingezeichnet.

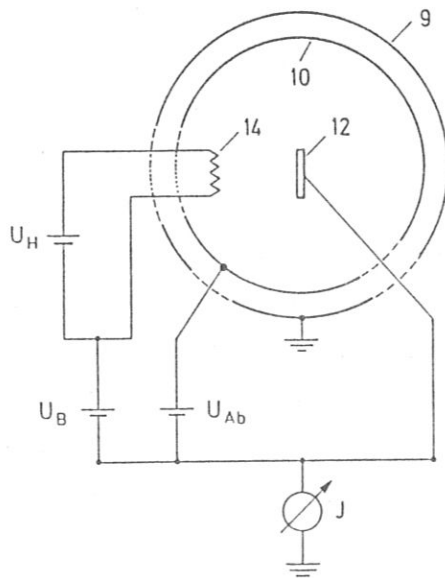


Fig. 17: Schaltplan für den Betrieb der Elektronenstrahlheizung und der Messung des Targetstroms

Während der Implantation von Deuterium wird die Detektorklappe (16) geschlossen, um eine Schädigung des Detektors (7) durch reflektierten Wasserstoff zu vermeiden. Der Detektor (7) ist ein Oberflächensperrschichtzähler; der Rückstreuwinkel beträgt 151° und der detektierte Raumwinkel $1.2 \cdot 10^{-3}$ sterad. Die bei der RBS-Analyse zurückgestreuten Teilchen werden in dem Detektor nachgewiesen. Das Rohr (8) verhindert, daß Streustrahlung aus der Apparatur auf den Detektor trifft.

Die nachzuweisenden Teilchen lösen im Oberflächensperrschichtzähler einen Ladungsimpuls aus, dessen Höhe proportional zu der vom Teilchen im Detektor verlorenen Energie ist. Diese Impulse werden nach dem Durchgang durch einen

Vor- und Hauptverstärker in einem Vielkanalzähler abhängig von ihrer Impulshöhe einem bestimmten Kanal zugeordnet. Das Rückstreuungsspektrum ergibt sich aus der Summation der Signale für jeden Kanal. Die Kanalnummer wird über eine Eichung einer Teilchenenergie zugeordnet. Dies geschieht vor jeder Analyse mit Eichtargets aus Tantal und Graphit unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Kanalzahl und Rückstreuenergie. Für ein Tiefenprofil beträgt die Heliumfluenz $1.6 \cdot 10^{17} \text{ } ^4\text{He/cm}^2$ bei einem Fluß von $1.6 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2 \text{ s}$. Diese hohen Analysedosen sind nötig, damit die Profilform mit statistischer Sicherheit aufgelöst werden kann.

Die im Vielkanalzähler aufgenommenen Spektren werden in einer PDP 11/60 Rechenanlage gespeichert und können dort ausgegeben oder zur Auswertung mit anderen Rechnerprogrammen weitergeleitet werden, wozu ein Siemens 7880 Computer und eine Cray 2 - Rechenmaschine zur Verfügung stehen.

3.5 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial wurden drei verschiedene Graphittypen verwendet: Hochreiner pyrolytischer Graphit (HPG) mit einem Aschegehalt kleiner als 100 ppm /117/, polykristalliner EK 98 /118/ und glasartiger V 25 /119/. Die kristalline Struktur dieser Kohlenstoffe wurde in 2.1 beschrieben. Es wurden diese drei Materialien ausgewählt, da sie sich bezüglich der Kristallitgröße stark voneinander unterscheiden und in vielen Anwendungen als Werkstoff eingesetzt werden. Aus diesen Graphiten wurden Proben der Größe $40 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ geschnitten, mechanisch poliert (kleinste Korngröße = $1 \text{ }\mu\text{m}$), im Aceton-Ultraschallbad gereinigt und mit dem ^{13}C -Marker implantiert. Vor den Diffusions-Experimenten wurden die Proben für 10 Minuten bei 1423 K getempert, um die Oberflächen zu säubern und um bewegliche Defekte wie Zwischengittercluster auszuheilen. Für die Verunreinigungsexperimente wurde der Graphit zusätzlich mit den Fremdatomen implantiert.

Für die Beschreibung der Proben aus anisotropem Graphit wird folgende Nomenklatur eingeführt: Mit HPG-SENK wird ein Target aus pyrolytischem Graphit bezeichnet, dessen Oberfläche senkrecht zu den Graphitebenen, bzw. parallel zur hexagonalen Achse orientiert ist. HPG-PARA werden die Proben genannt, deren Oberfläche parallel zu den Ebenen ausgerichtet ist.

3.6 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Graphitoberfläche

Die Informationen über die ^{13}C -Verteilungen aus den RBS- und den SIMS-Messungen entsprechen einer Informationsmittelung über die analysierte Fläche. Für die RBS-Analyse beträgt diese Fläche 0.79 mm^2 und für die SIMS-Analyse 0.14 mm^2 . Zur gesicherten Interpretation dieser Messungen muß man die Struktur der untersuchten Oberfläche kennen, da Tropfen, Rauigkeiten oder Blasenbildung die Spektren verändern können.

Bild 18 zeigt die Oberfläche einer kantenorientierten Probe, die bereits den ^{13}C -Marker enthält, aber noch nicht mit Deuterium beschossen wurde. Auf dem Bild sind deutlich Unebenheiten der Probe zu sehen. Bild 19 zeigt die gleiche Probe nach dem Beschuß mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 1423 K . Nach dem Beschuß weist die Probe eine laminare Struktur auf, deren Richtung mit der Kristallitorientierung übereinstimmt. Bilder 20 und 21 zeigen die flächenorientierte Probe vor dem Deuteriumbeschuß bzw. nach dem Beschuß mit

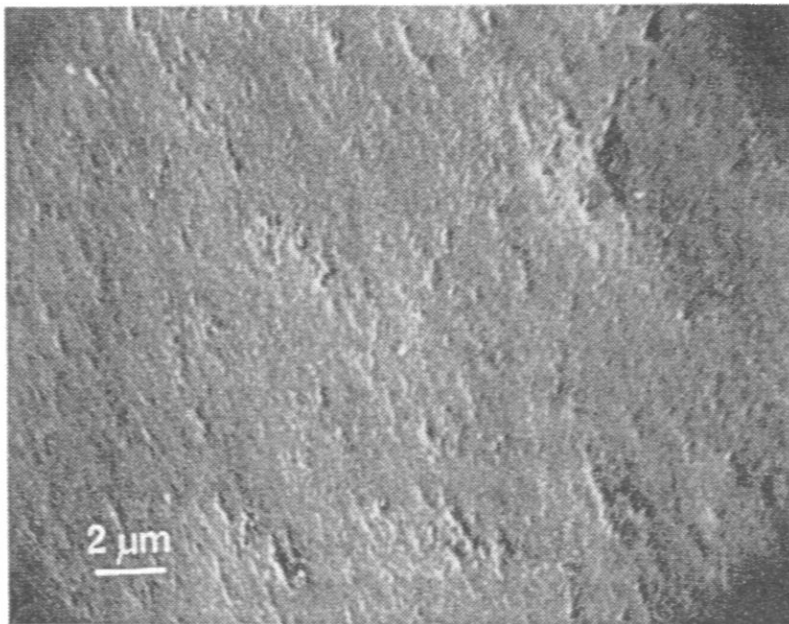


Fig. 18: Rasterlektronenmikroskopische (REM) Aufnahme von HPG-SENK, nachdem der ^{13}C -Marker implantiert worden ist. Die Unebenheiten konnten trotz Politur nicht beseitigt werden. Es können keine durch die Implantation hervorgerufenen Veränderungen beobachtet werden.

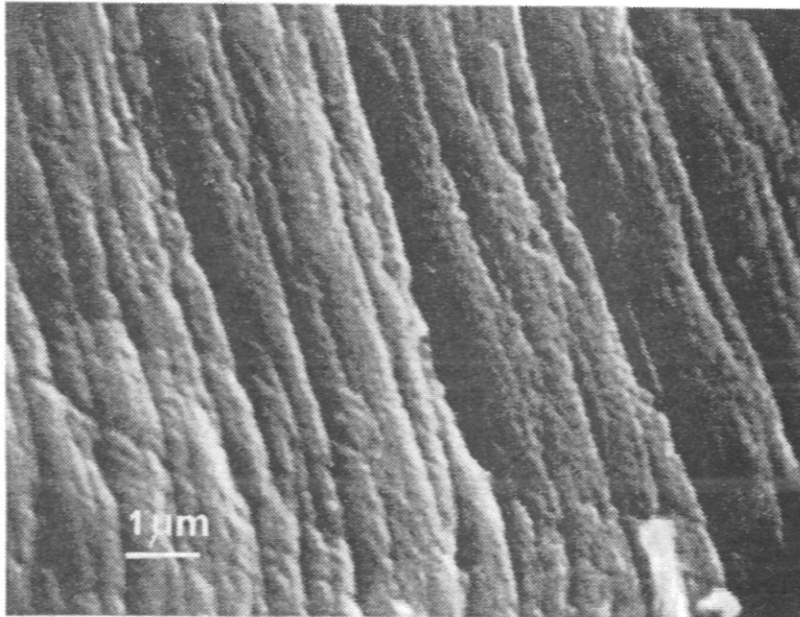


Fig. 19: REM-Aufnahme von HPG-Senk nach dem Beschuss mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 1423 K.

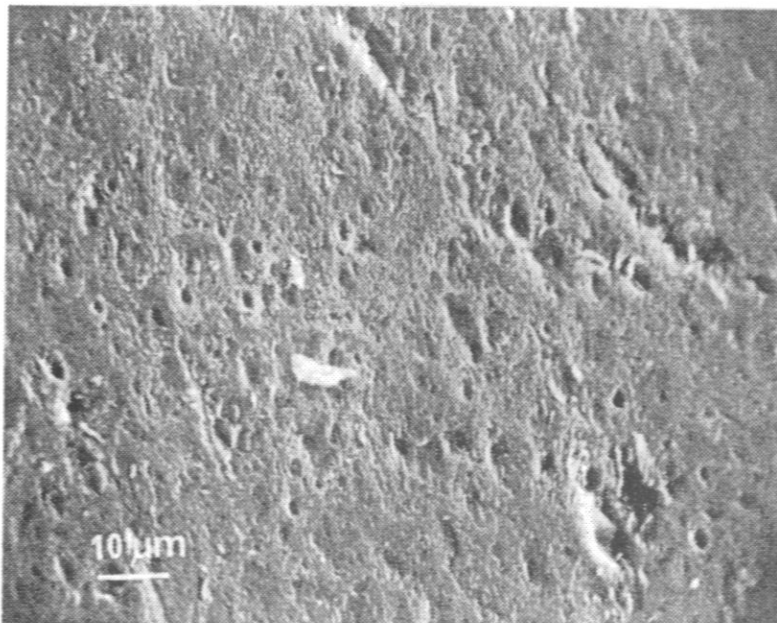


Fig. 20: REM-Aufnahme von HPG-PARA, nachdem der ^{13}C -Marker implantiert worden ist.

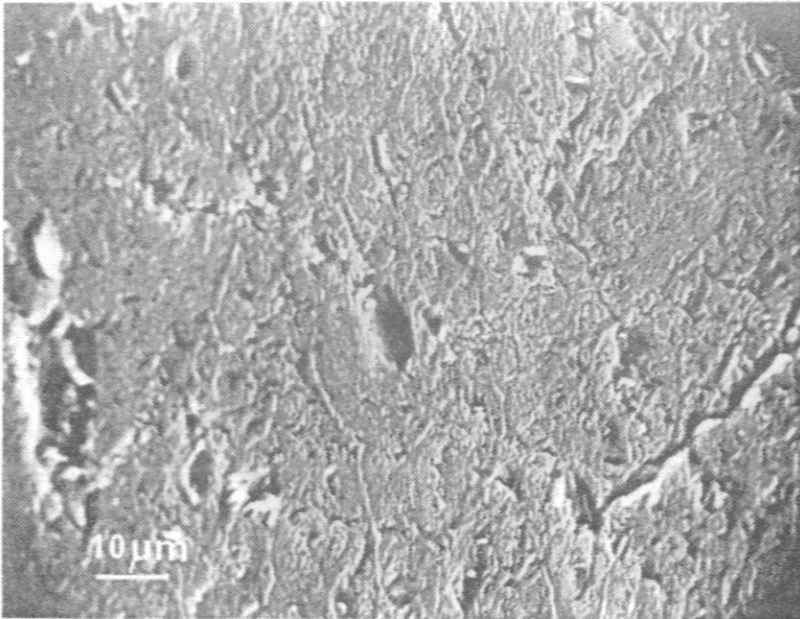


Fig. 21: REM-Aufnahme von HPG-PARA nach dem Beschuss mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 1423 K.

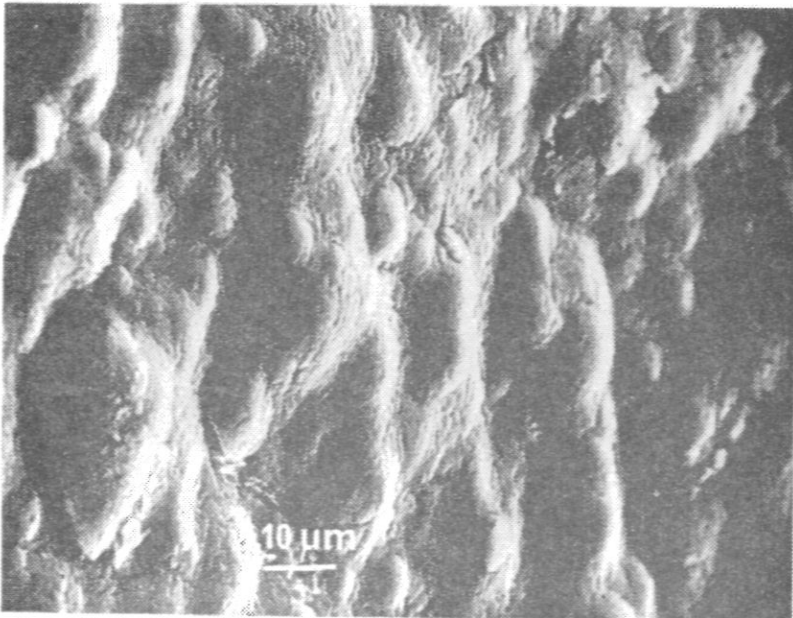


Fig. 22: REM-Aufnahme von HPG-PARA nach dem Beschuss bei Raumtemperatur mit der 10-fachen Fluenz Helium, wie sie für eine RBS-Analyse verwendet wird.

$8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 1423 K. Auch bei dieser Orientierung sieht man Veränderungen der Oberfläche, die auf Risse in der Probe hinweisen /120/. Die Bilder 19 und 21 sind ein Beleg dafür, daß die Anisotropie des Graphit trotz der starken Schädigung erhalten bleibt (siehe Kapitel 5.1). Wäre dies nicht der Fall, so müßten sie in etwa die gleiche Struktur zeigen. Die Oberflächenmodifikationen sind einerseits durch das Zerstäuben der Oberfläche bedingt, andererseits kann auch Blasenbildung durch Zusammenlagerung von eingeschossenen Atomen dafür verantwortlich sein. Solche Blasenbildung konnte durch den Beschuß mit Deuterium jedoch nicht erreicht werden. Bild 22 zeigt Blasen, die sich bei einer flächenorientierten Probe bei dem Beschuß mit Helium bei Raumtemperatur mit der zehnfachen Fluenz, die für RBS-Analysen verwendet wird, bildeten.

3.7 Experimentelle Unsicherheiten

Schon bei der Implantation des ^{13}C -Markers werden Defekte im Graphit erzeugt. Diese Schädigung wird nicht bei der erforderlichen Temperatur von 2300 K ausgeheilt, da dann schon eine Verbreiterung des Markers stattfinden würde. Die Diffusion von Zwischengitteratomen und Leerstellen setzt jedoch auch schon bei niedrigeren Temperaturen ein, so daß nach der Behandlung für 10 Minuten bei 1423 K Punktdefekte ausgeheilt und die Cluster sich aufgelöst haben sollten. Die verbleibenden Defekte addieren sich zu den ohnehin im Graphit vorhandenen Fehlstellen. Da alle Proben der gleichen Behandlung unterzogen werden, kann dadurch nur ein absoluter Fehler bedingt sein, der aber an Bedeutung verliert, wenn die Proben untereinander verglichen werden.

Auch die RBS-Analyse mit Helium erzeugt Strahlenschäden. Vergleicht man die Zahl der Stöße durch Deuterium mit denen durch Helium, so erhält man im Bereich des Markers ein Verhältnis von 10^5 für einen Beschuß mit $4 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ und einer RBS-Analyse. Die durch die He-Strahlung induzierte Diffusion ist somit gegenüber der Deuteriumstrahlung vernachlässigbar. Ein anderes Problem besteht jedoch in der oben besprochenen Blasenbildung von He, das zu einer Verfälschung der Profile führen kann. Um den Einfluß solcher Fehler in der Analyse zu ermitteln wurden die Proben zusätzlich mit

SIMS untersucht. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 berichtet, wurden keine widersprüchlichen Ergebnisse zwischen den beiden Methoden gefunden.

Die Tiefenauflösung der RBS-Methode setzt sich aus mehreren Unschärfen zusammen. Quellen der Unschärfe im Nachweis sind die Detektorauflösung, die bei dem verwendeten Oberflächensperrschichtzähler etwa bei 15 keV liegt und die durch den Raumwinkel des Detektors bedingte Geometrieunschärfe. Weiterhin stellt die elektronische Abbremsung, die für die Auswertung der Spektren verwendet wird, einen Mittelwert dar. Der Energieverlust eines einzelnen Teilchens kann demgegenüber Abweichungen zeigen, da die Abbremsung statistischen Fluktuationen unterliegt. Diese Abweichungen bezeichnet man als elektronisches Energiestraggling. Eine weitere Unschärfe liegt in der Auffächerung des Strahls und den damit verbundenen Wegunterschieden in der Probe. Addiert man diese nicht zu vermeidenden Unschärfen quadratisch, so ergibt sich für die hier angewandte RBS-Analyse eine Tiefenauflösung von 20 nm an der Oberfläche und etwa 23 nm in einer Tiefe von 110 nm. Der Fehler in der Tiefenskala beruht auf Ungenauigkeiten in der Kenntnis der Strahl- und Detektorgeometrie (5 %), der Kanaleichung (5 %) und des Bremsvermögens (10 %). Damit ergibt sich ein Gesamtfehler von etwa 12 % für die Tiefenskala. Die statistische Unsicherheit der rückgestreuten Ausbeute beträgt bei 600 Ereignissen etwa 4 %. Berücksichtigt man einen Fehler von jeweils 10 % für die elektronische Bremsung /111/ und den Wirkungsquerschnitt und von 5 % für die Strommessung, so ergibt sich ein Gesamtfehler von 16 % für die Konzentrationen.

Auch die Temperaturmessung ist mit einem Fehler behaftet. Bei der Raumtemperaturmessung wird die Targethalterung mit Wasser gekühlt. Die auf das Target gestrahlte Leistung beträgt während des Deuteriumsbeschusses 0.8 W. Im Gleichgewicht ergibt sich daraus eine Temperaturerhöhung von 4 K im Beschußfleck gegenüber der Targethalterung (Wärmeleitfähigkeit $K = 10 \text{ W/cm K}$). Die pyrometrische Temperaturmessung hat einen Fehler von etwa $\pm 20 \text{ K}$. Im Bereich des Beschußflecks konnten keine Temperaturunterschiede festgestellt werden.

4. Modell zur strahleninduzierten Diffusion in Graphit

Die im folgenden beschriebenen Vorstellungen zur strahleninduzierten Diffusion in Graphit basieren auf dem Strahlenschäden-Modell von B.T. Kelly /1/ und sind in wesentlichen Zügen eine Weiterentwicklung des Modells von Roth et al. / 9/. Das Ziel dieser Betrachtungen besteht darin, die strahleninduzierte Diffusion eines ^{13}C -Markers in der anisotropen Graphitmatrix zu simulieren und damit die verantwortlichen Prozesse besser zu verstehen.

4.1 Modell zur Diffusion eines ^{13}C -Markers in Graphit

Eine grundlegende Annahme des Modells ist, daß die durch die Strahlung erzeugten Frenkelpaare in dem Graphit-Gitter diffundieren. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, kann die Produktionsrate von Frenkelpaaren mit Monte-Carlo-Simulationen aus der Zahl der verlagerten Atome über einer Schwellenenergie $E_d = 25 \text{ eV}$ /55,56/ berechnet werden. Figur 11 zeigt die im Modell verwendete Verteilung $S_F(x)$, wie sie sich aus einer TRIM-Rechnung /114/ für einen Fluß von $8 \cdot 10^{15} \text{ D}^+/\text{cm}^2\text{s}$ ergibt.

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben migrieren die Zwischengitteratome und Leerstellen mit den Diffusionskoeffizienten gemäß dem Arrhenius-Gesetz

$$D_i = D_i^0 \exp(-E_i/kT) \quad (22)$$

$$D_v = D_v^0 \exp(-E_v/kT) \quad (23)$$

mit den Aktivierungsenergien für Migration E_i und E_v , den präexponentiellen Faktoren D_i^0 und D_v^0 , der Temperatur T und der Boltzmannkonstante k .

Weitere im Modell angenommene diffusionsbestimmte Prozesse sind die Rekombination eines Zwischengitteratoms mit einer Leerstelle und die Annihilation von Leerstellen innerhalb eines Rekombinationsradius bzw. Annihilationsradius R_{iv} und R_{vv} /121/. Die Annihilation simuliert den Kollaps von Leerstellenlinien /1/, der die Zahl der Leerstellen reduziert und gleichzeitig eine Kontraktion des Gitters parallel den Ebenen bewirkt. Wie später noch diskutiert werden wird, vernachlässigt die im Modell berücksichtigte Annihilation die Kontraktion des Gitters.

Wird die Konzentration von Leerstellen und Zwischengitteratomen groß genug, so kommt es bei der Bildung von neuen Frenkelpaaren zu spontanen Rekombinationen und Annihilationen, die die zugehörigen Konzentrationen auf maximale Werte limitieren. Um die Wahrscheinlichkeiten dieser Prozesse zu berechnen, vergleicht man das jeder Leerstelle zugeordnete, durch dessen Konzentration c_v bestimmte, Volumen mit einem Volumen v_v , innerhalb dessen sie mit einem Zwischengitteratom wechselwirken kann. Ordnet man ebenso dem Zwischengitteratom das Wechselwirkungsvolumen v_i zu, so ergibt sich die spontane Rekombinationswahrscheinlichkeit P_r als Summe aus den Rekombinationswahrscheinlichkeiten für Zwischengitteratom und Leerstelle:

$$P_r = c_v (v_i + v_v) + c_i (v_i + v_v) \quad (24)$$

Aufgrund der großen Beweglichkeit der Zwischengitteratome ist c_i wesentlich kleiner als c_v . Deswegen wird der zweite Summand im folgenden vernachlässigt:

$$P_r = (v_v + v_i) c_v \quad (25)$$

Entsprechend folgt für die Annihilationswahrscheinlichkeit

$$P_a = 2 c_v (v_v + v_v) = 4 c_v v_v \quad (26)$$

Die Produktionsrate für Zwischengitteratome S_{Fi} und Leerstellen S_{Fv} berechnet sich dann aus

$$S_{Fi} = S_F(1 - P_r) = S_F(1 - c_v(v_i + v_v)) \quad (27)$$

$$S_{Fv} = S_F(1 - P_r - P_a) = S_F(1 - c_v(v_i + v_v) - 4 c_v v_v). \quad (28)$$

Nach Düsing et al. /122/ muß bei großen Defektkonzentrationen auch das Überlappen der Wechselwirkungsvolumina mit Hilfe eines effektiven Wechselwirkungsvolumens berücksichtigt werden. Mit der Annahme kleiner c_i erhält man

$$v_i = v_o^i \quad (29)$$

$$v_v = v_o^v - 1/2 c_v (v_o^v)^2 \quad (30)$$

mit den Volumina v_o^i und v_o^v , die für den Grenzfall kleiner Konzentrationen und damit vernachlässigbarer Überlappung gelten.

Das Zusammenlagern von Zwischengitteratomen zu Clustern wird in diesem Modell nicht behandelt, da die in der Literatur angegebenen Daten zu der Beweglichkeit und Dissoziation der Cluster sehr uneinheitlich sind /1,123,65,49/, und bei den Hochtemperaturmessungen sich diese aufgelöst haben sollten.

Dieses Modell soll dazu dienen, die experimentelle Situation eines ^{13}C -Markers in Graphit zu simulieren. Folglich müssen die oben diskutierten Prozesse sowohl auf ^{12}C als auch auf ^{13}C angewendet werden. Die mathematische Beschreibung besteht aus einem System gekoppelter Ratengleichungen /124,78/ für die Konzentrationen der Gitteratome, c^{12} und c^{13} , der Zwischengitteratome, c_i^{12} und c_i^{13} und der Leerstellen c_v als Funktion vom Ort x und der Zeit t . Die Konzentrationen sind in atomaren Einheiten relativ zur Atomdichte des Graphits gegeben.

$$\frac{\delta c^{12}}{\delta t} = K_{iv} c_v c_i^{12} - S_{Fi} c^{12} \quad (31)$$

$$\frac{\delta c^{13}}{\delta t} = K_{iv} c_v c_i^{13} - S_{Fi} c^{13} \quad (32)$$

$$\frac{\delta c_i^{12}}{\delta t} = D_i \frac{\delta^2 c_i^{12}}{\delta x^2} - K_{iv} c_v c_i^{12} + S_{Fi} c^{12} \quad (33)$$

$$\frac{\delta c_i^{13}}{\delta t} = D_i \frac{\delta^2 c_i^{13}}{\delta x^2} - K_{iv} c_v c_i^{13} + S_{Fi} c^{13} \quad (34)$$

$$\frac{\delta c_v}{\delta t} = D_v \frac{\delta^2 c_v}{\delta x^2} - K_{iv} c_v (c_i^{12} + c_i^{13}) - K_{vv} c_v^2 + S_{Fv} (c^{12} + c^{13}) \quad (35)$$

K_{iv} und K_{vv} bezeichnen die Ratenkonstanten für Rekombination bzw. Annihilation.

Die Anfangsbedingung ist durch das Implantationsprofil für ^{13}C bestimmt, wobei angenommen wird, daß sich diese implantierten Marker-Atome auf Gitterpositionen befinden und zu diesem Zeitpunkt keine Zwischengitteratome und Leerstellen vorhanden sind. Die Randbedingung wird vom Fluß der Kohlenstoffatome bestimmt, die die Oberfläche verlassen

$$j^{12,13} = K_0 \exp(-E_{\text{Des}}/kT) \cdot c_i^{12,13} (x \rightarrow 0) \quad (36)$$

Dabei ist K_0 die Ratenkonstante für die Sublimation. Es wird angenommen, daß der Fluß von Kohlenstoffatomen, der die Oberfläche verläßt, mit der Desorptionsenergie E_{Des} thermisch aktiviert wird. Über das erste Fick'sche Gesetz (37) bestimmt er den Konzentrationsgradienten an der Oberfläche.

$$j = -D \nabla c \quad (37)$$

Für die Ratenkonstante der Rekombination gibt Waite /125/ den Zusammenhang

$$K_{iv} = 4\pi R_{iv} n(D_i + D_v) \quad (38)$$

an. Im Fall von Graphit ist im hier betrachteten Temperaturbereich D_i wesentlich größer als D_v ($E_i = 0.5 \text{ eV}$, $E_v = 3.1 \text{ eV}$). Zusätzlich berichten Reynolds et al. /61/ und Kelly et al. /66/ von einer thermischen Aktivierung der Rekombination. Mit der entsprechenden Aktivierungsenergie E_{iv} erhält man dann

$$K_{iv} = 4\pi R_{iv}^0 \exp(-E_{iv}/kT) n D_i \quad (39)$$

Für die Ratenkonstante der Annihilation gilt entsprechend

$$K_{vv} = 8\pi R_{vv} n D_v \quad (40)$$

Das hier beschriebene Modell ist eindimensional, läßt sich aber aufgrund der Anisotropie in Graphit gut auf diesen anwenden. Betrachtet man einen mit einem ^{13}C -Marker implantierten Graphit, dessen Ebenen senkrecht zur Oberfläche orientiert sind (HPG-SENK), so läßt sich der Teilchenfluß parallel (y-Achse) und senkrecht (x-Achse) zur Oberfläche abschätzen (Fig. 23).

Mit einer durch das Tiefenprofil gegebenen Konzentrationsänderung von 30 at% innerhalb einer Tiefe von 40 nm erhält man senkrecht zur Oberfläche

$$dc^{13}/dx \approx 0.3/40 \text{ nm}^{-1} = 7.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad (41)$$

Beträgt der Konzentrationsunterschied innerhalb und außerhalb des Strahlflecks von 0.2 cm 30 at%, ergibt sich parallel zur Oberfläche der Konzentrationsgradient

$$dc^{13}/dy \approx 0.3/0.2 \text{ cm}^{-1} = 1.5 \text{ cm}^{-1} \quad (42)$$

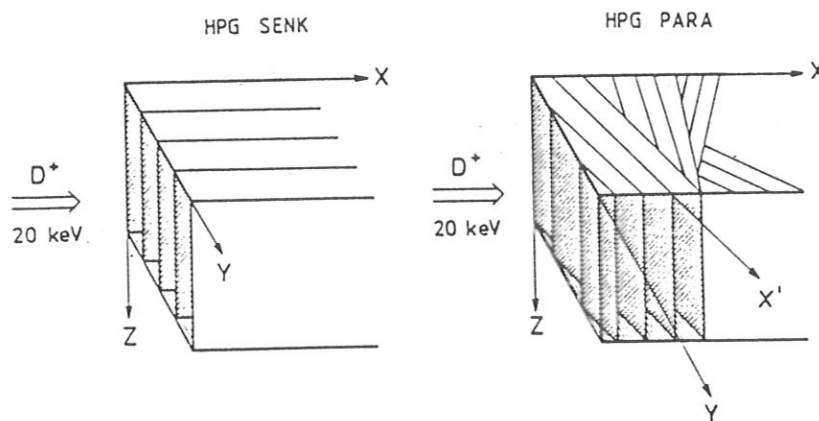


Fig. 23: Schematische Darstellung der Graphitstruktur. Die Mosaikbreite des verwendeten Graphits führt dazu, daß die Proben Kristallite verschiedener Orientierung enthalten. Dies ist für HPG-PARA angedeutet. Der Winkel zwischen der x'- und y-Richtung wird mit α bezeichnet.

Für $T = 1000 \text{ K}$ betragen die Diffusionskoeffizienten

$$D_a^m \sim \exp(-0.5/(k \cdot 1000)) = 3 \cdot 10^{-3} \quad (43)$$

$$D_c^m \sim \exp(-3.5/(k \cdot 1000)) = 2 \cdot 10^{-18} \quad (44)$$

Daraus folgt für das Verhältnis der Flüsse

$$J_x/J_y = 7.5 \cdot 10^{19} \quad (45)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien und der unterschiedlichen Konzentrationsgradienten ist der Fluß senkrecht zur Oberfläche wesentlich größer als der parallel zur Oberfläche, so daß dieses System gut mit dem eindimensionalen Modell beschrieben werden kann. Streng genommen ist dann jedoch der für den dreidimensionalen Fall abgeleitete Faktor 4π für die Ratenkonstanten der Rekombination und Annihilation nicht mehr gültig. Der dadurch bewirkte Fehler geht aber in der Unkenntnis der Rekombinations- und Annihilationsradien unter.

4.2 Anwendung des Modells auf basalorientierten Graphit

Das diskutierte Modell wird nun auf einen Graphit angewendet, dessen Ebenen parallel zur Oberfläche orientiert sind (HPG-PARA). Auch in diesem Fall ist die Richtung des Konzentrationsgradienten wieder durch das Implantationsprofil gegeben und damit senkrecht zur Oberfläche. Dagegen ist jedoch der Diffusionskoeffizient für Zwischengitteratome senkrecht zu den Ebenen wesentlich kleiner als derjenige parallel zu den Ebenen (siehe Kap. 2.2). Eine Abschätzung des Teilchenflusses $j = D \cdot \nabla c$ mit den in Kapitel 4.1 angenommenen Diffusionskoeffizienten ergibt, daß der Fluß senkrecht zu den Ebenen j_{SENK} vernachlässigbar ist. So ergibt sich für HPG PARA das Verhältnis vom Teilchenfluß parallel zu den Ebenen j_{\parallel} zu demjenigen senkrecht zu den Ebenen j_{\perp} zu

$$j_{\parallel} / j_{\perp} = 3 \cdot 10^{10} \quad (46)$$

bei $T = 1000$ K. Das bedeutet, daß schon ein sehr kleiner Konzentrationsunterschied einen Teilchenfluß parallel zu den Ebenen bewirken kann und demgegenüber der Fluß senkrecht zu den Ebenen trotz des großen Konzentrationsgradienten sehr klein ist. Bei dieser Abschätzung ist jedoch vernachlässigt, daß bei jeder Rekombination, der eine erneute Frenkelpaarbildung folgt, ein Zwischengitteratom durch eine Ebene hindurchwandern und damit einen Fluß senkrecht zu den Ebenen erzeugen kann.

Man muß weiterhin beachten, daß der in diesen Experimenten verwendete pyrolytische Graphit eine Mosaikbreite von 18.8° hat, so daß es auch in dieser

Graphit-Orientierung Ebenen gibt, die eine Komponente in x-Richtung senkrecht zur Oberfläche haben; das ist schematisch in Fig. 23 gezeigt. Bei der Anwendung des Modells auf HPG-PARA wird angenommen, daß die Zwischengitteratome weiterhin zwischen den Ebenen migrieren und damit in der Richtung x' . Experimentell wird die Marker-Veränderung jedoch entlang der x-Richtung beobachtet, also nur eine Komponente der tatsächlichen Bewegung.

Für die Modellrechnung wird ein Kristallit mit einer Mißorientierung α gegenüber der Oberfläche ausgewählt. Das Gleichungssystem für die Rechnung ist das gleiche wie für HPG SENK, nur findet nun die Diffusion in der Richtung x' statt ($x' = x/\sin \alpha$). In dieser Richtung ergibt sich die Anfangsbedingung aus

$$c_i^{13}(x', t=0) = c_i^{13}(x/\sin \alpha, t=0) \quad (47)$$

und entsprechend

$$\frac{\partial^2 c_i^{13}(x')}{\partial x'^2} = \sin^2 \alpha \frac{\partial^2 c_i^{13}(x/\sin \alpha)}{\partial x^2} \quad (48)$$

Nachdem die Marker-Veränderung in dieser Richtung berechnet wurde, dient dann die x-Komponente dieses ^{13}C -Profils dem Vergleich mit dem experimentellen Profil.

Eigentlich müßte das gesamte durch die Mosaikbreite gegebene Spektrum von Kristallit-Orientierungen in der Rechnung berücksichtigt werden. Da der damit verbundene mathematische Aufwand sehr groß ist und angesichts der Vernachlässigung anderer Prozesse wie der Diffusion senkrecht zu den Ebenen (siehe auch Fehlerdiskussion in Kap. 5) oder der Ebenenkontraktion, wurden die Rechnungen mit einer mittleren absoluten Mißorientierung $\alpha = 6.4^\circ$ berechnet.

4.3 Lösung des Gleichungssystems

Zur numerischen Lösung des Gleichungssystems (29-33) wird eine spezielle Version des Computerprogrammes PIDAT von W. Möller /126/ verwendet. Dabei wird das System in ein System finiter Differenzen umgeschrieben. Da einerseits eine große Targetdicke (0.5 cm) berücksichtigt werden soll und andererseits die Tiefenschritte an einer Oberfläche klein sein sollen (~ 1 nm), wird abweichend von anderen Computerprogrammen mit äquivalenten Tiefenschritten /127/ ein exponentiell zunehmender Abstand des Tiefengitters zugrundegelegt. Mit diesen diskreten Tiefenschritten gehen die örtlichen Ableitungen in die entsprechenden Differenzquotienten über, und man erhält für jeden Stützpunkt ein System gekoppelter Differentialgleichungen erster Ordnung in der Zeit, das von der Lösung des Systems in den benachbarten Tiefenschritten abhängt.

4.4 Die mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge λ sei ein Maß für die Strecke, die ein Zwischengitteratom in der Zeit zwischen seiner Erzeugung und der Rekombination mit einer Leerstelle zurücklegt. Zur Abschätzung von λ betrachtet man den Fall, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Konzentration c_i^0 von Zwischengitteratomen vorhanden ist. Ist die Abnahme der Zwischengitteratomkonzentration durch die Rekombination bestimmt, so gilt

$$\partial c_i / \partial t = - K_{iv} c_v c_i \quad (49)$$

mit der Lösung

$$c_i(t) = c_i^0 \exp(-t/\tau) \quad (50)$$

und

$$\tau = (K_{iv} \cdot c_v(t))^{-1} \quad (51)$$

Mit der Annahme, daß c_i wesentlich kleiner als c_v ist, ist die durch die Rekombination bedingte relative Abnahme von c_v wesentlich kleiner als die von c_i und man kann c_v näherungsweise als konstant gegenüber c_i annehmen.

Aus der Zeitkonstanten τ ergibt sich die mittlere freie Weglänge λ aus /128/

$$\lambda = (D \tau)^{1/2} \quad (52)$$

4.5 Zerstäubung

Die Zerstäubungsausbeute Y ist definiert als die mittlere Zahl von Atomen, die die Oberfläche eines Festkörpers pro einfallendes Teilchen verlassen /129/. Roth et al. /91/ berechneten die Zerstäubungsausbeute von Graphit mit der Annahme, daß die durch Strahlung erzeugten Zwischengitteratome an die Oberfläche diffundieren und von dort sublimieren. In entsprechender Weise berechnet sich die Zerstäubung in dem hier beschriebenen Modell. Der Fluß von Teilchen, der die Oberfläche verläßt, ergibt sich aus der Randbedingung. Es wird angenommen, daß die an die Oberfläche diffundierenden Teilchen eine Bindungsenergie E_{Des} überwinden müssen, um von der Oberfläche zu desorbieren (Gl. 34). Die mit dem Modell berechneten Zerstäubungsausbeuten Y zeigen ein transientes Verhalten, d.h. die Zerstäubungsausbeute Y ist von der Deuteriumfluenz und damit bei konstantem Deuterium-Fluß F_D von der Zeit t abhängig. Aus der Definition über die Fluenz ϕ und über den Fluß F ergeben sich die Zerstäubungsausbeuten .

$$Y^* = \phi_c / \phi_D \quad (53)$$

$$Y = F_c / F_D \quad (54)$$

Diese beiden Zerstäubungsausbeuten sind nicht unabhängig voneinander und mit einem konstanten Deuteriumfluß $F_D = d\sigma_D/dt$ erhält man

$$Y^* = \frac{1}{t} \int_0^t Y(t') dt' \quad (55)$$

Im Falle nichttransienter Prozesse ist $Y = Y^*$. Bei transienten Prozessen entspricht Y^* dem Mittelwert des veränderlichen instantanen Y .

Die aus den Modellrechnungen ermittelte Zerstäubung enthält nicht die physikalische Zerstäubung, die durch den direkten Energieübertrag eines Projektils auf ein oberflächennahes Atom bestimmt ist. Bei dem Vergleich der Resultate der Rechnung mit experimentellen Ergebnissen wird ein additiver Zusammenhang der Zerstäubungsausbeuten aus physikalischer Zerstäubung und strahleninduzierter Sublimation angenommen.

4.6 Kontraktion und Schwellen des Graphitgitters

In der beschriebenen Form wird in dem Modell weder eine Kontraktion des Gitters parallel zu den Ebenen noch ein Schwellen senkrecht zu den Ebenen berücksichtigt. Die Kontraktion ist eine Folge des Kollabierens von Leerstellenlinien. In dem Modell müßte jede Annihilation von Leerstellen mit einer Kontraktion parallel zu den Ebenen kombiniert sein. Mit dieser Annahme ist jedoch eine komplizierte Lösungsmethode nötig. Das Schwellen in Richtung der hexagonalen Achse wird mit dem Zusammenlagern von Zwischengitterclustern zu neuen Graphitebenen erklärt /1/. Die Clusterbildung wird in dem Modell vernachlässigt und damit auch das Schwellen, da die bisherigen Kenntnisse über die Agglomeration und die Dissoziation von Clustern in Graphit noch widersprüchlich sind /1,123,65,49/ und bei den untersuchten Temperaturen nur einen geringen Einfluß haben sollten.

In dem Modell treten jedoch lokale Dichteschwankungen auf, die sich daraus ergeben können, daß aus einem Tiefenelement mehr Teilchen herausdiffundieren als hinein. Für einige Profile wurden die lokalen Dichten nachträglich durch entsprechende Kontraktion oder Dilatation an die konstante Atomdichte angepaßt. Inwieweit in einem stark geschädigten Material aber tatsächlich die Atomdichte ortsunabhängig ist, ist fraglich und hängt zum Beispiel von der Gitterrelaxation ab.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Strahleninduzierte Selbstdiffusion in anisotropem Graphit

5.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Figur 10a zeigt zwei RBS-Spektren, die an kantenorientiertem Graphit (HPG-SENK) aufgenommen wurden. Das mit "unbeschossen" gekennzeichnete Spektrum wurde nach der Präparation der Probe mit dem ^{13}C -Marker aufgenommen. Es stellt damit die Anfangsbedingung für das Diffusionsexperiment dar. Direkt anschließend wurde diese Probe mit $4 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 1423 K senkrecht zur Oberfläche beschossen und wieder eine RBS-Analyse durchgeführt, die, wie in Fig. 10a zu sehen, deutliche Veränderungen gegenüber dem Ausgangsspektrum aufweist. Das Integral des ^{13}C -Signals nimmt ab und der Peak-Schwerpunkt verschiebt sich zur Oberfläche. Zur besseren Trennung der Signale wird solch ein Energiespektrum mit einer asymmetrischen Gaußfunktion (unterschiedliche Varianzen für die rechte und linke Seite) für die ^{13}C -Verteilung, einer Fehlerfunktion für die ^{12}C -Rückstreukante und einer linearen Funktion für den Untergrund angepaßt. Dies ist in Fig. 24 zu

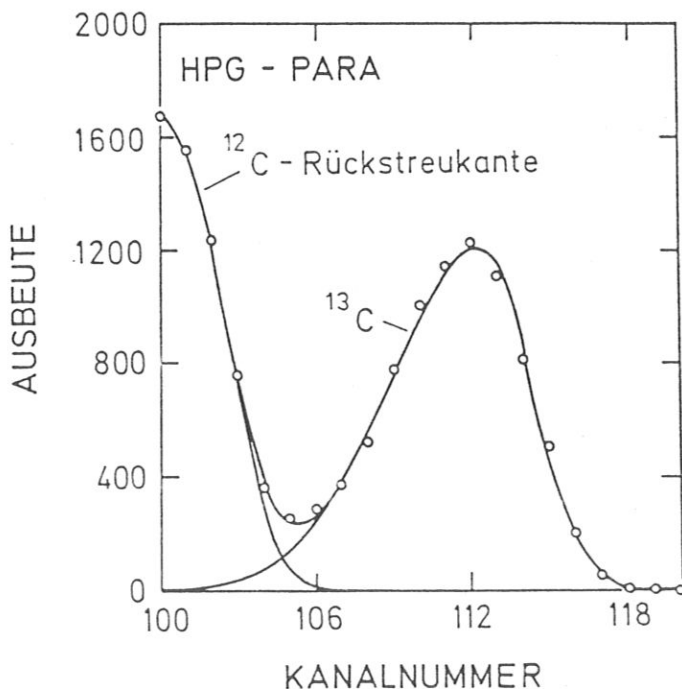


Fig. 24: Das RBS-Spektrum wird mit einer asymmetrischen Gaußkurve (unterschiedliche Varianzen für die rechte und linke Seite) für das ^{13}C -Rückstreusignal, einer Fehlerfunktion für die ^{12}C -Rückstreukante und einer Geraden für den Untergrund angepaßt. Bei dieser Messung ist der Untergrund so gering, daß diese Gerade nicht von der Abszisse aufgelöst werden kann.

sehen. Für die weitere Auswertung des Marker-Verhaltens wird das so erhaltene analytische Profil benutzt. Die daraus resultierenden Tiefenprofile sind in Fig. 25a zusammen mit Profilen nach Beschüssen mit $2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ dargestellt. Solche Beschußfolgen wurden an vier weiteren Targets der gleichen Orientierung unter gleichen Bedingungen durchgeführt, und es ergeben sich im Rahmen der Meßfehler reproduzierbar die gleichen Profile. Die Abnahme des ^{13}C -Integrals mit zunehmender Deuterium-Fluenz ist sehr auffällig. Weiterhin ist keine Verbreiterung der Profile zu beobachten, aber eine Verschiebung des Schwerpunkts zur Oberfläche. Die Profile werden asymmetrischer. Für zwei HPG-SENK Proben wurden Beschußfolgen unter einem geneigten Winkel durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurde der Deuteriumstrahl um 15° gegen die Oberflächennormale geneigt. Das Verhalten des Markers unter dieser Bedingung war jedoch nicht zu unterscheiden von demjenigen unter normalem Beschuß. In Fig. 25b und 25c sind Profilverfolgen für Temperaturen von $T = 1173 \text{ K}$ und $T = 1423 \text{ K}$ unter senkrechtem Beschuß dargestellt. Typisch ist wieder die ^{13}C -Peak Erniedrigung. Bei $T = 1173 \text{ K}$ ist jedoch diese Integralabnahme durch den Deuteriumbeschuß wesentlich geringer

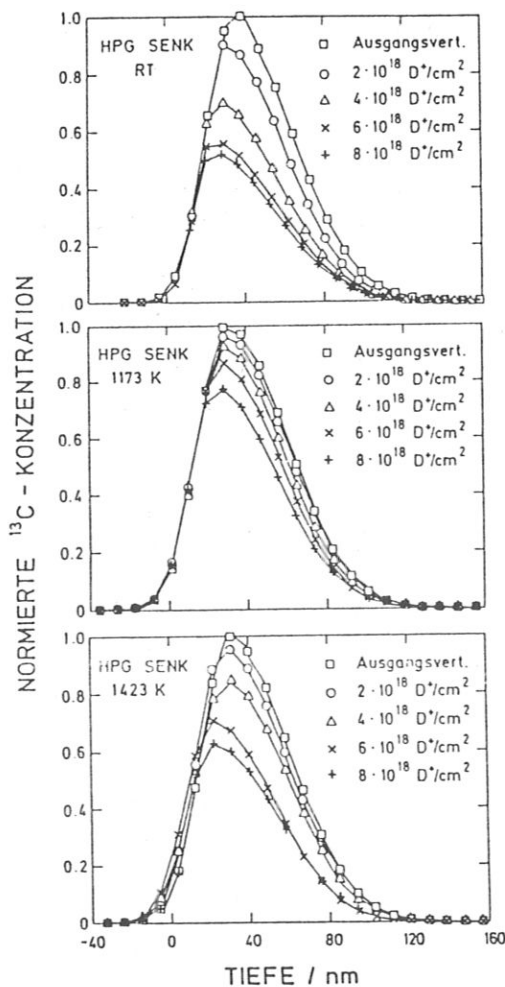


Fig. 25: ^{13}C -Tiefenprofil in HPG-SENK vor und nach dem Beschuß mit Deuterium mit verschiedenen Fluenzen bei a) 293 K, b) 1173 K und c) 1423 K.

als bei Raumtemperatur. Der Schwerpunkt wandert auch in diesem Fall zur Oberfläche, die Profile werden nicht breiter. Die Asymmetrie erhöht sich während des Beschusses.

Findet der Deuteriumbeschuß bei $T = 1423$ K statt, so ist die Integralabnahme der ^{13}C -Verteilung mit der Fluenz wieder größer als bei $T = 1173$ K und vergleichbar mit der bei Raumtemperatur. Die Profile verbreitern sich unter dem Beschuß.

Die entsprechenden Messungen wurden auch für flächenorientierten Graphit (HPG-PARA) durchgeführt.

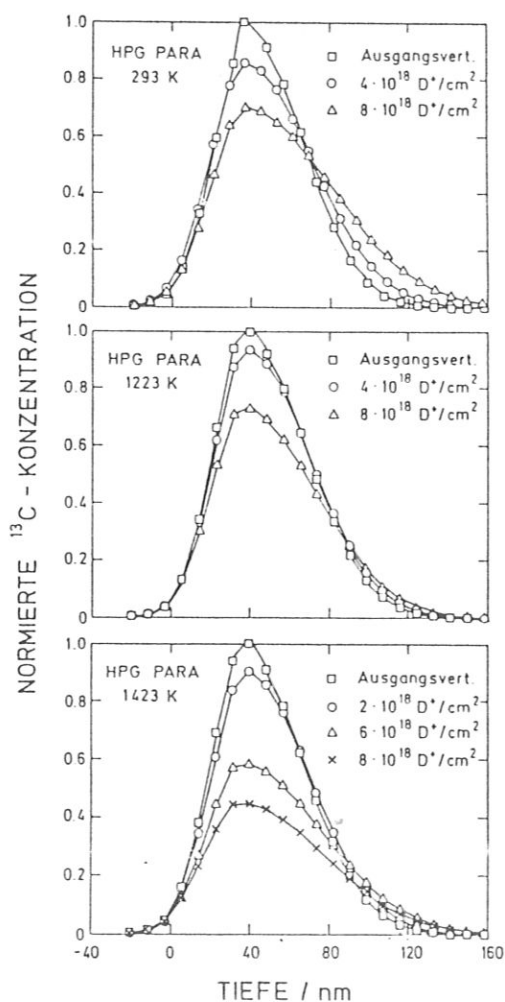


Fig. 26: ^{13}C -Tiefenprofile in HPG-PARA vor und nach dem Beschuß mit Deuterium mit verschiedenen Fluenzen bei a) 293 K, b) 1223 K und c) 1423 K.

Figur 26 zeigt die resultierenden ^{13}C -Tiefenprofile für Beschußfolgen bei Raumtemperatur, 1223 K und 1423 K. Auch bei diesen Proben wurde der Deuteriumstrahl senkrecht auf die Oberfläche gerichtet. Im Vergleich zu der Integralabnahme der ^{13}C -Verteilung bei HPG-SENK bei Raumtemperatur, ist die Abnahme in diesem Fall bedeutend kleiner, dagegen werden in HPG-PARA die Profile während des Beschusses wesentlich breiter. Das Verhalten der Profile bei 1223 K ist dem bei Raumtemperatur ähnlich. Bei 1423 K ist die Zunahme der Breite mit der Fluenz noch größer.

Für die quantitative Auswertung dieser Messungen wurden das Integral J, der Schwerpunkt M, die Varianz σ^2 und die Schiefe S, aus den Momenten der ^{13}C -Verteilungen bestimmt, und das Verhalten dieser Größen mit der Deuterium-Fluenz untersucht. Diese Art der Analyse basiert darauf, daß eine Verteilung durch die infinite Reihe ihrer Momente eindeutig beschrieben werden kann. Die einzelnen Definitionen sind wie folgt:

Integral:

$$J = \int_0^{\infty} {}^{13}\text{n} \, dx \quad (56)$$

Schwerpunkt:

$$M = 1/J \int_0^{\infty} {}^{13}\text{n} \, x \, dx \quad (57)$$

Varianz:

$$\sigma^2 = 1/J \int_0^{\infty} {}^{13}\text{n} \, (x-M)^2 \, dx \quad (58)$$

Schiefe:

$$S = 1/(J \sigma^3) \int_0^{\infty} {}^{13}\text{n} \, (x-M)^3 \, dx \quad (59)$$

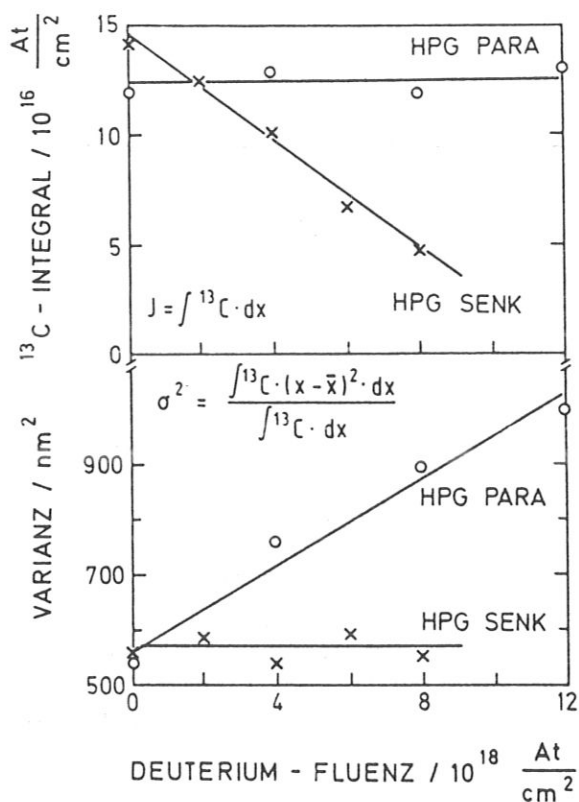


Fig. 27: Abhängigkeit des Integrals und der Varianz der ^{13}C -Verteilung mit der Fluenz für HPG-SENK und HPG-PARA und Beschuss bei Raumtemperatur.

Figur 27 zeigt die Abhängigkeit des Integrals und der Varianz der ^{13}C -Verteilungen mit der Fluenz für beide Probenorientierungen. Diese Kurven wurden auch für die anderen Momente und zusätzlich bei allen drei Temperaturen bestimmt. Durch die gemessenen Punkte wurde eine Ausgleichsgerade gelegt, und die mittleren Steigungen wurden genommen. In Tabelle 4 sind diese Werte für eine Fluenz von $4 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ aufgeführt.

	Temperatur/K	HPG-SENK	HPG-PARA
ΔI $\frac{\Delta t}{\text{cm}^2}$	293	$-(6 \pm 1)10^{16}$	0
	1173+)	$-(2 \pm 1)10^{16}$	$-(3 \pm 1)10^{16}$
	1423	$-(3 \pm 1)10^{16}$	$-(6 \pm 1)10^{16}$
ΔM $\frac{\Delta t}{\text{cm}}$	293	$-(2 \pm 1)10^{-7}$	$+(3 \pm 1)10^{-7}$
	1173+)	$-(2 \pm 1)10^{-7}$	$+(2 \pm 1)10^{-7}$
	1423	$-(3 \pm 1)10^{-7}$	$+(4 \pm 1)10^{-7}$
ΔO^2 $\frac{\Delta t}{\text{cm}^2}$	293	0	$+(20 \pm 3)10^{-13}$
	1173+)	0	$+(16 \pm 3)10^{-13}$
	1423	$+(4 \pm 3)10^{-13}$	$+(36 \pm 4)10^{-13}$
ΔS	293	$+(11 \pm 3)10^{-6}$	0
	1173+)	$+(4 \pm 3)10^{-6}$	0
	1423	0	0

+) Für HPG-PARA beträgt die Temperatur 1223 K

Tabelle 4:

Vergleich der mittleren Änderungen der ^{13}C -Verteilungs-Parameter bei einem Beschuß mit $4 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ für die beiden Graphitorientierungen

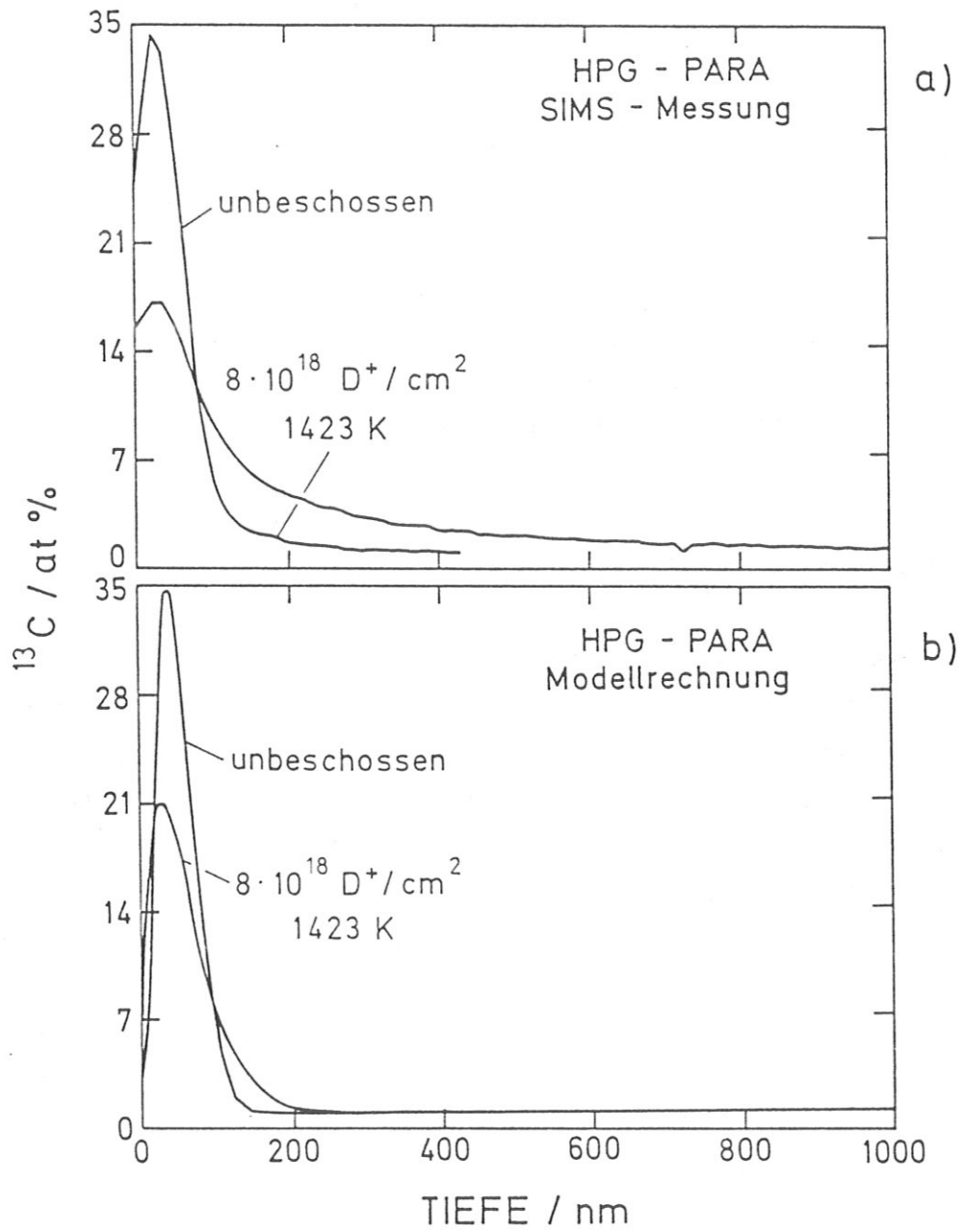


Fig. 28: ^{13}C -Tiefenverteilungen in HPG-PARA vor und nach dem Beschuß mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+ / \text{cm}^2$ bei 1423 K a) gemessen mit Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS), b) Modellrechnung.

Zur Kontrolle der Tiefenprofile wurden einige Proben auch mit SIMS analysiert. Fig. 28a zeigt eine Beschußfolge in HPG PARA bei 1423 K, die Übereinstimmung mit dem mit RBS gemessenen Profil (Fig. 18c) ist sehr gut. (Fig. 28b wird in 5.1.2 diskutiert.) Die Lage des Maximums der Verteilung ändert sich nicht, aber das Profil wird wesentlich breiter. Der natürliche Gehalt an ^{13}C im Graphit wird mit dieser Methode aufgelöst. Diese Konsistenz der beiden Methoden wurde bei allen Proben außer bei HPG-SENK bei Raumtemperatur (Fig. 29a) gefunden. Auch in diesem Fall stimmen die Profile bis zu einer Tiefe von etwa 100 nm sehr gut überein. Zusätzlich wurde bei der SIMS-Messung ein ^{13}C -Schwanz bis zu einer Tiefe von 0.6 μm detektiert. Dieser Schwanz kann mit der RBS-Technik nicht aufgelöst werden, da in dieser Tiefe das ^{13}C -Signal von dem ^{12}C -Matrix Signal überlagert wird. Um diesen Schwanz deutlicher darstellen zu können, enthält Fig. 29 die Profile zusätzlich in logarithmischer Auftragung.

5.1.2 Ergebnisse der Modellrechnungen

Die experimentellen Profile werden mit Profilen verglichen, die mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Modell berechnet werden. Der für die Rechnungen benutzte Parametersatz ist in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die präexponentiellen Faktoren für die Diffusionskoeffizienten D_i^0 und D_v^0 wurden gemäß der klassischen Diffusionstheorie /128/ mit einer Sprungfrequenz von 10^{13} s^{-1} gewählt. Die Aktivierungsenergien E_i und E_v und die Dichten wurden der Literatur /28/ entnommen. Das Rekombinationsvolumen $v_o^i = 100$ limitiert die Leerstellenkonzentration auf 1 at%. $v_o^v = 1$ bedeutet, daß die spontane Annihilation auf benachbarte Leerstellen beschränkt ist. Der Quellterm S_F selbst stammt von TRIM-Rechnungen. Mit der Annahme, daß keine Desorptionsenergie bei der Sublimation überwunden werden muß, ergab sich eine wesentlich größere Zerstäubungsausbeute bei Raumtemperatur als sie aus dem Experiment bekannt ist. Aus diesem Grund wurde die Desorptionsenergie und der zugehörige Ratenfaktor K_o so groß gewählt, daß die Modellrechnungen mit dem Experiment bei Raumtemperatur übereinstimmen. Der erhaltene Wert der Desorptionsenergie $E_{\text{Des}} = 0.8 \text{ eV}$ ist nicht im Widerspruch zu dem Wert von 0.15 eV von Philipps et al. /130/, der als Differenz der Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion und der Oberflächenbindungsenergie interpretiert werden muß. Die Barriere für die diffusionsbestimmte

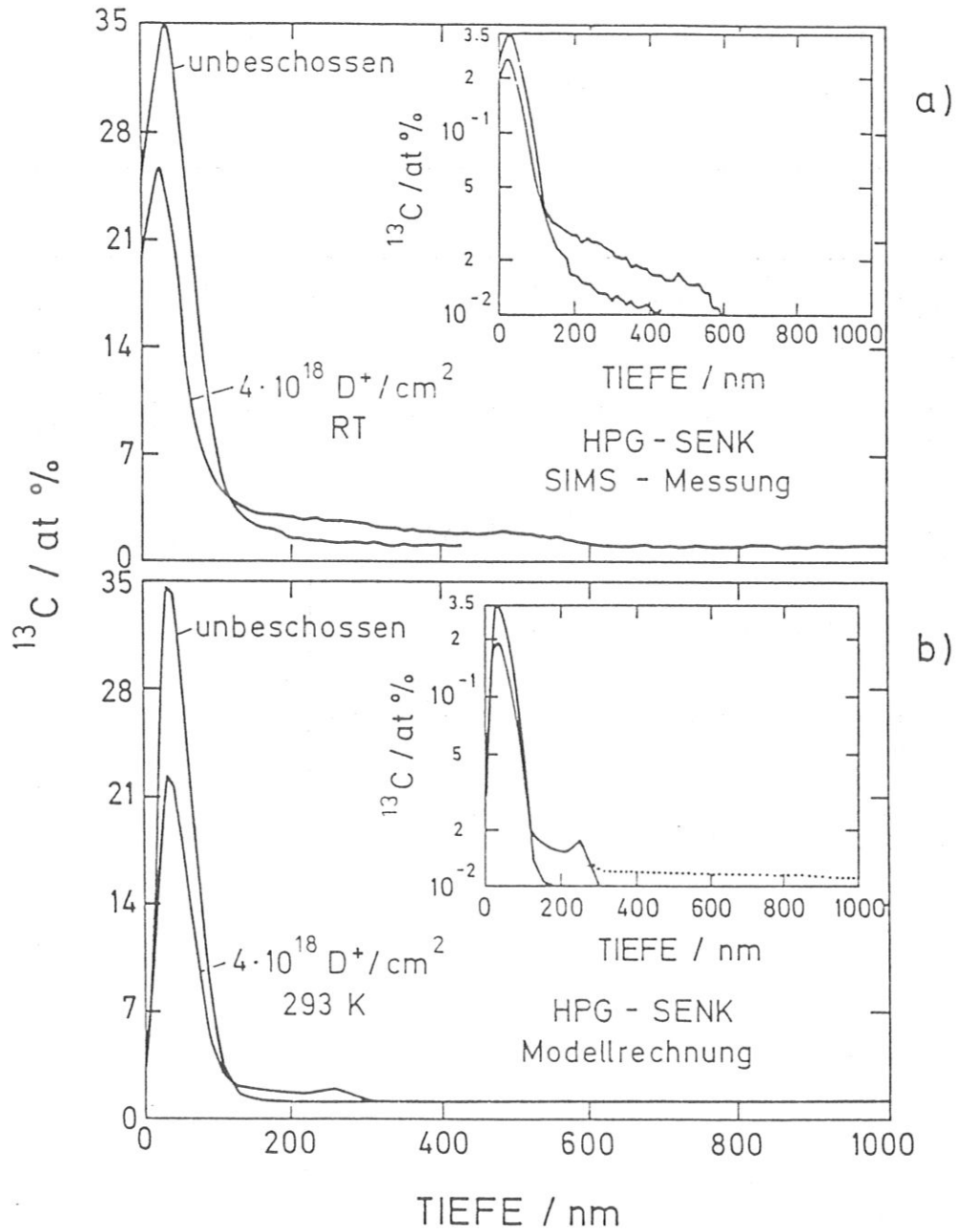


Fig. 29: ^{13}C -Tiefenverteilungen in HPG-SENK vor und nach dem Beschuß mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+ / \text{cm}^2$ bei 1423 K a) gemessen mit SIMS, b) Modellrechnungen

Tabelle 5:

Liste der Parameter, die in der Rechnung verwendet wurden.

(ZA: Zwischengitteratom, LS: Leerstelle)

Parameter Name	Physikalische Bedeutung	Wert	Quelle	Referenz
D_i^0	Präexponentieller Faktor für ZA Diffusionskoeffizient	$7.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_i^0 = \frac{1}{6} \cdot 10^{13} \cdot n^{-2/3}$	/8/
D_v^0	Präexponentieller Faktor für LS Diffusionskoeffizient	$7.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_v^0 = \frac{1}{6} \cdot 10^{13} \cdot n^{-2/3}$	/8/
E_i	Aktivierungsenergie für ZA Diffusion	0.39 eV		/8/
E_v	Aktivierungsenergie für LS Diffusion	3.1 eV		/8/
n	Atomare Dichte von Graphit	$1.1 \cdot 10^{23} \text{ at}/\text{cm}^3$		
E_{iv}	Aktivierungsenergie für diffusionsbestimmte Rekombination	0.5 eV		/1/
R_{iv}^0	Präexponentieller Faktor für diffusionsbestimmte Rekombination	$2.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$	Fit-Parameter	
R_{vv}	Ratenfaktor für diffusionsbestimmte Annihilation	$2.9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$	"	
v_o^i	Rekombinationsvolumen für spontane Rekombination	100	beschränkt c_v auf 1%	/122/
v_o^v	Annihilationsvolumen für spontane Annihilation	1	Asymmetrischer Quellterm für ZA und LS	
S_F	Quellterm		TRIM Monte Carlo Code	/122/
K_O	Präexponentieller Faktor für Desorption	$4.4 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$	angepaßt an /87/	
E_{Des}	Oberflächenbindungsenergie	0.8 eV	angepaßt an /87/	

Rekombination E_{iv} wurde etwas größer als die Literaturwerte (0.24-0.3 eV /61,66/) gewählt, die mit Neutronenstrahlen erhalten wurden, da mit dem größeren Wert eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Profilen erreicht wurde. Die Ratenkoeffizienten R_{iv}^o und R_{vv} werden als freie Parameter behandelt, da keine Angaben dafür in der Literatur bekannt sind. Es ergeben sich Werte von $R_{vv} = 2.9 \cdot 10^{-7}$ cm und $R_{iv}^o = 2.8 \cdot 10^{-6}$ cm für HPG-SENK. Für HPG-PARA mußte ein Wert von $R_{iv}^o = 3.4 \cdot 10^{-10}$ cm gewählt werden, um Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erreichen, während alle anderen Parameter identisch mit denjenigen für HPG-SENK sind.

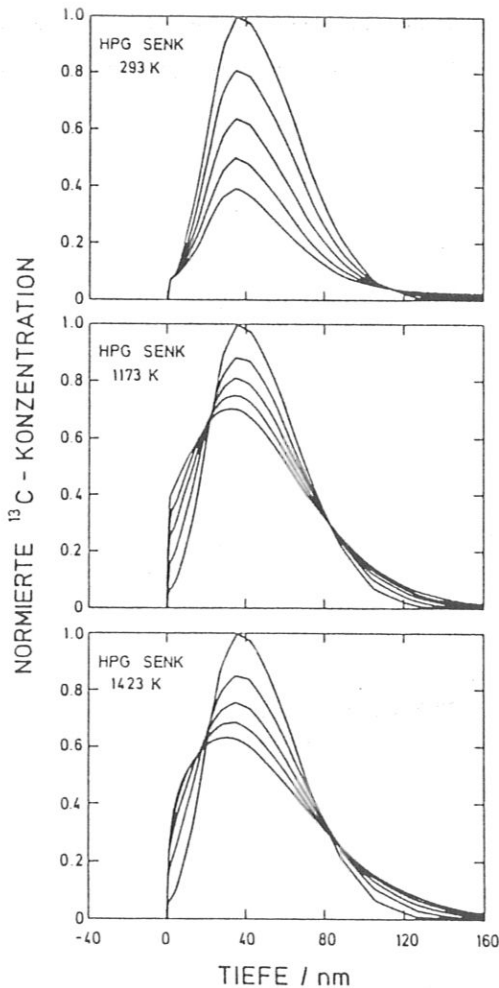


Fig. 30: Modellrechnungen für ^{13}C -Tiefenverteilungen in HPG-SENK vor und nach dem Beschuß mit $2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei a) 293 K, b) 1173 K, und c) 1423 K.

Figur 30 zeigt die gerechneten Profilverläufe für HPG-SENK für Fluenzen von $0, 2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ für die drei gemessenen Temperaturen. Die Rechnungen für Raumtemperatur ergeben ein starkes Absinken der ^{13}C -Profile mit der

Fluenz im vorderen Bereich (bis zu 100 nm), und zusätzlich entsteht ein ^{13}C -Schwanz bei größeren Tiefen. Dieser Schwanz ist bei den hohen Temperaturen nicht mehr zu sehen. Bei 1173 K ergibt die Rechnung nur eine geringe Abnahme der maximalen ^{13}C -Konzentration mit der Fluenz. Bei 1423 K ist diese Abnahme größer, und auch die Verbreiterung der Profile ist stärker. Zum besseren Vergleich mit den SIMS-Messungen sind die gerechneten Profile auch in Fig. 29b noch einmal dargestellt, wobei eine konstante Konzentration von 1 at% (natürlicher Gehalt) dazu addiert wurde. Figur 31 zeigt die gleiche Profilfolge für HPG-SENK unter Raumtemperaturbeschuß wie Fig. 30a. In diesem Fall wurde allerdings die lokale Dichte des Materials nachträglich durch entsprechende Kontraktion und Dilatation an die konstante, theoretische Atomdichte angepaßt. Die Übereinstimmung mit den Meßergebnissen (Fig. 25) ist besser als bei den nicht kontrahierten Profilen (Fig. 30a).

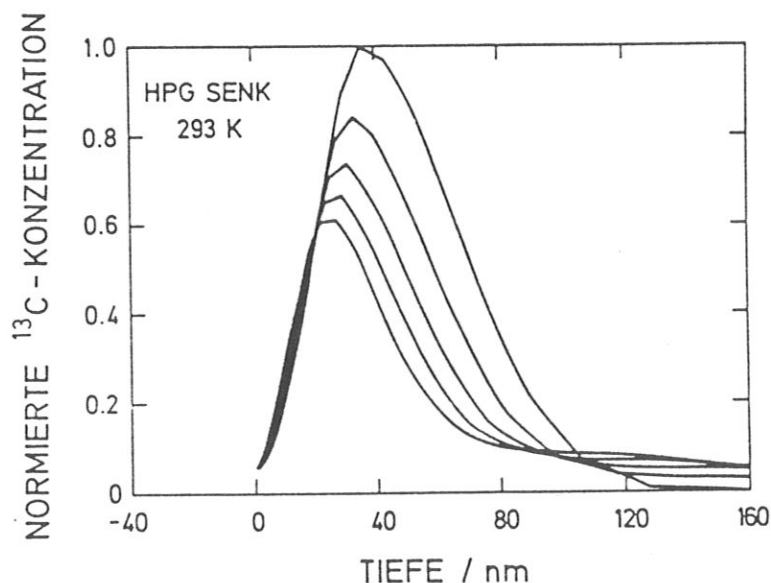


Fig. 31: Modellrechnung für ^{13}C -Tiefenprofile in HPG-SENK vor und nach dem Beschuß mit $2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 293 K. Die Tiefenskala wurde anschließend so verändert, daß die lokale Dichte mit dem Wert von $1.1 \cdot 10^{23} \text{ at}/\text{cm}^3$ übereinstimmt.

Die gerechneten Profilverläufe zeigen teilweise sehr starke Konzentrationsanstiege an der Oberfläche, die im Experiment durch die beschränkte Tiefenaufklärung verbreitert werden würden. Um diesen Einfluß zu untersuchen, wurden einige Profile $c^*(x)$ mit der Tiefenaufklärung $g(x)$ gemäß

$$c(x) = \int_0^{\infty} c^*(z) g(x-z) dz \quad (60)$$

gefaltet. Zur Lösung des Faltungsintegrals wurde zu n diskreten Tiefenschritten übergegangen und das Integral durch die Summe

$$c(x_i) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x_i-x_j)^2}{2\sigma^2}\right) c^*(x_j) (x_{j+1}-x_j) \quad (61)$$

ersetzt. Mit der Annahme, daß sich die Standardabweichung σ der Auflösung von 20 nm an der Oberfläche auf 23 nm in einer Tiefe von 10 nm erhöht, wurden dann die Faltungssummen berechnet. Figur 32 zeigt eine Folge solcher gefalteter Modellprofile für HPG-SENK bei 1423 K. Der Unterschied zu den ursprünglichen Profilen (Fig. 30) besteht hauptsächlich in der Verbreiterung der scharfen Anstiege an der Oberfläche. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Profilen (Fig. 25) wird mit der Berücksichtigung der beschränkten Tiefenaufklärung verbessert.

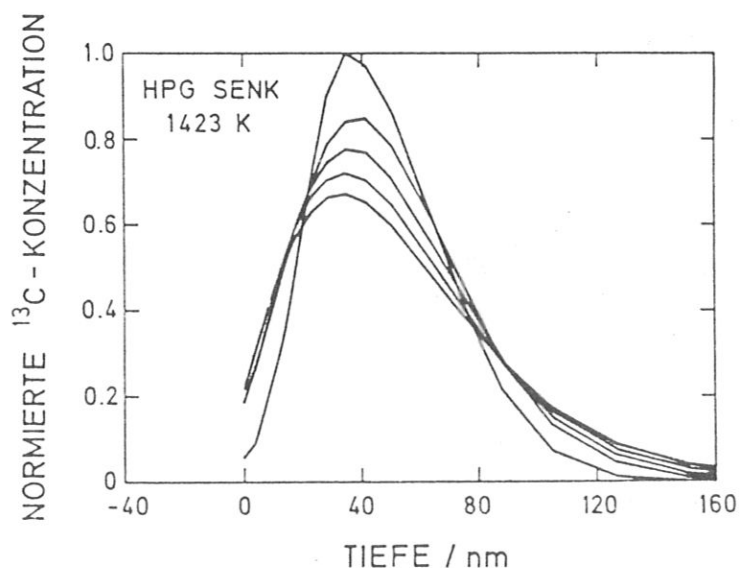


Fig. 32: Modellrechnungen für ^{13}C -Tiefenprofile in HPG-SENK vor und nach dem Beschuß mit $2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 1423 K. Die Profile wurden mit einer tiefenabhängigen Auflösung gefaltet.

Die für die flächenorientierte Probe HPG-PARA gerechneten ^{13}C -Verteilungen für die Fluenzen $0, 2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ sind in Fig. 33 bzw. 28b zu sehen. Die Beschußfolgen bei Raumtemperatur und 1223 K zeigen beide eine Abnahme der maximalen ^{13}C -Konzentration mit zunehmender Fluenz verbunden mit einer Verbreiterung der Profile. Bei 1423 K ist diese Verbreiterung der Profile noch größer.

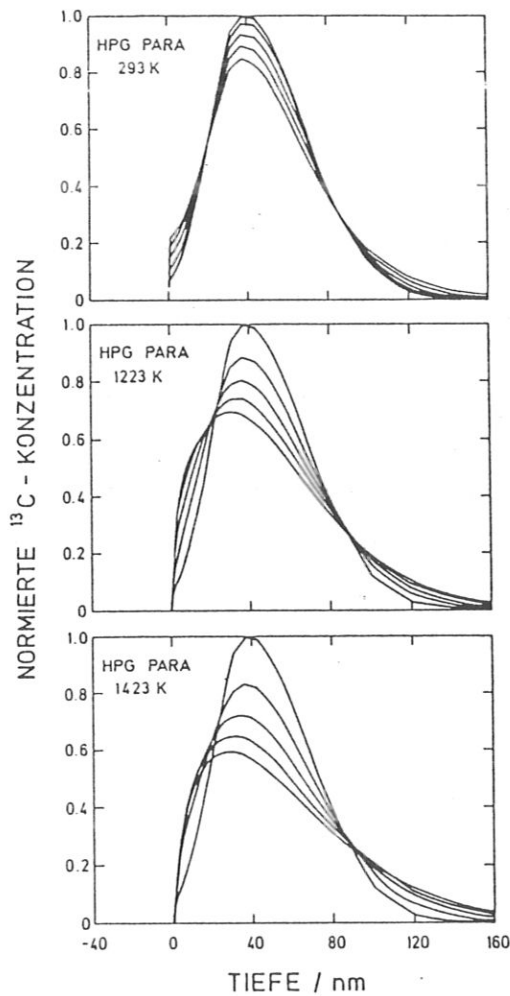


Fig. 33:
Modellrechnungen für ^{13}C -Tiefenprofile in HPG-PARA vor und nach dem Beschuß mit $2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei
a) 293 K, b) 1223 K und
c) 1423 K.

5.1.3 Diskussion der Ergebnisse in anisotropem Graphit

Auf der Basis des angegebenen Modells können nun die strahleninduzierten Profiländerungen gedeutet werden. Im Fall des kantenorientierten Graphits (HPG-SENK) fällt die Richtung bevorzugter Diffusion (a-Achse) mit der

Beobachtungsrichtung überein. Die erzeugten Zwischengitteratome migrieren zwischen den Ebenen, bis sie mit Leerstellen rekombinieren. Bei Raumtemperatur sind die Leerstellen unbeweglich, und die Rekombinationsbarriere E_{iv} behindert die Rekombination. Aus diesen Gründen ergibt sich bei Raumtemperatur eine große freie Weglänge für die Zwischengitteratome, die in den gerechneten Profilen in der Ausbildung eines ^{13}C -Schwanzes resultiert (Fig.30 und 29b). Dieser Schwanz wird bei den RBS-Analysen nicht beobachtet (Fig.25). Diese Diskrepanz ist jedoch in der ungenügenden Empfindlichkeit der RBS-Methode für ^{13}C -Atome in Tiefen größer als 100 nm begründet. Die daraufhin ausgeführten SIMS-Messungen konnten den postulierten ^{13}C -Schwanz nachweisen. Figur 29 zeigt diese gute Übereinstimmung zwischen SIMS-Experiment und Rechnung. Es fällt jedoch auf, daß der gemessene Schwanz bis zu einer Tiefe von 0.6 μm reicht und der gerechnete etwa bis 0.3 μm . Das liegt daran, daß im Modell in einer Tiefe größer als 0.3 μm keine Leerstellen mehr erzeugt werden oder dort hindiffundieren können. Zwischengitteratome, die in diese Tiefenbereiche vordringen, können also nicht mehr rekombinieren und bleiben als Zwischengitteratom bestehen. Dieser Anteil nichtrekombinierter Zwischengitteratome ist in der logarithmischen Darstellung von Fig. 29b mit der gepunkteten Linie gezeigt. Daß der gemessene Schwanz (25a) bis zu größeren Tiefen reicht, liegt vermutlich daran, daß diese Zwischengitteratome an anderen Inhomogenitäten im Graphit (siehe Kapitel 5.2.3) eingefangen werden.

Während bei 1173 K die Leerstellen immer noch unbeweglich sind, können die Zwischengitteratome nun die Rekombinationsbarriere überwinden. Ein erzeugtes Zwischengitteratom wird dementsprechend mit größerer Wahrscheinlichkeit rekombinieren und die resultierende freie Weglänge ist kleiner als bei Raumtemperatur. Dies drückt sich in den geringen Veränderungen der Profile gegenüber der Ausgangsverteilung aus und ist bei den RBS-Profilen auch zu sehen. Schließlich bewirkt die größere Beweglichkeit der Leerstellen bei 1423 K deren Abnahme in der Konzentration. Folglich migrieren die Zwischengitteratome eine größere Strecke, bevor sie rekombinieren und die Profile werden nun breiter während des Beschusses. Auch diese Vorhersage des Modells wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Die Tatsache, daß der schräge Einschuß von Deuterium (15°) keine Änderung der strahleninduzierten Selbstdiffusion bewirkt, zeigt, daß hier

kein direkter Kanalführungseffekt (Channeling) von gestoßenen Zwischengitteratomen vorliegt. Man kann es jedoch als indirekten Channeling-Effekt deuten, und zwar in dem Sinne, daß die Zwischengitteratome durch die Ebenen geleitet diffundieren.

Faßt man die Temperaturabhängigkeit der strahleninduzierten Diffusion in HPG-SENK zusammen, so kommt man zu dem Resultat, daß die starken Effekte bei Raumtemperatur und bei 1423 K und die geringen Profiländerungen bei 1173 K nur mit der Annahme einer Rekombinationsbarriere sehr gut wiedergegeben werden. Beachtet man, daß in diesen Experimenten die Strahlenschäden durch Deuterium erzeugt wurden, so scheint es möglich, daß der Wasserstoff die Leerstellen dekoriert und damit die Erhöhung der Rekombinationsbarriere auf 0.5 eV gegenüber 0.3 eV unter Neutronenbeschuß erklärt wird. Der Vergleich der Rechnungen mit den RBS-Profilen zeigt jedoch auch, daß die gerechneten Profile systematisch breiter sind als die gemessenen. Darauf wird weiter unten noch eingegangen.

Die gewonnenen Modellvorstellungen können nun für die Deutung der HPG-PARA Ergebnisse herangezogen werden. Bei dieser Orientierung sind die Richtung leichter Diffusion (a-Achse) und die Beobachtungsrichtung etwa senkrecht zueinander. Wegen der Mosaikbreite des verwendeten Graphits ist diese Bedingung jedoch nicht streng erfüllt, und es gibt Kristallite, deren Ausrichtung (x'-Richtung) eine Komponente senkrecht zur Oberfläche (x-Richtung) aufweisen (Fig. 23). Die erzeugten Zwischengitteratome migrieren wieder zwischen den Ebenen. Die Konzentrationsunterschiede in dieser x'-Richtung sind jedoch kleiner als in der x-Richtung. Durch die Rekombinationsbarriere bedingt, ist bei Raumtemperatur die Rekombination wieder behindert, was zu einer großen Diffusionslänge führt. Da aber die Diffusion in x-Richtung betrachtet wird, wird nur deren wesentlich kleinere Projektion in x-Richtung gesehen. Die Folge ist eine Verbreiterung der Profile in einem Tiefenbereich, der auch für die RBS-Messungen zugänglich ist. Die Übereinstimmung der gemessenen und der gerechneten Profile ist sehr gut. Bei 1223 K sind die Zwischengitteratome beweglicher als bei Raumtemperatur, und die Rekombinationsbarriere wird überwunden. Die experimentellen Profile sind breiter, als man sie aus dem Modell erwarten würde. Um diese Profile und auch diejenigen bei 1423 K simulieren zu

können, mußte ein modifizierter Ratenkoeffizient $*R_{iv}^0$ verwendet werden. Diese Anpassung des Parameters kann nicht direkt physikalisch erklärt werden. Es ist realistischer anzunehmen, daß bei diesen Temperaturen andere nicht im Modell berücksichtigte Prozesse entscheidend werden.

Solche vernachlässigte Prozesse sind die Diffusion von Zwischengitteratomen senkrecht zu den Ebenen, aber auch der Transport von Zwischengitteratomen durch die Ebenen durch eine Folge von Frenkelpaar-Erzeugung und nachfolgender Rekombination in der benachbarten Ebene. Dieser Effekt wird vor allem bei der mittleren Temperatur entscheidend, wenn die freie Weglänge vergleichbar zu dem Ebenenabstand wird. Auch der Aufbau von Zwischengitterclustern kann bei der HPG-PARA Orientierung wichtig werden. Bei diesen Proben sind die Defektkonzentrationen aufgrund der geringen Konzentrationsunterschiede größer als bei HPG-SENK. Dies führt dazu, daß die Agglomeration zu Clustern wahrscheinlicher wird. Die Tatsache, daß die gerechneten Profile für HPG-SENK systematisch breiter sind als die gemessenen, ist vermutlich eine Folge der im Modell nicht behandelten Kontraktion parallel zu den Ebenen. Die Einbeziehung der Kontraktion in das Modell würde die Simulationen verbessern, wie Fig. 31 zeigt. Diese hier nachträglich ausgeführte Kontraktion sollte in einem zukünftigen Modell direkt berücksichtigt werden.

Für den quantitativen Vergleich der berechneten und experimentellen Profile wurden auch die Momente der Modellprofile und deren Abhängigkeit mit der Fluenz bestimmt. Figur 34 zeigt die experimentellen (Punkte) und gerechneten (Linien) Resultate. Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Der Vergleich der Meßergebnisse für HPG-SENK und HPG-PARA zeigt deutlich anisotropes Verhalten der strahleninduzierten Diffusion (Tabelle 4). Diese Anisotropie bleibt auch bei Deuterium-Fluenzen von $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ erhalten, obwohl jedes Kohlenstoffatom etwa 12 Platzwechselforgänge erlitten hat. Diese Resistenz gegen die Zerstörung der Gitterstruktur kann mit der durch das Gitter gelenkten Rekombination und Annihilation erklärt werden. Reflexionsexperimente mit hochenergetischen Elektronen (RHEED) von Gotoh /99/ bestätigen diese Beobachtung. Diese Ergebnisse stehen nicht im

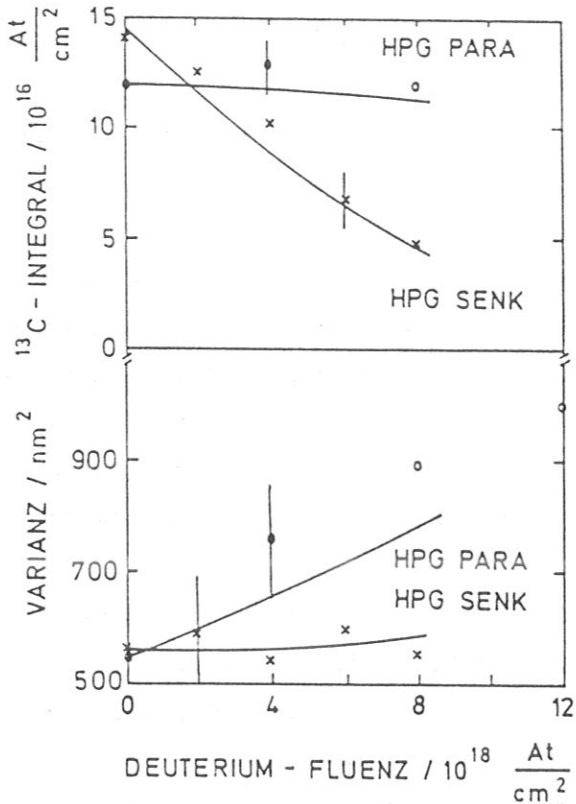


Fig. 34: Diese Abbildung entspricht der Figur 27. Hier wurden jedoch die Ausgleichsgeraden durch Kurven ersetzt, die die Resultate der Modellrechnungen wiedergeben.

Widerspruch zu Channeling-Experimenten von Elman et al. /71/ und Roth et al. /70/, die von dem Verschwinden des Channeling-Effektes unter Ionenbeschuss berichten, sondern charakterisieren zusammen mit diesen Experimenten die durch den Beschuss entstandene Unordnung. Das sich daraus ergebende Bild besteht in dem durch die Ebenen geleiteten Ausheilen der Defekte oder der Bildung neuer Zwischenebenen, wodurch die Anisotropie erhalten bleibt /131/ und der gleichzeitigen Erzeugung einer turbostratischen Unordnung, also einem Verdrehen der Ebenen gegeneinander um die hexagonale Achse /132/.

5.2 Strahleninduzierte Diffusion in polykristallinem, isotropem und verunreinigtem Graphit

5.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Untersuchungen wurden auch auf isotope Graphite ausgedehnt. Für diese Experimente wurden polykristalline Graphite mit verschiedener Korngröße

verwendet. Der Elektrographit EK 98 besteht aus Kristalliten mit einer mittleren Ausdehnung von $L_a = 100$ nm und $L_c = 40$ nm, der glasartige Graphit V 25 aus Kristalliten der Größe $L_a = 5$ nm und $L_c = 1.5$ nm. Figur 35 links zeigt ^{13}C -Profile für eine Beschußfolge in einer Probe aus EK 98. Der

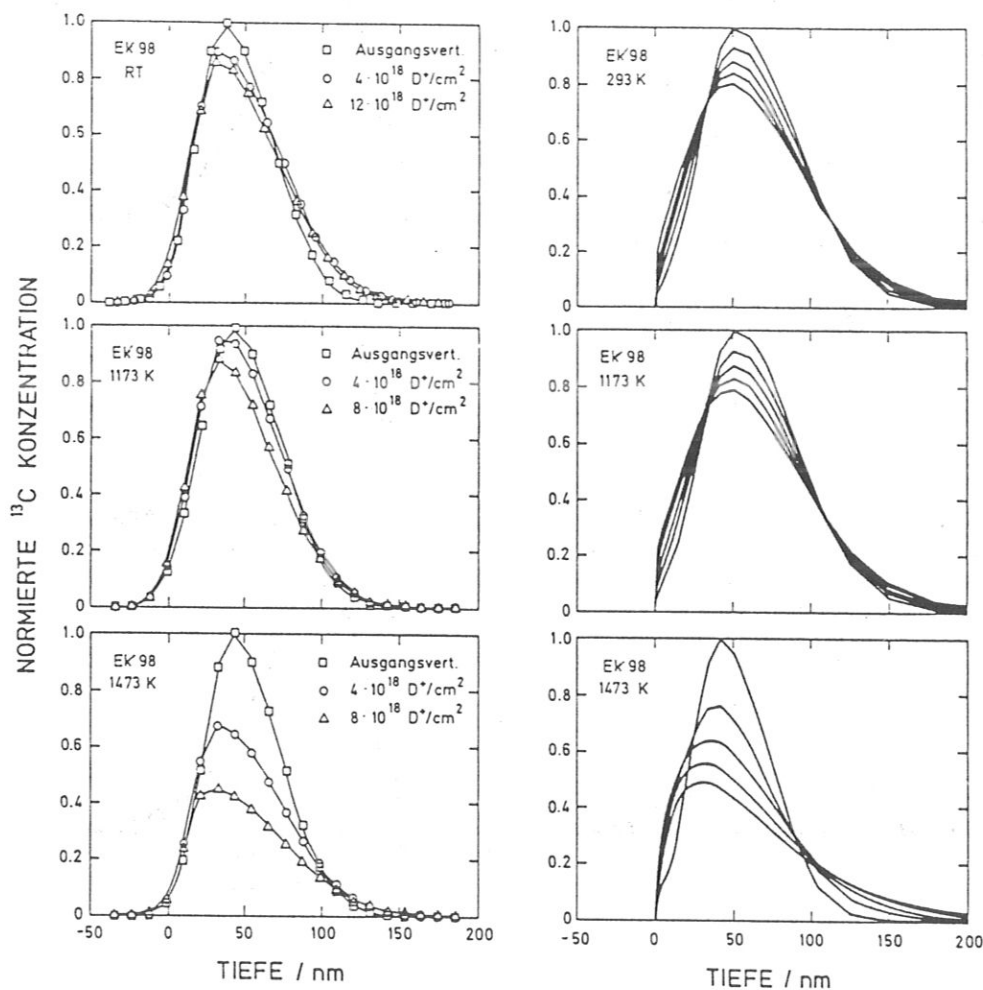


Fig. 35: ^{13}C -Tiefenprofile in EK 98. Der linke Teil der Abbildung gibt die experimentellen Ergebnisse für a) 293 K, b) 1173 K und c) 1473 K wider. Der rechte Teil zeigt die aus den Modellrechnungen stammenden Profile vor und nach dem Beschuß mit $2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+ / \text{cm}^2$ bei den entsprechenden Temperaturen.

Vergleich mit den Proben aus pyrolytischem Graphit (Fig. 26) zeigt, daß die Ausgangsprofile in EK 98 breiter sind. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Dichten der beiden Materialien, die dazu führt, daß die implantierten Atome in dem weniger dichten Graphit tiefer eindringen. Die Dichten für den pyrolytischen Graphit, EK 98 und V 25 betragen 2.24, 1.85 bzw. 1.55 g/cm^3 . Unter dem Deuterium-Beschuß verbreitern sich die Profile. Diese Verbreiterung der Profile zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit.

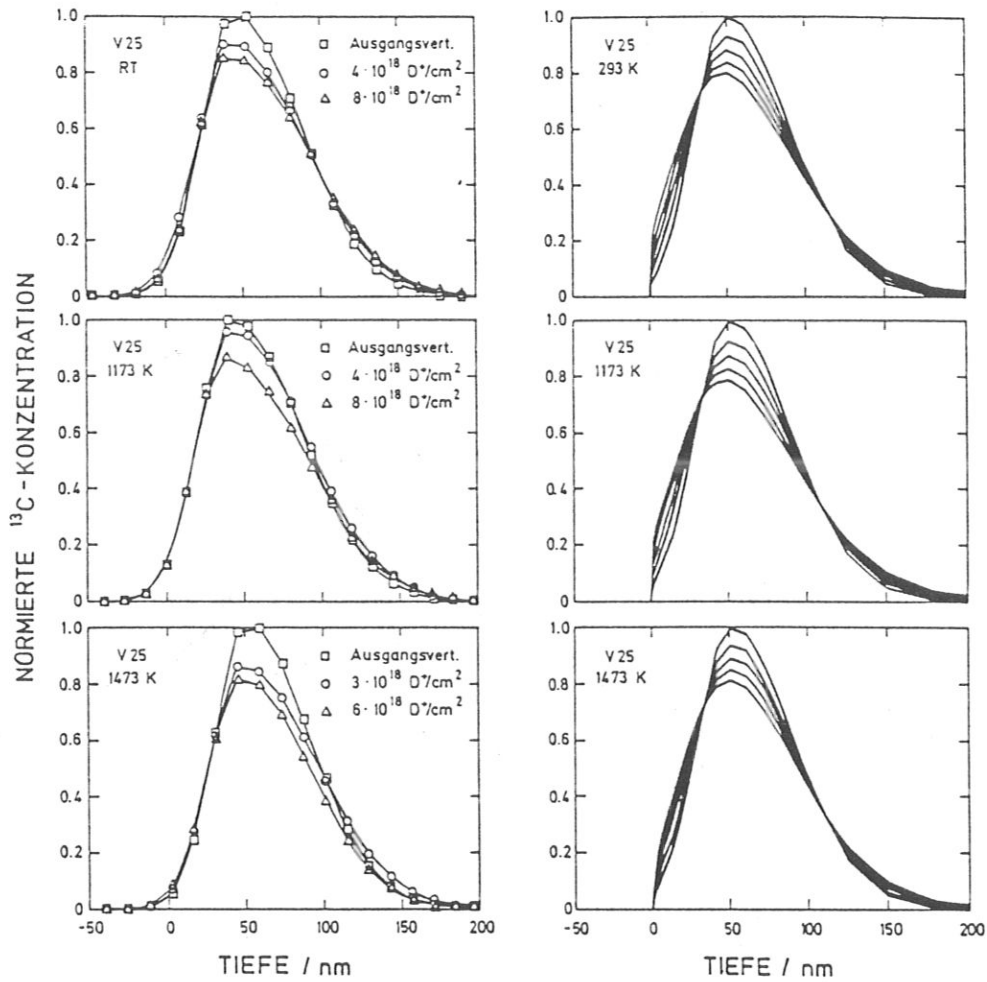


Fig. 36: ¹³C-Tiefenprofile in V 25. Der linke Teil der Abbildung gibt die experimentellen Ergebnisse für a) 293 K, b) 1173 K und c) 1473 K wider. Der rechte Teil zeigt die aus den Modellrechnungen stammenden Profile vor und nach dem Beschuß mit $2, 4, 6, 8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei den entsprechenden Temperaturen.

Figur 36 links zeigt die Marker-Profile in dem glasartigen V 25. In diesem Fall ist die Verbreiterung der Profile wesentlich weniger temperaturabhängig. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse wurden wieder die Profilparameter bestimmt und deren Fluenzabhängigkeit untersucht. In Tabelle 6 sind die mittleren Steigungen zusammen mit den Ergebnissen

	Temperatur/K	HPG-SENK	HPG-PARA	EK98	V25
$\frac{\Delta I}{\Delta \phi}$	293	--	0	0	0
	1173	-	-	-	-
	1423	--	--	-	-
$\frac{\Delta M}{\Delta \phi}$	293	-	+	+	+
	1173	-	+	+	+
	1423	-	+	+	+
$\frac{\Delta \sigma^2}{\Delta \phi}$	293	0	+	+	+
	1173	0	+	+	+
	1423	+	++	++	+
$\frac{\Delta S}{\Delta \phi}$	293	++	0	0	0
	1173	+	0	0	0
	1423	++	0	+	0

Tabelle 6: Vergleich der Änderungen der Profilparameter mit der D-Fluenz für verschiedene Graphite. Die Symbole bedeuten: (--) stark negativ, (-) negativ, (0) neutral, (+) positiv, (++) sehr positiv

am anisotropen Graphit eingetragen. Die Steigungen wurden in fünf Kategorien eingeteilt, um einen einfacheren Vergleich zu ermöglichen: stark negativ (--), negativ (-), null (0), positiv (+) und stark positiv (++). Die Momente stammen aus den RBS-Messungen. Die Integralabnahme für HPG-SENK bei Raumtemperatur ist wesentlich größer als für die anderen Proben. Wie mit den SIMS-Messungen gezeigt werden konnte, ist dies ein Artefakt der RBS-Methode. Trotzdem kennzeichnet es einen Unterschied im Verhalten der Proben. Den HPG- und EK 98-Proben ist gemeinsam, daß mit zunehmender Temperatur die Integrale stärker abnehmen, bei V 25 ist nur ein geringer Temperatureffekt zu sehen. Die Abnahme des ^{13}C -Gehalts ist, außer bei HPG-SENK bei Raumtemperatur, eine Folge der Zerstäubung. Für die isotropen Proben bleibt der Schwerpunkt praktisch unverändert, während er für HPG-SENK zur Oberfläche und für HPG-PARA in den Graphit wandert. Die fehlende Verbreiterung und starke Schiefe für HPG-SENK ist eine Folge der Ebenenkontraktion. Die Profile in den anderen Proben verbreitern sich und werden nur geringfügig schiefer.

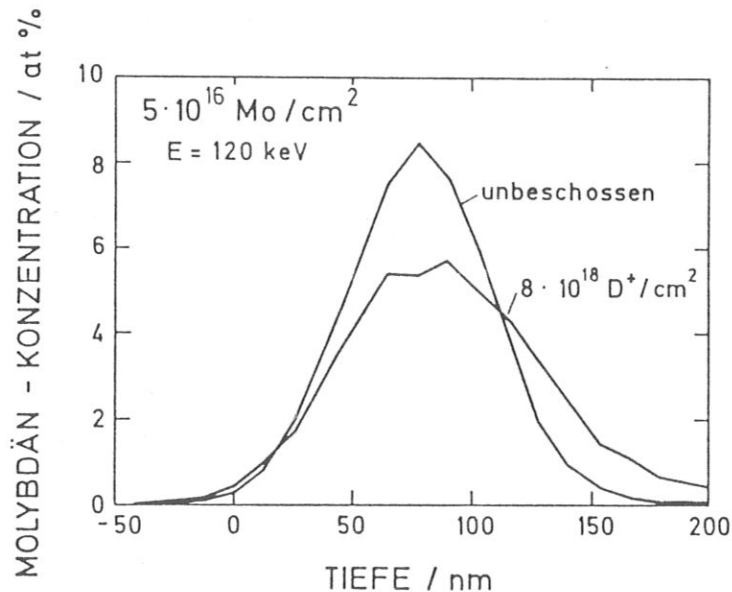


Fig. 37: Molybdän-Tiefenprofile in Graphit vor und nach dem Beschuß mit $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 1473 K.

Die Experimente mit verunreinigtem Graphit wurden an pyrolytischem Graphit durchgeführt, der mit Fremdatomen implantiert wurde. Als Verunreinigungen dienten Eisen, Titan und Molybdän. Mit den Implantationsenergien von 80, 70 und 120 keV ergeben sich gaußförmige Fremdatomverteilungen mit maximalen Konzentrationen von einigen Atomprozent in einer Tiefe von etwa 60 nm. Um den Einfluß der Verunreinigungen auf die Kohlenstoffdiffusion untersuchen zu können, dürfen sich die Fremdatomverteilungen während der Diffusion nicht stark ändern. Diese Bedingung ist jedoch nur für die Molybdän-Verunreinigungen gegeben, wie die geringe Veränderung der Mo-Profile unter Beschuß in Fig. 37 zeigen. Das Verhalten der Fe-Verteilungen unter der Bedingung der strahleninduzierten Diffusion ist in Fig. 38 zu sehen. Hier ist direkt das Eisen-Rückstreusignal der RBS-Messung gezeigt. Die Spektren werden nicht in Tiefenprofile transformiert, da es teilweise zur Bildung von Eisen-Tröpfchen auf der Probenoberfläche kommt, die dann die Transformation der Spektren sehr schwierig macht. Schon bei einem Beschuß mit $6 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei $T = 643 \text{ K}$ findet eine weitreichende Diffusion des Eisens in den Kohlenstoff statt. Die rein thermische Behandlung für fünf Minuten bei 723 K zeigt eine veränderte Eisen-Verteilung, die man mit der Bildung einer Eisen-Kohlenstoff-Phase deuten kann /133/ und die auch nach dem Beschuß mit $3 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 723 K noch zu beobachten ist. Das breite Spektrum nach dem Heizen bei 1233 K für 5 Minuten ist eine Folge der Eisen-Tröpfchenbildung auf der Graphitoberfläche oder weitreichender Diffusion /133/. Auch für die Ti-Verunreinigungen sieht man bei geringem Beschuß mit $1 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ bei 1473 K eine Phasenbildung oder Segregation (Fig. 39) /134,135/. Die Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Verunreinigungen auf die Kohlenstoffdiffusion wurden weder mit Eisen noch mit Titan gemacht, da die Segregation, Phasen- und Tröpfchenbildung die Interpretation der Diffusionsmessungen noch erheblich erschweren würden. Diese Prozesse werden aber separat weiterverfolgt /136/.

Bei den RBS-Analysen der mit Molybdän implantierten Proben muß berücksichtigt werden, daß das implantierte Molybdän seinerseits einen tiefenabhängigen Beitrag zur Abbremsung der Analyse-Projektile leistet. Dieser Beitrag hängt aber von der zu analysierenden Molybdän-Konzentration ab. Bei der Transformation solch eines Spektrums muß in jedem Tiefenschritt das Kohlenstoff- und das Molybdän-Rückstreusignal verglichen werden und daraus

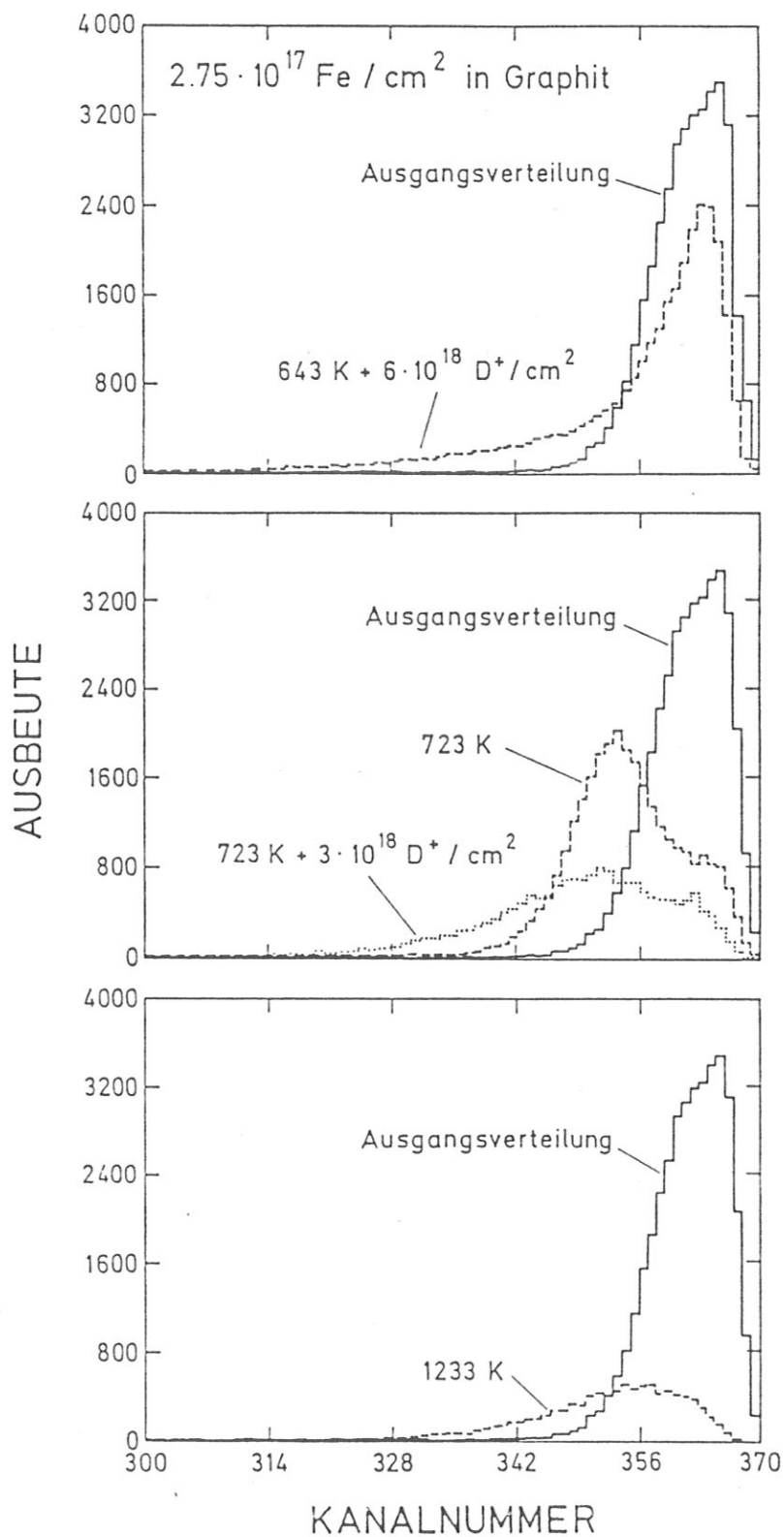


Fig. 38: RBS-Signal einer Eisenverteilung in Graphit vor und nach dem Tempern bei a) 643 K, b) 723 K und c) 1233 K und (in zwei Fällen) gleichzeitigem Deuteriumbeschuß.

die jeweiligen Konzentrationen bestimmt werden. Mit dieser Information berechnet man das Bremsvermögen aus der Braggschen Regel und bestimmt damit das nächste Tiefenintervall. Das Computer-Programm SQUEAKIE [13] transformiert auf diese Weise RBS-Spektren von Proben mit tiefenabhängigem Bremsvermögen in Tiefenprofile. Die Anwendung dieses relativ aufwendigen Verfahrens ist für die Proben, die nur ^{12}C und ^{13}C enthalten, nicht nötig,

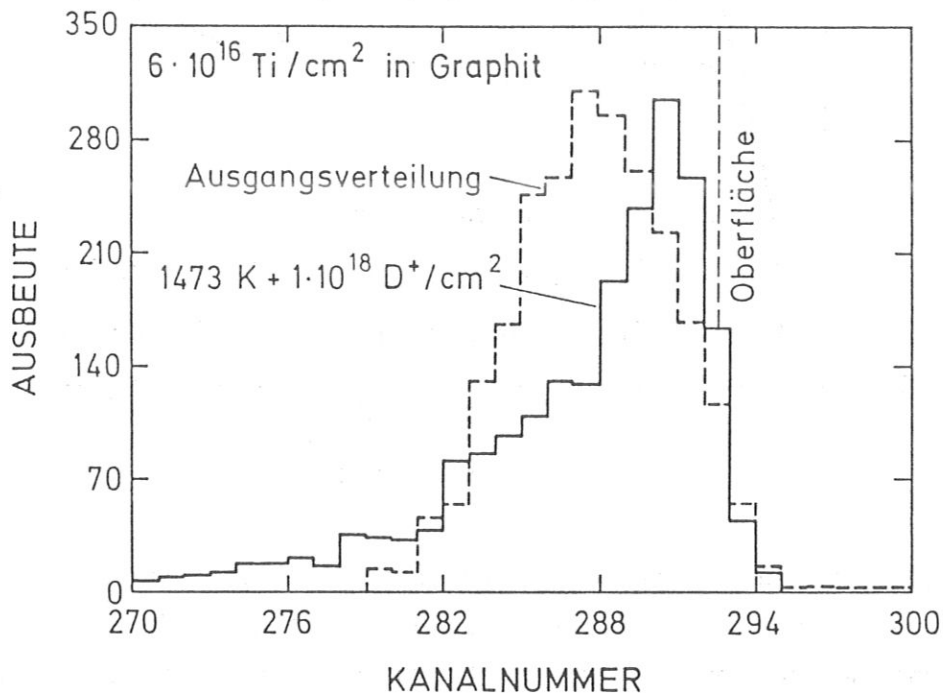


Fig. 39: RBS-Signal einer Titanverteilung in Graphit vor und nach dem Beschuß mit $1 \cdot 10^{18}$ D⁺/cm² bei 1473 K

da davon ausgegangen wird, daß die beiden Isotope das gleiche Bremsvermögen besitzen. Die ^{13}C -Profile in dem verunreinigten Graphit sind nicht dargestellt, da sie denen in V 25 sehr ähnlich sind. Ihre Verbreiterung zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Dies ist auch in Fig. 40 zu sehen, wo die mittlere Steigung $\Delta\sigma^2/\Delta\phi$ als Funktion der Temperatur aufgetragen ist. Hier werden die Verbreiterungen in einer mit $1 \cdot 10^{16}$ Mo/cm² implantierten Probe und einer weiteren mit $5 \cdot 10^{16}$ Mo/cm² mit der Verbreiterung in HPG PARA verglichen. Die Verbreiterung bei 100 K ist noch geringer, als die bei Raumtemperatur. Dies erklärt sich mit der Unbeweglichkeit der Zwischengitteratome bei dieser Temperatur.

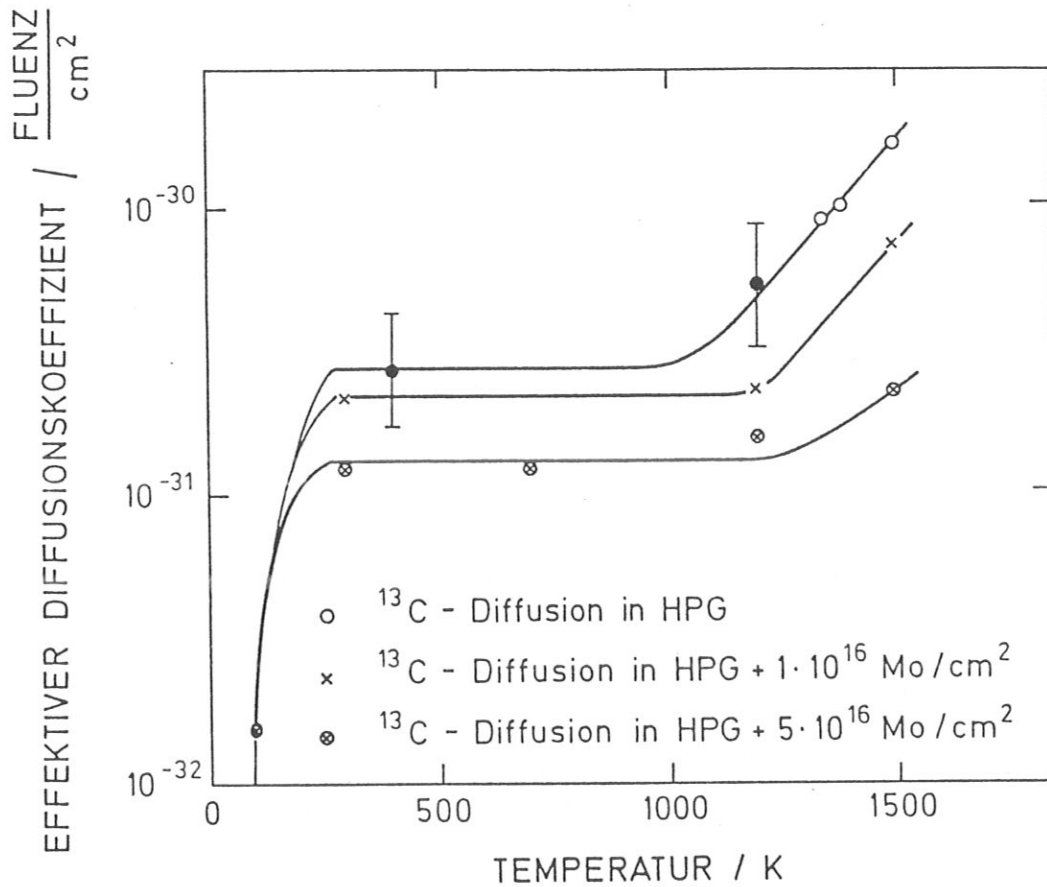


Fig. 40: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses effektiver Diffusionskoeffizient zu eingeschossener Deuteriumfluenz für reinen Graphit und zwei weitere Proben, die Molybdän-Verunreinigungen enthalten.

5.2.2 Ergebnisse der Modellrechnungen

Die Rechnungen für die isotropen Graphite wurden mit dem gleichen Parametersatz ausgeführt wie für HPG-SENK. Dabei wurde nun der Ratenkoeffizient der Rekombination so verändert, daß sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Profilen ergab. Die so ermittelten Profile sind in Fig. 35 rechts und 36 rechts für EK 98 und V 25 zu sehen. Aus dem Ratenkoeffizienten wurden dann gemäß Gleichungen 31 und 32 und der Leerstellenkonzentration in einer Tiefe von 50 nm die zugehörige mittlere freie Weglänge errechnet. Während die freie Weglänge für EK 98 von $\lambda = 3$ nm bei Raumtemperatur auf 5.8 nm bei 1473 K ansteigt, wurden die Ergebnisse für V 25 mit einem temperaturunabhängigen Wert von $\lambda = 3$ nm erreicht. Die Rechnun-

gen für die mit Molybdän verunreinigten Proben ergeben $\lambda = 1$ nm für alle Temperaturen für die mit $5 \cdot 10^{16}$ Mo/cm² implantierte Probe.

5.2.3 Diskussion

In dem untersuchten polykristallinen Graphit liegt eine isotrope Verteilung der Kristallite vor. Wie bei den anisotropen Graphiten wurde auch hier wieder die Marker-Verteilung senkrecht zur Oberfläche beobachtet. Die Rechnungen wurden unter der Annahme ausgeführt, daß die Profiländerungen überwiegend durch die kantenorientierten Kristallite bestimmt werden. Der Vergleich der Kristallitgröße $L_a = 5$ nm mit der freien Weglänge $\lambda = 3$ nm legt die Vermutung nahe, daß für V25 die Rekombination durch die Kristallitgröße gesteuert wird, daß also Zwischengitteratome überwiegend an den Korngrenzen rekombinieren. Diese Vermutung wird durch die Temperaturunabhängigkeit von λ bestätigt. In EK 98 kann die freie Weglänge nicht durch die Kristallitgröße limitiert sein, da $L_a = 100$ nm wesentlich größer als $\lambda = 3$ nm ist. Bei einem Aschegehalt von 100 ppm ergibt sich jedoch ein mittlerer Abstand von 4.5 nm von einem Verunreinigungsatom zum nächsten, der vereinbar ist mit $\lambda = 3$ nm. Das legt die Erklärung nahe, daß ein Zwischengitteratom an einer Verunreinigung zu einer Rekombination initiiert wird. Unter dieser Bedingung wird die für die thermische Rekombination angenommene Barriere wirkungslos, da die mittlere freie Weglänge nicht thermisch (homogen) sondern heterogen, also durch Verunreinigungen und Defekte bestimmt ist. In EK 98 werden als Verunreinigungen Eisen, Bor, Vanadium, Chrom, Titan, Calcium etc. angegeben. Diese werden bei höheren Temperaturen, wie für Eisen in 5.2.1 gezeigt, beweglich und man kann die Ergebnisse mit der Annahme erklären, daß sie dann ihre Fähigkeit als "Rekombinations-Katalysator" verlieren. Eine andere Möglichkeit ist, daß die Verunreinigungen als Nukleationskeim von Zwischengitterclustern wirken, die dann bei erhöhter Temperatur beweglich werden oder dissoziieren.

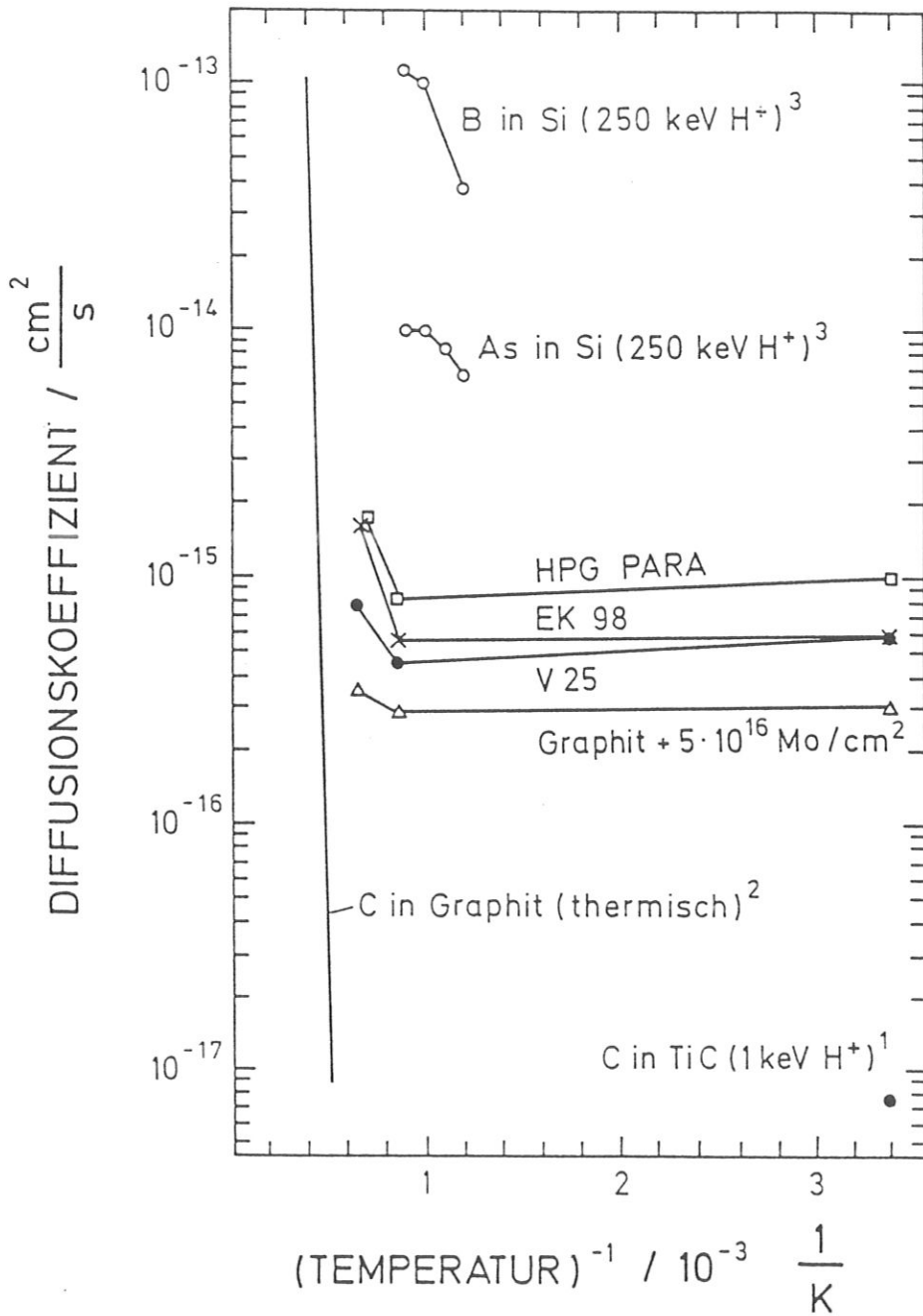


Fig. 41: Vergleich der rein thermischen Diffusion mit der strahleninduzierten Diffusion von Kohlenstoff in Graphit im Arrhenius-Diagramm. Der effektive Diffusionskoeffizient der strahleninduzierten Diffusion wurde für einen Beschuß mit $4 \cdot 10^{18}$ at/cm² bestimmt. Zusätzlich sind noch Literaturwerte von Kohlenstoff in Titancarbid und Bor und Arsen in Silizium angegeben.

Die Messungen an gezielt eingebrachten Mo-Verunreinigungen zeigen, daß auch in diesem Fall die aus den Simulationen ermittelte freie Weglänge $\lambda = 1$ nm mit dem mittleren Molybdänabstand von 1 nm bei einer Konzentration von 1 at% übereinstimmt. Dieser Zusammenhang wird auch hier wieder durch die Temperaturunabhängigkeit erhärtet. Figur 37 zeigt, daß die Beweglichkeit der Mo-Atome auch bei der hohen Temperatur und unter Beschuß gering ist. Entsprechend gering ist auch die Temperaturabhängigkeit in der Kohlenstoff-Diffusion. Für den Vergleich mit anderen Diffusions-Experimenten in Graphit ist in Fig. 41 ein Arrhenius-Diagramm gezeigt. Aus den hier vorgestellten Experimenten wurde ein effektiver Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{eff}} = \Delta \sigma^2 / 2t \quad (62)$$

für eine konstante Fluenz von $\phi = 4 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ und einem Fluß von $8 \cdot 10^{15} \text{ D}^+/\text{cm}^2\text{s}$ ermittelt. Die Gerade ist eine Extrapolation der thermischen Diffusion zu niedrigen Temperaturen /24/. Für Temperaturen kleiner als 1000 K ist deutlich eine strahleninduzierte Diffusion für alle untersuchten Graphite zu sehen, die die thermische Diffusion um Größenordnungen überwiegt. Bei höheren Temperaturen nähert sich die strahleninduzierte Diffusion der thermischen Diffusion an. Zusätzlich sind Werte für die strahleninduzierte Diffusion von Kohlenstoff in TiC angegeben /83/ und von B und As in Si /138/.

Zusammenfassend werden diese Experimente unter der Annahme gedeutet, daß die Rekombination an Inhomogenitäten des Graphits geschieht. Diese Rekombination wird im Gegensatz zur homogenen (thermisch bestimmten) Rekombination als heterogen bezeichnet. Die mit dem Modell berechneten mittleren freien Weglängen sind in Übereinstimmung mit den Abständen der Inhomogenitäten der verwendeten Graphite.

5.3 Zerstäubung anisotropen Graphits

Bei dem Beschuß mit Deuterium wird der Oberflächenbereich des Graphits zerstäubt. Wie in Kapitel 4.5 beschrieben, kann man die Zerstäubung in mehrere Komponenten aufteilen: Die physikalische Zerstäubung, die chemische Zer-

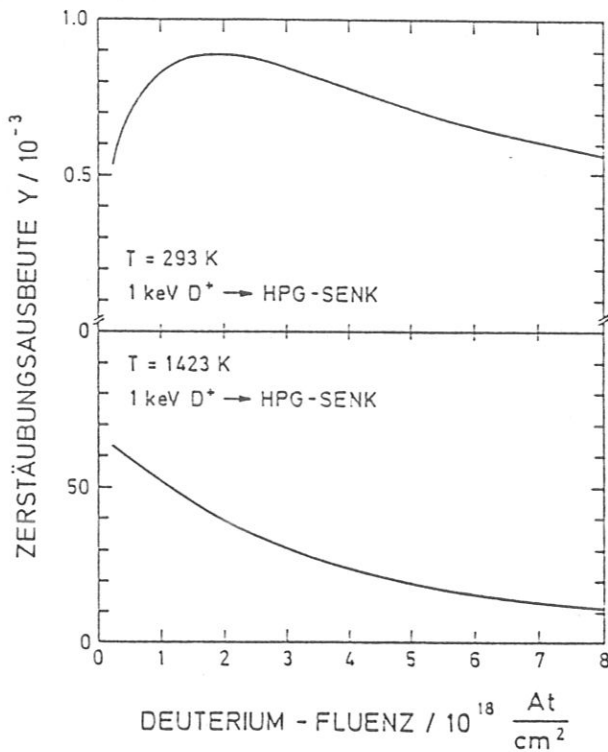


Fig. 42: Fluenzabhängigkeit der aus dem Modell errechneten Zerstäubungsausbeute bei a) 293 K und b) 1423 K.

stäubung und die strahleninduzierte Sublimation. Im Rahmen des Modells kann die strahleninduzierte Sublimation berechnet werden /91/. Da experimentelle Ergebnisse für den Beschuß mit 20 keV Deuterium nicht vorliegen, wurden die Rechnungen für eine Beschußenergie von 1 keV durchgeführt, um einen Vergleich mit experimentellen Daten von Roth et al. /87/ vornehmen zu können. Die sich aus den Rechnungen ergebende Zerstäubungsausbeute Y (siehe Kapitel 4.5) ist in Fig. 42 als Funktion der Fluenz für Raumtemperatur und 1423 K aufgetragen. Da der Deuteriumfluß konstant und damit die Fluenz direkt proportional zur Zeit ist, liegt ein transientes Verhalten vor. Das für Raumtemperatur angegebene Verhalten spiegelt sich jedoch nicht in der tatsächlich meßbaren Zerstäubungsausbeute wieder, da die strahleninduzierte Sublimation bei dieser Temperatur fast zwei Größenordnungen kleiner ist als die physikalische Zerstäubung. Der Anstieg von Y bis zu einer Fluenz von $2 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ ist eine Folge des Aufbaus der Zwischengitterkonzentration an

der Oberfläche durch die Desorptionsbarriere. Gleichzeitig steigt auch die Leerstellenkonzentration an. Damit werden durch die zunehmende spontane Rekombination weniger Frenkelpaare und damit Zwischengitteratome gebildet, die an der Oberfläche sublimieren könnten. Dadurch ist die Abnahme der Zerstäubungsausbeute Y bei höheren Fluenzen bedingt. Bei der hohen Temperatur spielt die Bindungsenergie an der Oberfläche nur noch eine geringe Rolle, und die Zerstäubungsausbeute fällt, bedingt durch die spontane Rekombination mit der Fluenz. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtung von Philipps et al. /139,140/; da aber bisher keine Meßdaten veröffentlicht wurden, ist ein quantitativer Vergleich nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die für eine Fluenz von $8 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ gerechneten Werte mit den durch Gewichtsverlustexperimente von Roth et al. /87/ gewonnenen Ergebnissen verglichen. Mit der Annahme, daß bei Raumtemperatur die physikalische Zerstäubung die anderen Prozesse dominiert, wurde der Wert der physikalischen Zerstäubung für 1 keV D^+ aus den Experimenten mit $Y_{\text{PH}} = 0.02$ ermittelt. Dieser Wert wurde zu den gerechneten Werten $Y = Y_{\text{SS}}$ der strahleninduzierten Sublimation hinzuaddiert.

$$Y = Y_{\text{PH}} + Y_{\text{SS}} \quad (63)$$

Die Temperaturabhängigkeit von Y ist in Fig. 43 zu sehen. Hier sind die experimentellen Ergebnisse durch die Kurven dargestellt. Der gestrichelte Bereich ist interpoliert. Er ergibt sich nach Abzug der chemischen Zerstäubung (Fig. 6). Die schwarzen Punkte stellen die Simulationsergebnisse für HPG-PARA und die Kreise diejenigen für HPG-SENK dar. Daß die Werte für HPG-PARA größer sind als für HPG-SENK, liegt daran, daß in den flächenorientierten Proben die Zwischengitteratom-Konzentration aufgrund der geringen Diffusion größer ist als in den kantenorientierten Proben. Dieses Verhalten wurde auch experimentell für den Beschuß von Graphit mit Sauerstoff /141/ und verschiedenen Edelgasen /142/ gefunden.

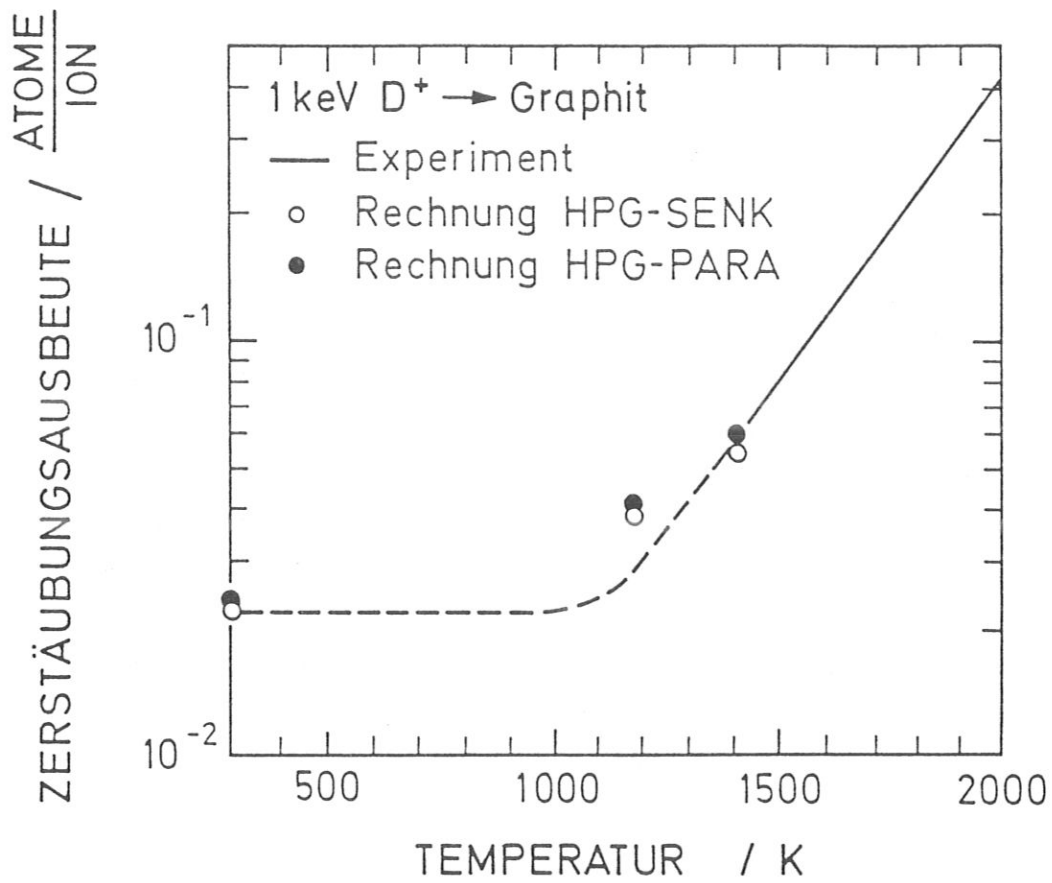


Fig. 43: Temperaturabhängigkeit der aus dem Modell errechneten Zerstäubungsausbeute für HPG-SENK (Kreise) und HPG-PARA (schwarze Punkte). Die Kurve gibt den experimentellen Verlauf nach Abzug der chemischen Zerstäubung wider.

6. Anwendungen

Das genauere Verständnis der strahleninduzierten Diffusion in Graphit und die Simulation in einem Modell gibt nun die Möglichkeit, Konsequenzen dieses Prozesses abzuschätzen und andere Beobachtungen damit zu deuten.

Die Vorstellung besteht darin, daß durch die Strahlung erzeugte Zwischengitteratome bevorzugt parallel zu den Ebenen diffundieren, bis sie mit einer Leerstelle rekombinieren. Daraus ergibt sich ein anisotropes Verhalten der strahleninduzierten Diffusion. Die mittlere freie Weglänge hängt auch von der Kristallitgröße und von Verunreinigungen im Graphit ab. In einem sehr reinen und gut orientierten Graphit kann also eine sehr weitreichende Diffusionsbewegung vorliegen. Ist dies in der Anwendung nicht erwünscht, so empfiehlt sich die Verwendung von isotropem Graphit mit kleiner Kristallitgröße.

Die Experimente zeigen, daß die Anisotropie der strahleninduzierten Selbstdiffusion auch bei sehr hohen Deuteriumfluenzen erhalten bleibt. Es ist somit erwiesen daß es unter diesen Bedingungen nicht möglich ist, amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:H) direkt durch den Beschuß von Graphit mit Wasserstoff herzustellen. Die Ausheilvorgänge während des Beschusses sind stark von den Ebenen bestimmt, so daß keine Amorphisierung eintritt. Allerdings weisen die beschossenen Schichten eine turbostratische Unordnung auf, die erst durch eine Temperbehandlung bei 2300 K epitaktisch von den ungeschädigten Bereichen her verschwindet. Dieser epitaktische Ausheilvorgang erklärt auch die Reversibilität von pyrolytischem Graphit in der Anwendung als optoelektronischer Schalter. Der durch den Laserpuls erzeugte Phasenübergang heilt beim Abkühlen innerhalb von einigen Nanosekunden epitaktisch an dem ungeschädigten Material aus.

Das entwickelte Modell gibt die Möglichkeit, den Anteil der strahleninduzierten Sublimation an der Zerstäubung von den anderen Beiträgen zu separieren. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 K beginnt dieser Prozeß die physikalische Zerstäubung zu dominieren. Werden zukünftige Fusionsexperimente so ausgelegt, daß die Graphitschutzkacheln während einer Plasma-

entladung solche Temperaturen erreichen, so muß die strahleninduzierte Sublimation als der wichtigste Faktor bei der Zerstäubung berücksichtigt werden. Das Modell bietet die Grundlage für eine entsprechende Abschätzung.

Die gewonnenen Ergebnisse können auch für die Deutung eines ungewöhnlichen Segregationsverhaltens von Eisen-Graphit-Schichten verwendet werden /7, 136/. Bei diesen Experimenten wurde anisotroper Graphit mit einer 100 nm (70 nm) dicken Eisenschicht bedampft (Fig. 44). Wird nun diese Doppelschicht mit Deuterium beschossen, so findet eine Kohlenstoffsegregation an der Oberfläche statt. Ist das Graphit-Substrat mit den Ebenen senkrecht zur Oberfläche orientiert, so kann die segregierte Schicht eine Dicke bis zu 100 nm bekommen (Fig. 44b). Bei einem flächenorientierten Graphit-Substrat

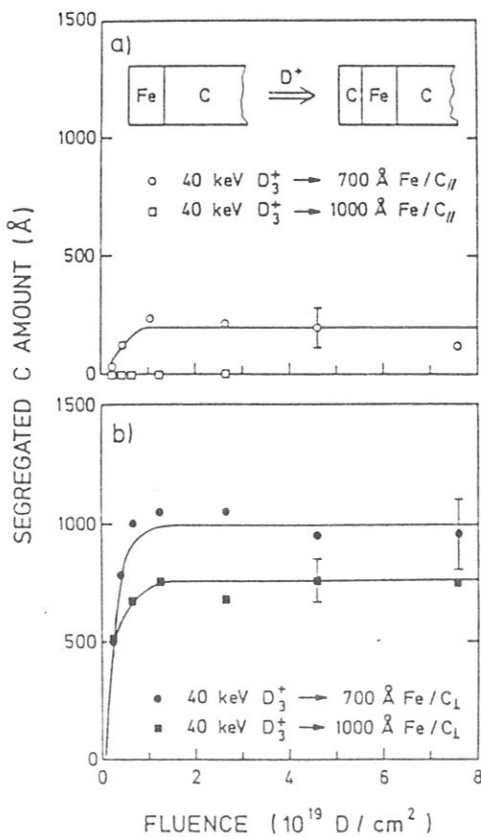


Fig. 44: Fluenzabhängigkeit der Dicke der segregierten Kohlenstoffschicht nach Deuteriumbeschuss. Die Sättigungsdicke ist abhängig von der Eisenschicht und von der Orientierung des Kohlenstoffsubstrats. (Die Abb. wurde Ref. /7/ entnommen.)

ist die segregierte Kohlenstoffschicht um einen Faktor 5 kleiner (Fig. 4ta). Dieser Effekt ist mit der leichten Diffusion parallel zu den Ebenen zu erklären. Zur Deutung nimmt man an, daß die Eisen-Graphit-Grenzschicht als Senke für die Zwischengitteratome im Graphit wirkt. Im Fall der kantenorientierten Proben können die durch die Strahlung erzeugten Zwischengitteratome direkt zwischen den Ebenen zur Grenzschicht diffundieren. Bei den flächenorientierten Proben muß man wieder die Mosaikbreite des Graphits berücksichtigen, also die Tatsache, daß aufgrund von Mißorientierungen Kristallite vorhanden sind, deren Ebenen eine Komponente senkrecht zur Grenzfläche aufweisen. Diese mißorientierten Ebenen ermöglichen den Zwischengitteratomen, daß ihre Migration zwischen den Ebenen auch eine Komponente senkrecht zur Grenzfläche hat. Da sie aber auf ihrem Weg zur Grenzfläche eine viel größere Strecke als die Zwischengitteratome im kantenorientierten Graphit zurücklegen müssen, ist auch die Wahrscheinlichkeit zur Rekombination größer, und es erreichen weniger Zwischengitteratome die Grenzfläche. Haben die Kohlenstoffatome die Eisenschicht erreicht, so diffundieren sie anscheinend schnell durch diese Schicht und segregieren an der Oberfläche. Auch dieses Experiment belegt die Erhaltung der Anisotropie im Graphit bis zu Deuteriumfluenzen von $8 \cdot 10^{19}$ at/cm².

Wie im Falle von Eisen- und Titan-Verteilungen im Graphit gezeigt, muß bei der Mischung von Metall-Graphit-Grenzschichten jedoch mit chemischen Effekten gerechnet werden. Während die strahleninduzierte Segregation, wie sie beim Titan-Implantat beobachtet wird, die Haftung einer Metall-Graphit-Grenzschicht eher beeinträchtigt, kann eine Karbidbildung im Grenzbereich der Haftung förderlich sein. Solche Phasenbildungen erfordern jedoch die Einhaltung bestimmter Temperaturen während der Bestrahlung, da sonst Segregation und sogar Tröpfchenbildung einsetzen kann. Die strahleninduzierte Diffusion kann zur Optimierung der Haftung von Kohlenstoffasern in Verbundwerkstoffen genutzt werden. Die Art der Bestrahlung und der optimale Temperaturbereich hängen jedoch stark von dem Materialpartner ab.

Mittlerweile wurde das Modell der strahleninduzierten Diffusion auch auf Natrium-Silikatglas angewendet /143/. Das Verhalten von Oxidgläsern unter Bestrahlung ist interessant, weil diese meist bleihaltigen Gläser oft als

Strahlenschutzmaterial verwendet werden. Da das Silikatglas ein Isolator ist, müssen bei der theoretischen Behandlung der Diffusion auch weitere Effekte, wie die Ausbildung elektrischer Felder, berücksichtigt werden. Im Fall des Natrium-Silikatglases scheint der strahleninduzierten Diffusion von Natrium eine Phasenumbildung vorauszugehen. Dabei bilden sich im Glas Bereiche von relaxiertem SiO_2 , die - wenn sie einen durchgehenden Pfad im Material bilden (Perkolation) - eine Natrium-Diffusion ermöglichen.

7. Zusammenfassung

Mit der ^{13}C -Marker-Technik wurde die strahleninduzierte Selbstdiffusion in Graphit direkt beobachtet. Für pyrolytischen Graphit konnte ein anisotropes Verhalten der Marker-Verteilung nachgewiesen werden, das selbst bei größeren Deuterium-Fluenzen erhalten bleibt. Die Erhaltung der Anisotropie wird auch durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beschossenen Graphitoberflächen bestätigt. Eine Beschreibung der Selbstdiffusion mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten ist für dieses Material im allgemeinen nicht möglich, da die Marker-Veränderungen nicht in allen Fällen in einer Verbreiterung bestehen. Dagegen lassen sich die Profile mit einem komplexeren Modell sehr gut simulieren. Das Modell basiert auf der Erzeugung von Frenkelpaaren durch die Strahlung. In Abhängigkeit von den Diffusionskoeffizienten migrieren die Leerstellen und Zwischengitteratome in dem Graphit, bis sie entweder miteinander rekombinieren oder annihilieren. Das anisotrope Markerverhalten kann mit der Annahme einer bevorzugten Diffusion parallel zu den Ebenen und der Berücksichtigung der Mosaikbreite des Graphits gut beschrieben werden. Aus den Simulationsrechnungen ergibt sich zwingend eine Rekombinationsbarriere für den Ausheilprozeß. Die Fragen nach Art und Bewegung der diffundierenden Teilchen und nach dem verantwortlichen Ausheilprozeß sind somit im Rahmen des Modells beantwortet.

Messungen an polykristallinen Graphiten zeigen einen Einfluß der Kristallitgröße auf die strahleninduzierte Selbstdiffusion. Der Vergleich der mittleren freien Weglängen, die sich aus dem Modell abschätzen läßt, mit der Kristallitgröße ergibt, daß kleine Kristallite die Diffusionslänge bestimmen. Damit ist ein für die Beschreibung technischer Graphite wichtiger Parameter gefunden. Mit Hilfe der mittleren freien Weglänge lassen sich auch Graphite beschreiben, die mit Fremdatomen implantiert sind. Sind die Verunreinigungen unbeweglich (z.B. Molybdän), so stimmen der mittlere Abstand dieser Atome und die Diffusionslänge überein. Handelt es sich jedoch um Stoffe, die mit Kohlenstoff chemisch reagieren (z.B. Eisen oder Titan), so ist das Modell nicht anwendbar.

Das ungewöhnlich starke Segregationsverhalten von Eisen-Graphit Grenzschichten unter Deuteriumbeschuß kann mit der leichten Diffusion der Zwischengitteratome zwischen den Ebenen gedeutet werden. Gleichzeitig erklärt sich damit auch die dabei beobachtete Richtungsabhängigkeit.

Bei der technischen Anwendung der strahleninduzierten Diffusion zur Optimierung der Eigenschaften von Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen bietet das Modell die Möglichkeit, die Durchmischung der Grenzschicht abschätzen zu können. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß starke Segregation oder Karbidbildung bei bestimmten Materialkombinationen auftreten können. Diese Effekte bedürfen einer genauen Kenntnis, um sie gezielt einsetzen zu können.

Die Experimente zur Richtungsabhängigkeit im anisotropen Graphit haben gezeigt, daß diese selbst bei sehr hohen Beschußfluenzen erhalten bleibt. Es ist somit nicht möglich, amorphe Kohlenwasserstoffschichten unter den hier angewandten Bedingungen direkt durch den Beschuß von Graphit mit Wasserstoff herzustellen. Der durch die Ebenen geleitete epitaktische Ausheilvorgang (Rekombination) erklärt das reversible Verhalten der Phasenveränderungen in der Oberflächenschicht von Laser-bestrahltem Graphit.

Mit dem Modell kann die strahleninduzierte Sublimation berechnet werden. Unterschiede, die sich bei den Modellrechnungen für die Zerstäubung von flächenorientiertem und kantenorientiertem Graphit ergeben, wurden von Ge-

wichtsverlustexperimenten bestätigt. Die aus dem Modell erhaltenen Zerstäubungsausbeuten zeigen ein transientes Verhalten. Mangels entsprechender zeitaufgelöster experimenteller Daten konnte jedoch kein Vergleich mit diesen vorgenommen werden. Solche Experimente wären zur weiteren Prüfung des Modells wünschenswert. Da die strahleninduzierte Diffusion für die Graphite mit kleiner Kristallitgröße (V 25) gering ist, sollten solche Graphite auf ihre Zerstäubung und damit auf die Anwendbarkeit in Plasmaexperimenten untersucht werden.

Literaturangaben

- /1/ B.T. Kelly, Physics of Graphite, Appl. Science Publishers (1981).
- /2/ E. Hoinkis, W.P. Eatherly, P. Krautwasser, E. Robens,
J. of Nucl. Mat. 141-143, 87-95 (1986).
- /3/ J.F.M. Westendorp, U. Littmark, F.W. Savis,
Nucl. Instr. Meth. B18, 54 (1986).
- /4/ S.M. Myers, Nucl. Instr. Meth. 168, no 1-3, 265-74 (1980).
- /5/ E.A. Chauchard, Chi H. Lee, C.Y. Huang,
Appl. Phys. Lett. 50 (13), 812, (1987).
- /6/ A.M. Malvezzi, N. Bloembergen, C.Y. Huang,
Phys. Rev. Lett. 57, 146 (1986).
- /7/ B. Söder, A. Santaniello, J. Roth, W. Möller,
Proceedings of EMRS-Meeting, June 1987, Journal de Physique, in
press.
- /8/ P.A. Thrower, R.M. Mayer, Phys. Stat. Sol. (a) 47, 11 (1978).
- /9/ J. Roth, W. Möller, D. Poker, K. Wittmaack,
Nucl. Instr. Meth. B13, 403 (1986).
- /10/ H.P. Boehm, U. Hofmann, Z. Anorg. Allgem. Chem. 278, 58 (1955).
- /11/ P.P. Ewald, C. Hermann, Strukturbericht, Bd. 1, 1913 (1931).
- /12/ H. Lipson, A.R. Stokes, Proc. Roy. Soc. (London), A181, 101 (1943).
- /13/ Tr. Kirgizsk, Sel'skokhoz Inst. 10 Nr. 3, 203 (1957) nach Chemical
Abstracts 1960, 22176.

- /14/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Kohlenstoff Teil B, Lieferung 2, 408, Seriennummer 14, Verlag Chemie (Weinheim).
- /15/ A.J.C. Wilson, J. Sci. Instr. 27, 321 (1950).
- /16/ H.E. Martens, W.V. Kotlensky, Proc. 5th Carbon Conf., Bd. 2, 617 (1961).
- /17/ W. Delle, K. Koizlik, H. Nickel, Graphitische Werkstoffe für den Einsatz in Kernreaktoren, Teil 2, Karl Thiemig AG München, 1983.
- /18/ T. Tsuzuka, H. Kobayashi, Proc. 5th Carbon Conf., Bd. 2, 539 (1961).
- /19/ T. Noda, M. Inagaki, Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1534 (1964).
- /20/ J.C. Lewis, B. Redfern, F.C. Cowlard, Solid-State Electr. 6, 251 (1963).
- /21/ M.A. Kanter, Phys. Rev. Vol. 107, No 3, 655 (1957).
- /22/ R.B. Evans III, L.D. Love, E.H. Kobisk, J. Appl. Phys. 40, 3058 (1969).
- /23/ F.S. Feates, J. of Nucl. Mat. 27, 325 (1968).
- /24/ G. Hennig, J. Appl. Phys., vol. 36, 4 (1965).
- /25/ J.A. Turnbull, M.S. Stagg, Phil. Mag. 14, 1049 (1966).
- /26/ P.A. Thrower, Phil. Mag. 18, 697 (1968).
- /27/ P.A. Thrower, Carbon 6, 687 (1968).
- /28/ W.N. Reynolds, P.A. Thrower, Phil. Mag. 12, 572 (1965).
- /29/ R.W. Henson, W.N. Reynolds, Carbon 3, 277 (1965).

- /30/ G. Hennig, 2nd Conf. Industr. Carbon and Graphite, London 1966, Soc. Chem. Ind. London 1967 (p. 109).
- /31/ W.N. Reynolds, P.A. Thrower, J.H.W. Simmons, 2nd Conf. Industr. Carbon and Graphite, London 1966, Soc. Chem. Ind. London 1967 (p. 493)
- /32/ R.M. Mayer, Carbon 7, 512 (1969).
- /33/ B.T. Kelly, R. Taylor in: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 10, Ed. P.L. Walker, P.A. Thrower; Marcel Dekker, New York 1973 (p. 1).
- /34/ G.J. Dienes, J. Appl. Phys. 23, 1194 (1952).
- /35/ C. Baker, A. Kelly, Nature 193, 235 (1962).
- /36/ A.P.P. Nicholson, D.J. Bacon, Carbon 13, 275 (1975).
- /37/ C.A. Coulson, M.A. Herraiez, M. Lead, E. Santos, S. Senent, Pro. Roy Soc. A274, 461 (1963).
- /38/ E.W.J. Mitchell, M.R. Taylor, Nature 208, 638 (1965).
- /39/ S.B. Austerman, J.E. Hove, Phys. Rev. 100, 1214 (1955).
- /40/ C.E. Klabunde, T.H. Blewitt, P.R. Coltman, Bull. Amer. Phys. Soc. 6, 129 (1961).
- /41/ T. Iwata, F.E. Fujita, H. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan 16, 197 (1961).
- /42/ D.G. Schweitzer, Phys. Rev. 128, 556 (1962).
- /43/ P.R. Goggin, W.N. Reynolds, Phil. Mag. 8, 265 (1963).
- /44/ M.W. Lucas, E.W.J. Mitchell, Carbon 1, 345 (1964).

- /45/ P.A. Thrower, R.T. Loader, Carbon 7, 467 (1969).
- /46/ L. Bochirol, E. Bonjour, Carbon 6, 661 (1968).
- /47/ C.B. Davies, E.W.J. Mitchell, Phil. Mag. 19, 57 (1969).
- /48/ L.M. Brown, A. Kelly, R.M. Mayer, Phil. Mag. 19, 57 (1969).
- /49/ T. Iwata, T. Nihira, H. Matsuo, J. Phys. Soc. Japan 33, 1060 (1972).
- /50/ J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev. 124, 128 (1961).
- /51/ H.A. Bethe, Ann. d. Physik 5, 325 (1930).
- /52/ F. Bloch, Ann. d. Physik 16, 285 (1933).
- /53/ H.H. Anderson, F.J. Ziegler, Hydrogen Stopping Powers and Ranges in all Elements, Pergamon Press (1977).
- /54/ G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rep. Prog. Phys. 18, 1 (1955).
- /55/ D.T. Eggen, Report NAA-SR-69 (1950).
- /56/ J.H.W. Simmons, Rad. Damage in Graphite, Pergamon Press, New York (1965).
- /57/ G.L. Montet, G.E. Myers, Carbon 9, 179 (1971).
- /58/ T. Iwata, T. Nihira, Phys. Lett. 23, 631 (1966).
- /59/ J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nucl. Instr. Meth. 174, 257 (1980).
- /60/ D.A. Thompson, Rad. Eff. 56, 105 (1981).
- /61/ W.N. Reynolds, P.A. Thrower, Sym. on Irr. Dam., Venice (IAEA), 1962.
- /62/ R.L. Woolley, Brit Journ. Appl. Phys. 14, 778 (1963).

- /63/ H. Harker, J.B. Horsley, *Phil. Mag.* 16, 23 (1967).
- /64/ T. Iwata, T. Nihira, *J. Phys. Soc. Japan* 31, 1761 (1971);
T. Iwata, H. Maeta, S. Okuda, *Phys. Lett.* 53A, 295 (1975).
- /65/ W.N. Reynolds, P.R. Goggin, *Phil. Mag.* 5, 1049 (1960).
- /66/ B.T. Kelly, W.H. Martin, A.M. Price, J.T. Bland, *Phil. Mag.* 14, 343
(1966).
- /67/ B.T. Kelly, *Carbon* 15, 117 (1977).
- /68/ B.S. Elman, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E.W. Maby, H. Mazurek,
Phys. Rev. B, Vol 24, 2 (1981).
- /69/ R.B. Wright, R. Varma, D.M. Gruen, *J. Nucl. Mat.* 63, 415 (1976).
- /70/ J. Roth, R.A. Zuhr, S.P. Withrow, W. Eatherley, *J. Appl. Phys.*,
in press.
- /71/ B.S. Elman, G. Braunstein, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus,
T. Venkatesan, J.M. Gibson, *Phys. Rev. B*, Vol 29, 8, 4703 (1984).
- /72/ B.S. Elman, G. Braunstein, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus,
T. Venkatesan, B. Wilkens, *J. Appl. Phys.* Vol 56, 7, 2115 (1984).
- /73/ T. Venkatesan, B.S. Elman, G. Braunstein, M.S. Dresselhaus,
G. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* Vol 56 (11), 3232 (1984).
- /74/ L.E. Rehn, R.S. Averback, P.R. Okamoto, *Mat. Sci. Eng.* 69, 1 (1985).
- /75/ P.H. Dionisio, B.A.S. de Barros, I.J.R. Baumvol,
J. Appl. Phys. 58 (2), 773 (1985).
- /76/ R.W. Balluffi, J.M. Blakeley, *Thin Solid Films* 25, 363 (1975).

- /77/ S.M. Myers, S.T. Picraux, R.E. Stoltz, J. Appl. Phys. 50, 5710 (1979).
- /78/ G.J. Dienes, A.C. Damask, J. Appl. Phys., Vol 29, 12, 1713 (1958).
- /79/ B.J. Masters, E.F. Gorey, J. Appl. Phys. 49, 2717 (1978).
- /80/ M.P. Macht, V. Naundorf, H. Wollenburger, J. Nucl. Mat. 103/104, 1487 (1981).
- /81/ S.J. Kim, M.A. Nicolet, Appl. Phys. A41, 171 (1986).
- /82/ J.E. Hobbs, A.D. Marwick, Nucl. Instr. Meth. B9, 169 (1985).
- /83/ S. Sukenobu, Y. Gomy, J. Nucl. Sci. Techn. 21 (5), 366 (1984).
- /84/ K. Saiki, H. Tanaka, S. Tanaka, J. Nucl. Mat. 128/129, 744 (1984).
- /85/ J. Roth, J. Bohdanský, W. Ottenberger, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, IPP-Report 9/26 (1979);
J. Roth, private Mitteilung.
- /86/ J. Bohdanský, Nuclear Fusion, Special Issue 1984, Data Compendium for Plasma Surface Interaction, IAEA, Vienna 1984.
- /87/ J. Roth, Phys. of Plasma Wall Interaction in Controlled Fusion Proc. of Nato Advanced Study Institute, Ed. by D.E. Post and R. Behrisch, Plenum Press, New York 1986, p. 389.
- /88/ J. Roth in Sputtering by Particle Bombardment II, Topics in Applied Physics, Ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag 1983.
- /89/ S. Erents, C.M. Braganza, G.M. McCracken, J. Nucl. Mat. 75, 220 (1978).
- /90/ E. Vietzke, K. Flaskamp, M. Hennes, V. Phillips, Nucl. Instr. Meth. B2, 617 (1984).

- /91/ J. Roth, W. Möller, Nucl. Instr. Meth. B7/8, 788 (1985).
- /92/ Handbook of Chemistry and Physics (WEAST, R.C. Ed), CRC Press, Cleveland, Ohio, 1977.
- /93/ K.L. Wilson, W.L. Hsu, J. Nucl. Mat. 145-147, 121 (1987).
- /94/ W. Möller, J. Roth in Physics of Plasma Wall Interaction, ed. D.E. Post, R. Behrisch, Plenum Press 1986, Nato-ASI series B, Physics Vol 31.
- /95/ B.L. Doyle, W.R. Wampler, D.K. Brice, J. Nucl. Mat. 103-104, 513 (1981).
- /96/ R.A. Langley, R.S. Blewer, J. Roth, J. Nucl. Mat. 76-77, 313 (1978).
- /97/ H. Atsumi, S. Yamanaka, P. Son, M. Miyake, J. Nucl. Mat. 133-134, 268 (1985).
- /98/ M. Braun, B. Emmoth, J. Nucl. Mat. 128-129, 657 (1984).
- /99/ Y. Gotoh, J. Nucl. Sci. Techn. 18, 641 (1981).
- /100/ K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsyama, H. Miyake, K. Watanabe, J. Nucl. Mat. 111-112, 769 (1982).
- /101/ G.M. McCracken, K. Sone, J. Nucl. Mat. 111-112, 606 (1982).
- /102/ S.A. Cohen, G.M. McCracken, J. Nucl. Mat. 84, 157 (1979).
- /103/ S.K. Erents, E.S. Hotston, Nucl. Instr. Meth. 170, 449 (1980).
- /104/ W. Möller, B.M.U. Scherzer, Proceedings of E-MRS, Straßbourg, May 1987, in press.
- /105/ W.M. Franklin, J. Chem. Phys. 57, 2659 (1972).

- /106/ T. Iwata, H. Maeta, S. Okuda, Jap. J. Appl. Phys. 15, 575 (1976).
- /107/ W.-K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry (Academic Press, New York 1978).
- /108/ Ion Handbook für Material Analysis, Ed. J.W. Mayer, E. Rimini, Academic Press, New York 1977.
- /109/ P. Børgesen, R. Behrisch, B.M.U. Scherzer, Appl. Phys. A27, 183 (1982).
- /110/ B.K. Barnes, T.A. Belote, J.R. Risser, Phys. Rev. B, 140, 616 (1965).
- /111/ J.F. Ziegler, He Stopping Powers and Ranges in all Elemental Matter, Pergamon Press (1977).
- /112/ Dr. K. Wittmaack, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München, 8042 Neuherberg.
- /113/ Protonen und Helium Accelerator für Rückstreuung an Oberflächen, R. Behrisch, Vak. Technik 10, 250 (1967).
- /114/ W. Möller, W. Eckstein, Nucl. Instr. Meth. B7/8, 645 (1985).
- /115/ Hydrogen Stopping Powers and Ranges in all Elements, H.H. Andersen, J.F. Ziegler, Pergamon Press (1977).
- /116/ D. Presinger, Dissertation, TU München, 1986.
- /117/ Union Carbide Deutschland GmbH, Postfach 300945, 4000 Düsseldorf 30.
- /118/ Ringsdorff-Werke GmbH, Bonn-Bad Godesberg.
- /119/ Deutsche Carbone AG, Postfach 560209, 6000 Frankfurt 56.
- /120/ H. Stuessi, S. Veprek, A.P. Webb, Rad. Effect. Lett. (GB), 43, no 4-5, 187-192 (1979).

- /121/ M.N. Pletnevau, Phys. Stat. Sol. (b) 78, 57 (1976).
- /122/ G. Düsing, W. Sassin, W. Schilling, H. Hemmerich,
Cryst. Lett. Def 1, 55 (1969).
- /123/ G. Hennig, J. Hove, Proc. of First Int. Conf. on the Peaceful Uses of
Atomic Energy, Vol 7, 666 (1956).
- /124/ R. Sizmann, J. Nucl. Mat. 69/70, 386 (1978).
- /125/ T.R. Waite, Phys. Rev. 107, 463 (1957).
- /126/ W. Möller, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report 9/44 (1985).
- /127/ P. Wienhold, M. Profant, F. Waelbrock, J. Winter,
J. Nucl. Mat. 93/94, 866 (1980).
- /128/ J. Philibert, Diffusion et transport de matiere dans les solides,
Monographies de Physique, 1985.
- /129/ R. Behrisch, Sputtering by Particle Bombardment II, Topics in Applied
Physics, Springer-Verlag 1983.
- /130/ V. Philipps, E. Vietzke, K. Flaskamp, Surf. Sci. 178, 806 (1986).
- /131/ B. Söder, J. Roth, W. Möller, Phys. Rev. B, accepted Aug. 1987.
- /132/ L. Salamanca-Riba, G. Braunstein, M.S. Dresselhaus, J.M. Gibson,
M. Endo, Nucl. Instr. Meth. B7/8, 487 (1985).
- /133/ J.A. Sawicki, B.D. Sawicka, Nucl. Instr. Meth. B23, 482 (1987).
- /134/ B.D. Sawicka, J.A. Sawicki, R. Behrisch, J. Appl. Phys., in press.
- /135/ S. Sukenobu, Y. Gomay, J. Vac. Sc. Technol. A, 920 (1983).
P. Varga, E. Taglauer, J. Nucl. Mat. 111/112, 323 (1982).

- /136/ A. Santaniello, J. Roth, J. Bohdanský, Appl. Phys. Lett., in press.
- /137/ P. Børgesen, B.M.U. Scherzer, R. Behrisch, L.G. Svendsen, S.S. Eskildsen, IPP-Report 9/42, 1983.
- /138/ B.J. Masters, E.F. Gorey, J. Appl. Phys. 49, 2717 (1978).
- /139/ V. Philipps, E. Vietzke, R.P. Schorn, H. Trinkaus, Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Karlsruhe 1987.
- /140/ V. Philipps, Proceedings of the Japan-US Workshop P92, Jan. 1987, Nagoya, Japan.
- /141/ E. Hechtl, J. Bohdanský, J. of Nucl. Mat. 141/143, 139 (1986).
- /142/ E. Hechtl, J. Bohdanský, J. of Nucl. Mat. 122/123, 1431 (1984).
- /143/ A. Miotello, F. Toigo, Nucl. Instr. Meth. B, in press.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. K. Pinkau danke ich für die akademische Betreuung der Arbeit und der Bereitstellung von Institutsmitteln.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. W. Möller und Dr. J. Roth für die Anregung, dieses Thema zu bearbeiten. Für ihre Diskussionsbereitschaft, ihre Unterstützung bei der Planung und Ausführung der Experimente und Rechnungen und die ausgesprochen gute und effektive Zusammenarbeit bin ich ihnen sehr dankbar. Den Herren Dr. R. Aratari und Dr. B.M.U. Scherzer danke ich für zahlreiche Diskussionen und Herrn Dr. R. Behrisch für sein wohlwollendes Interesse. Für die experimentelle Zusammenarbeit danke ich Herrn Dr. E. Hechtel von der Technischen Universität München, Dr. K. Wittmaack von der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung in Neuherberg und Dr. U. Schumacher hier am Institut. Herrn Dr. U. Schumacher danke ich ebenfalls für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Dr. W. Englert bin ich für die ausführliche Einweisung in das Datenerfassungssystem der Abteilung PWV dankbar. Der experimentelle Aufbau hätte ohne die Unterstützung durch Herrn H. Wacker nicht so sorgfältig ausgeführt werden können. Herrn H. Schmidl, Herrn A. Wiederer und Herrn J. Mauermaier danke ich für die Hilfe beim Beschleunigerbetrieb und der Probenpräparation. Für die Unterstützung bei der äußeren Gestaltung der Arbeit danke ich Frau Sombach und besonders Frau Zeising und Frau Kraus.

Vor allem danke ich meiner Frau für ihre rücksichtsvolle Geduld.

Lebenslauf

Name: Bernhard Söder

Eltern: Dr. Alfons Söder (Dipl. Chemiker)
Marianne Söder, geb. Pfeffer (Apothekerin)

Geburtsort: Frankfurt

Geburtsdatum: 27.04.1959

Apr. 66 - Jul. 69 Grundschole in Frankfurt

Aug. 69 - Jul. 75 Leibniz-Gymnasium in Frankfurt

Aug. 75 - Jun. 78 Oberstufengymnasium im Bildungs- und Kulturzentrum in Frankfurt-Höchst;
Erwerb der allgemeinen Hochschulreife.

Jul. 78 - Sep. 79 Wehrdienst als Sanitäter in Hildesheim

Okt. 79 - Sep. 81 Physikstudium an der J.W. Goethe-Universität in Frankfurt;
Werkstudent im Centre des Recherches d'Aubervilliers der Firma Rhone Poulenc in Paris;
Vordiplom in Physik

Okt. 81 - März 83 Fortsetzung des Studiums an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i. Br.

Apr. 83 - Dez. 84 Diplomarbeit an der Ruhr-Universität Bochum (Prof. Dr. S. Methfessel);
studentische Hilfskraft;
Nebenberufliche Lehrkraft am Berufsfortbildungswerk Graf Bismarck in Gelsenkirchen in den Fächern Physik und Chemie;
Diplomprüfung in Physik

Apr. 85 - Nov. 87 Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching