

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

OBERFLÄCHENUNTERSUCHUNGEN AN QUARZ

J. Kirschner (+)

IPP 9/19

Juli 1975

(+) Neue Anschrift:

Institut f. Grenzflächen-
u. Vakuumforschung der KFA Jülich
517 Jülich 1
Post. 365

*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.*

ABSTRACT:

Surface investigations of quartz were started as a preliminary study for the HBS project. First it had to be clarified which of the available methods are applicable to quartz, under what conditions this is so and what information can be derived. The results were used in the investigation of samples from theta pinch quartz tubes, from which it was shown that the surfaces (Si, SiO) are reduced. In addition, first exploratory measurements of the influence of hydrogen ion bombardment on quartz surfaces were made. Estimates of sputtering effects and chemical effects are given. The questions still open are discussed.

OBERFLÄCHENUNTERSUCHUNGEN AN QUARZ

J.Kirschner

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik
8046 Garching b. München
Euratom-Association

ABSTRACT:

Als Voruntersuchung zum HBS-Projekt wurden Oberflächenstudien an Quarz begonnen. Zunächst war zu klären, welche der zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden an Quarz überhaupt anwendbar sind, dies unter welchen Bedingungen, und welche Aussagen möglich sind. Die Ergebnisse wurden verwendet bei der Untersuchung von Proben aus Theta-Pinch-Quarzrohren, von denen gezeigt werden konnte, daß die Oberflächen reduziert (Si, SiO) sind. Weiterhin wurden erste orientierende Messungen zum Einfluß von Wasserstoffionenbeschuß auf Quarzoberflächen durchgeführt. Es werden Abschätzungen zu Zerstäubungseffekten und chemischen Effekten gegeben. Die noch offenen Fragen werden diskutiert.

INHALT:

1. Einleitung
2. Analysenmethoden
 - 2.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)
 - 2.2 Elektronen-Induzierte-Desorption (EID)
 - 2.3 Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS)
 - 2.4 X-Ray-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)
 - 2.5 Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)
 - 2.6 Röntgen-Mikro-Analysen (RMA)
3. Analyse von Quarz aus Theta-Pinch
 - 3.1 Analyse mit REM und RMA
 - 3.2 Analyse mit SIMS
 - 3.2.1 Positive Ionen
 - 3.2.2 Negative Ionen
 - 3.3 Analyse mit XPS
 - 3.3.1 Übersichtsspektren
 - 3.3.2 Chemical Shift
4. Beschuß von Quarz mit Wasserstoffionen
 - 4.1 Kinetische Effekte
 - 4.2 Chemische Effekte
5. Zusammenfassung

1. EINLEITUNG:

Quarz hat wegen seiner Isolationseigenschaften besondere Bedeutung als Material für das Vakuumgefäß bei Pinch-Experimenten. Die Entladungsdauer in bisherigen Experimenten war stets klein gegen die Teilcheneinschlußzeit (ausgenommen Photonen und Neutronen), so daß eine Wechselwirkung des Plasmas und der Wand in nennenswertem Umfang nicht erwartet werden mußte. Bei den Experimenten der nächsten Generation (z.B. Hoch-Beta-Stellarator) werden die Entladungszeiten jedoch viel länger werden (bis hin zum kontinuierlichen oder quasikontinuierlichen Betrieb), so daß die Rückwirkung der an der Wand ablaufenden Prozesse auf das Plasma sehr wichtig werden wird. Auf längere Sicht wird man zwar aus konstruktiven Gründen von Quarz als Wandmaterial abkommen, doch ist es zum Verständnis der mittelfristig durchzuführenden Experimente notwendig, den Einfluß der aus dem Plasma kommenden Teilchen auf die Quarz-Oberfläche kennenzulernen. Deren Zustand sollte daher möglichst gut bekannt sein. Somit erhebt sich die Frage nach Untersuchungsmethoden für Quarzoberflächen, die Aussagen machen können über die elementare Zusammensetzung der Oberfläche, über den chemischen Zustand der Oberfläche und über die Struktur der Oberfläche. Hierzu wurde eine Reihe der in den letzten Jahren in der Oberflächenphysik entwickelten Methoden auf ihre Brauchbarkeit überprüft.

2. ANALYSENMETHODEN:

2.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Analyse der elementaren Zusammensetzung an Oberflächen. Ihr Prinzip ist in Fig. 1 a an einem freien Atom erläutert. Ein von außen kommendes Elektron oder Photon ausreichender Energie kann ein Elektron aus einer der Schalen des Atoms entfernen, d.h. es ionisieren, wobei dem Atom die Bindungsenergie E_B des Elektrons (etwa der K-Schale) zugeführt wird. Die Relaxation des angeregten Systems kann auf zwei Wegen erfolgen: Ein Elektron kann aus einer höheren Schale (z.B. L-Schale) in die K-Schale übergehen, wobei (in 1. Näherung) die Differenz der Bindungsenergien der (K- und L-Elektronen) frei wird. Diese Energie kann, wenn die Auswahlregeln erfüllt sind, in Form von Strahlung abgegeben werden (Röntgenquant) oder sie kann einem weiteren Hüllenelektron mitgeteilt werden, etwa einem Elektron aus der L-Schale (KLL-Übergang), dessen kinetische Energie einen für das betrachtete Atom charakteristischen Wert hat. Im Bereich der Energien E_B von 20 - 2000 eV ist die Fluoreszenzausbeute ω sehr klein, so daß die Relaxation eines angeregten Atoms mit über 95 % Wahrscheinlichkeit über die Emission von Auger-Elektronen erfolgt. Bei freien Atomen erhält man wegen der vielen möglichen Übergänge eine Vielzahl von scharfen Linien im Energiespektrum - bei Oberflächenatomen hat das Spektrum etwa das Aussehen von Fig. 1 b. TS bezeichnet das Gesamtspektrum der von einer mit Elektronen beschossenen Oberfläche ausgehenden Elektronen. Es setzt sich zusammen aus dem Teil CL, der von elastisch oder unelastisch reflektierten Elektronen (z.B. auch Elektronen, die die oben beschriebene Anregung bewirkt haben) und in den Teil der von den "echten" Sekundärelektronen gebildet wird, d.h. Elektronen, deren Energie auf das Fermi-Niveau des Metalls bezogen ist. Nach

dem Gesagten sind auch die Auger-Elektronen in diesem Sinne echte Sekundärelektronen; ihre Intensität ist jedoch sehr gering gegenüber dem Untergrund (typisch 10^{-2}), so daß sie in dem Beispiel nicht zu sehen sind. Durch elektronische Modulation des Target-Potentials und Messen der modulierten Komponente des Stromes im Spektrometer (Lock-in-Technik) kann man jedoch gleichzeitig die "unechten" Sekundärelektronen unterdrücken, und das Differential der Energieverteilung bilden, damit die Empfindlichkeit erhöhen und die Auger-Elektronen sichtbar machen. Man kann jedoch den hohen Untergrund nicht vollständig ignorieren - er macht sich als Rauschen bemerkbar. Damit das gemessene Signal-Rausch-Verhältnis im brauchbaren Bereich bleibt, (mindestens 10:1) muß man demnach (neben einem empfindlichen Spektrometer) einen relativ hohen Strom im Spektrometer und damit einen hohen Primärstrom verwenden. An diesem Punkt aber gerät man bei Quarz in Schwierigkeiten wegen der Aufladung der Probe durch die Primärelektronen. Eine konstante, nicht zu große Aufladung wäre noch tolerierbar, denn sie würde nur zu einer konstanten Verschiebung des Auger-Peaks im Spektrum führen. Der experimentelle Befund ist jedoch, daß diese zu groß ist und daß zusätzlich - wahrscheinlich durch die vom Gegenfeld-Spektrometer reflektierten Elektronen - unterhalb ca. 300 eV Elektronenenergie nicht reproduzierbare Schwankungen im Lock-in-Signal auftreten, die eine Messung unmöglich machen. Bei der verwendeten Technik der Targetpotentialmodulation muß zusätzlich sichergestellt sein, daß auch die gesamte Targetoberfläche die Modulation mitmacht - eine Voraussetzung, die hier nicht zu erfüllen war.

Als Fazit muß somit festgehalten werden, daß mit den vorhandenen Mitteln eine Auger-Analyse nicht durchzuführen ist. Dies bedeutet noch nicht, daß es prinzipiell unmöglich ist; man könnte beispielsweise daran denken, durch sehr flachen Einfall des Primärstrahls mit hoher Energie (> 3 KeV) einen Sekundärelektronen-Emissionskoeffizienten > 1 zu erzwingen.

Daraus würde eine positive Aufladung des Targets resultieren, die dann durch zusätzlich angebotene Elektronen niedriger Energie (z.B. thermische Elektronen) aus einem Heizfaden in der Nähe der Probe auf einen Wert nahe Null stabilisiert werden könnte. Hierzu waren jedoch die apparativen Voraussetzungen nicht gegeben. Entsprechende Versuche, unter Verwendung von zwei Elektronenquellen mit niedriger und hoher Energie schlugen fehl, offenbar weil der Einfallswinkel nicht flach genug gewählt werden konnte. Zudem bleibt in der vorliegenden Anordnung immer noch das Modulationsproblem bestehen. Das gesamte Problem der Auger-Analyse an Quarz ist daher gegenwärtig nur sehr schwer zu lösen.

2.2 Elektronen-Induzierte-Desorption (EID)

Unter EID versteht man das Phänomen, daß Adsorbatschichten durch Elektronenbeschuß von Oberflächen desorbiert werden können. Dabei wird analog zur Dissoziation von Molekülen die chemische Bindung von Adsorbaten an die Oberfläche durch Wechselwirkung mit äußeren Elektronen aufgebrochen. Das Adsorbat-Atom oder -Molekül bzw. Teile davon können die Oberfläche verlassen, ein Teil von ihnen in positiv geladenem Zustand. Da neutrale Teilchen schwer nachzuweisen sind, analysiert man vorzugsweise die geladenen nach Masse, Energie, evtl. Winkelverteilung. Es lassen sich damit wichtige Rückschlüsse über die Art des Adsorbates, seinen oder seine Bindungszustände und über die Wirkungsquerschnitte für Desorption ziehen. Dieser Zweig der Oberflächenanalytik ist noch wenig entwickelt, vor allem auch wegen der Komplexität der Probleme. Insbesondere für Quarz liegen praktisch keine Messungen vor, doch sollte man erwarten dürfen, nach dem Erwerb einiger Grundkenntnisse eine empfindliche Sonde für Adsorbatschichten an der Hand zu haben. Zum Beispiel ließe sich damit vielleicht die Adsorption von Wasserschichten auf Quarz und ihre Desorption durch Ionen und Elektronen

verfolgen.

Die Experimente hierzu wurden - wie die meisten der beschriebenen Versuche - mit einer Apparatur nach dem Schema der Fig. 2 durchgeführt. Das Elektronenspektrometer besteht aus einem modifizierten 2-Gitter-Gegenfeldanalysator. Das Ionenspektrometer setzt sich zusammen aus einem Energiefilter (ebenfalls 2-Gitter-Gegenfeld mit Nachfokussierung) und einem Quadrupol-Massenfilter. Beide Spektrometer analysieren den gleichen Punkt des Targets, auf den Primär-Elektronen und Primär-Ionen (nicht massenanalysiert) auftreffen. Wahlweise können Ionen bzw. Elektronen durch Felder zwischen Target und Eintrittsblenden abgesaugt werden.

Die Versuche zeigten, daß bei EID das Problem der Aufladung in verschärftem Grade auftritt. Eine negative Aufladung der Probe äußert sich in einer Verschiebung der Energieverteilung der Sekundärionen. Dies kann dazu führen, daß überhaupt keine Ionen in das Spektrometer gelangen, oder daß ihre Intensität nicht zuverlässig meßbar ist, weil sich während einer Messung die Aufladung ändert. Eine positive Aufladung zu erzwingen, setzt wieder sehr spezielle Bedingungen voraus, insbesondere hohe Elektronenenergie (> 3 KeV), was aus mehreren Gründen unerwünscht ist. Erstens: Der Wirkungsquerschnitt nimmt bei höheren Energien wahrscheinlich ab, wobei die Details unbekannt sind. Zweitens: Sekundärelektronen vom Target können bei so hoher Primärenergie selbst genügend Energie besitzen, um an den Wänden des Vakuumgefäßes locker gebundene Adsorbatschichten zu desorbieren. Dies stört die Messung bzw. kann sie ganz unmöglich machen. Drittens: Die positive Aufladung müßte durch thermische Elektronen (präziser noch als bei AES) auf einige Zehntel eV kompensiert werden, was nicht zuverlässig reproduzierbar möglich ist.

Eine weitere Möglichkeit wäre, auf die Oberfläche der Probe ein feinmaschiges Netz aus leitendem Material aufzudampfen, um die Oberflächenladung abzuleiten. Dies erforderte aber einige Versuche zur Auswahl des Materials und eine saubere

Trennung der Desorption von Netz und Unterlage, was sicher schwierig ist.

So kommt man zu dem Ergebnis, daß EID trotz großer potentieller Möglichkeiten nicht ohne größeren Aufwand an Vorversuchen anwendbar ist, so daß man vorerst auf sie verzichten muß.

2.3 Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS)

Das Prinzip dieser Methode zeigt schematisch Fig. 3. Ein Ionenstrahl, sehr häufig aus Edelgasionen, mit Energien von 1 bis ca. 10 keV fällt auf eine Oberfläche auf. Die an ein Oberflächenatom abgegebene Energie verteilt sich in vielen Einzelstößen auf die Atome der Umgebung (Stoßkaskade), wobei auch Impulsrichtungen von der Oberfläche weg auftreten können. Wenn die übertragene Energie größer ist als die Bindungsenergie an der Oberfläche, dann können einzelne Atome oder Moleküle oder Bruchstücke davon die Oberfläche verlassen. Ein Teil von ihnen ist positiv oder negativ geladen. Die Größe dieses Anteils hängt stark vom zerstäubten Material, dem chemischen Zustand der Oberfläche, der Beschußionenart und anderem mehr ab. In einem Magnetfeld oder wie im vorliegenden Fall in einem elektrischen Quadrupol-Massenfilter können die Sekundärteilchen nach ihrer Masse analysiert werden. Es ergeben sich im allgemeinen sehr komplexe Massenspektren, deren Interpretation einige Erfahrung voraussetzt. Andererseits kann man jedoch aus der Analyse von Molekülen und deren Bruchstücken Aussagen über die chemischen Verhältnisse an der Oberfläche (bzw. der ersten Atomlagen) machen, z.B. über den Oxidationsgrad. Ein wesentlicher Vorzug der Methode ist, daß man auch Wasserstoff ohne Probleme nachweisen kann.

Wenn ein empfindliches Analyse- und Nachweissystem verwendet wird, so kann mit sehr kleinen Primärstromdichten gearbeitet

werden, so daß diese im Prinzip zerstörerische Methode doch quasistatische Untersuchungen der Oberfläche erlaubt. So wurde bei den vorliegenden Experimenten zur Aufnahme eines Spektrums nur etwa 1/10 einer Monolage abgebaut, so daß diese Störung vernachlässigbar bleibt. Für die Anwendung von SIMS an Quarz wird besonders der absolut kleine Primärstrom ($\lesssim 10^{-8}$ A) interessant, da man hoffen kann, die positive Aufladung durch einfallende Ionen und weggehende Sekundärelektronen (die Sekundärionen fallen kaum ins Gewicht) leichter zu beherrschen. Es zeigte sich im Experiment durch Analyse der Energieverteilung der weggehenden Ionen, daß die Aufladung im Bereich +10 bis 100 V lag, was noch zuviel ist für reproduzierbare Analysen. Deshalb wurde mit einer Elektronenquelle (Fig. 4) ein defokussierter Strahl niederenergetischer Elektronen (≈ 10 eV) erzeugt, mit dem die beschossene Oberfläche abgetastet wurde. Wenn Ionenstrahl und Elektronenstrahl etwa übereinstimmen, ging die Aufladung stark zurück auf Werte um + 1 V. Es erwies sich als nützlich, wesentlich mehr Elektronen als Ionen anzubieten (10 bis 100 fach), da dann auch bei Änderung der Targetlage oder Targetwechsel gute Neutralisation der Aufladung erzielt werden kann. Die Wahl der Elektronenenergie ist nicht unkritisch: Einerseits ist es günstig, einen Elektronenstrahl zu verwenden, da man durch zeilenförmiges Abtasten für ein exaktes Treffen von Ionen und Elektronen an der Oberfläche sorgen kann, und insgesamt stabilere und reproduzierbarere Verhältnisse vorliegen als etwa bei Verwendung von thermischen Elektronen. Andererseits können hochenergetische Elektronen am Target oder - nach Reflexion - an den Wänden elektroneninduzierte Desorption verursachen oder Sekundärelektronen erzeugen, die ihrerseits durch EID zur Verfälschung des Signals führen. Die hohe Empfindlichkeit der Apparatur führt dazu, daß auch durch Elektronenstoß ionisierte Restgasatome (selbst bei Drücken $< 10^{-9}$ Torr) das Massenspektrum verfälschen können.

Demnach sollte die Elektronenenergie zur Strahlbildung so hoch wie möglich, aber unter den Schwellenenergien für Elektronenstoßionisation bzw. elektroneninduzierte Desorption liegen - d.h. bei einigen eV bis ca. 20 eV. Es ist wünschenswert, auch negative Sekundärionen zu analysieren, da sie komplementäre Information zu den positiven liefern (siehe unten). Bei elektrischen Massenfiltern können aber auch Elektronen passieren, da ihre Geschwindigkeit so hoch ist, daß sie während der Nulldurchgänge des Hochfrequenz-Feldes das Quadrupol-Stabsystem passieren können. Dies führt zu einem Untergrund, der besonders im vorliegenden Fall wegen der enorm vielen zusätzlich angebotenen Elektronen ein großes Problem darstellt. Man kann sich helfen, indem man senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen ein schwaches Magnetfeld installiert, das die Elektronen abfängt. Im Verein mit der Verringerung der Elektronenenergie kann somit das Untergrundproblem verringert - wenn auch keineswegs ganz gelöst werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß SIMS unter Verwendung von Elektronen zur Ladungskompensation und bei Beachten einiger Vorsichtsmaßnahmen durchaus als qualitative Analysemethode für Quarz geeignet ist.

2.4 X-Ray-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine quantitative Methode zur Elementaranalyse von Oberflächen, die außerdem auch für chemische Effekte empfindlich ist. Für sie gilt analog das Schema der Fig. 1 a, wenn das Primärelektron durch ein Röntgenquant der Energie $E_p = h\nu$ ersetzt wird: Photonen genügender Energie (meistens werden $K \alpha$ Linien von Mg und Al verwendet) können Atome in inneren Schalen ionisieren, wobei im Gegensatz zur Elektronenstoßionisation die gesamte Energie abgegeben wird. Das herausgelöste Elektron erhält als kinetische Energie in erster Näherung die Differenz zwischen Photonenenergie und Bindungsenergie. Da diese

Charakteristisch ist für das betreffende Atom kann man durch Spektroskopie der die Oberfläche verlassenden Elektronen eine Elementaranalyse erhalten. In dem Elektronenspektrum sind auch die Auger-Elektronen enthalten, da die Relaxation unabhängig von der Anregung stattfindet, also die gleichen Überlegungen wie bei AES gelten. Der Untergrund an Sekundärelektronen ist bei dieser Methode wesentlich geringer, so daß keine elektronische Differentiation nötig ist. Allerdings erfordert sie ein hohes Energieauflösungsvermögen und damit eine relativ aufwendige und spezialisierte Apparatur. Die verfügbaren Photonenstromdichten sind - aus technischen Gründen - relativ gering, so daß auch die Elektronenströme klein sind (typisch 10^{-9} A/cm²). Deshalb liegt die Meßzeit pro Spektrum recht hoch (Größenordnung 10^3 sec) und die analysierte Fläche ist groß (typisch 1 cm²). Diesen Nachteilen steht ein wesentlicher Vorzug gegenüber: Bei chemischer Reaktion verändern sich auch die Bindungsenergien der nicht unmittelbar an der chemischen Bindung beteiligten Elektronen innerer Schalen. Verbindet sich z.B. Silizium mit einem elektronegativen Element (etwa Sauerstoff), so wird dadurch etwas Ladung vom Si-Kern abgezogen, die Abschirmung der Kernladung wird geringer und damit spüren auch Elektronen der K- und L-Schalen verstärkte Anziehung, d.h. die Bindungsenergie wird höher. Die praktisch auswertbaren "chemical shifts" liegen bei 1 eV oder mehr. Man erhält damit sehr bequem eine wichtige Zusatzinformation über chemische Bindungsverhältnisse an der Oberfläche. Die Informationstiefe ist ähnlich wie bei AES etwa 5 Atomlagen, gegeben durch die mittlere freie Weglänge der Photo- bzw. Auger-Elektronen für inelastische Stöße mit Valenz bzw. Leitungselektronen.

Die geringen Ströme erweisen sich im vorliegenden Fall als Vorteil: Die beobachtete positive Aufladung beträgt nur einige Volt, was nicht weiter stört. Daher konnte auf eine zusätzliche Ladungskompensation verzichtet werden. Insgesamt erweist sich die Methode als gut brauchbar, wenn auch eine gewisse Unhandlichkeit in Kauf genommen werden muß.

2.5 Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)

Neben der elementaren Zusammensetzung und den chemischen Verhältnissen an der Oberfläche interessiert auch ihre Topografie. Unter Ionenbeschuß treten verschiedene Effekte auf (Erosion, Kegelbildung, Blasenbildung u.a.), deren Kenntnis wichtig ist. Ein Hilfsmittel hierzu ist das Raster-Elektronen-Mikroskop: ein Elektronenstrahl (typisch ca. 100 Å Durchmesser; einige 10^{-9} A; 10 keV) wird zeilenförmig über die Probe gerastert und synchron dazu der Schreibstrahl eines Oszillografen, dessen Helligkeit durch die Sekundärelektronenausbeute am Auftreffpunkt des Primärstrahles gesteuert wird. So erhält man im Lichte der Sekundärelektronen ein vergrößertes Abbild der Oberfläche mit großer Schärfentiefe und Auflösung bis hinunter zu 40 Å. Es sind gute Geräte kommerziell erhältlich, allerdings nur sehr wenige in UHV-Ausführung, so daß mit einem Verschmutzen der Probe gerechnet werden muß.

Bei der Untersuchung von Isolatoren treten Aufladungsprobleme auf, die das Bedampfen der Oberfläche mit einer leitenden Schicht aus Graphit oder Gold verlangen. (Dicke einige 100 Å). Damit ist eine weitere Oberflächenanalyse unmöglich. Bei entsprechenden Versuchen zeigte es sich, daß bei den aus elektronenoptischen Gründen notwendigen Elektronenenergien von ca. 10 keV ohne Aufdampfen keine REM-Bilder zu bekommen sind. Es ist nicht unmöglich, daß bei den allerneuesten Geräten, die dank einer Feldemissionsspitze als Elektronenquelle auf Energien bis unter 1 keV kommen können, eventuell auch Abbildungen von isolierenden Oberflächen zu erhalten sind. Es stand jedoch keine entsprechende Apparatur zur Verfügung, so daß diese Frage offen ist.

Unter den aufgeführten Bedingungen kann man mit dem REM in bekannter Weise die Topografie von Quarz-Oberflächen untersuchen.

2.6 Röntgen-Mikro-Analyse (RMA)

Der Primärstrahl im REM erzeugt Anregungen der Oberflächenatome, die nach dem Schema von Fig. 1 a auch durch Emission von Röntgenquanten relaxieren können. Ihre Energie kann oberhalb ca. 1 KeV auch mit Si (Li) - Halbleiterzählern analysiert werden, darunter nur mit wellenlängendispersiven Kristallspektrometern. Bei leichten Elementen wie C und O treten jedoch Schwierigkeiten auf: einmal wegen der sehr geringen Fluoreszenzausbeuten bei kleinen Kernladungszahlen und zweitens wegen der Probleme bei Analyse und Nachweis weicher Röntgenstrahlen. Die Informationstiefe der Methode ist etwa 1000 bis 10000 Å - sie ist also nicht ausgesprochen oberflächenempfindlich - so daß eine dünne Goldschicht keinen großen Einfluß hat. Es wurde versucht, zwei Targets in ihrem Gehalt an O und C zu vergleichen, doch war dies wegen der experimentellen Schwierigkeiten mit dem Kristallspektrometer (vor allem mangelnde Reproduzierbarkeit) nicht innerhalb der geforderten Genauigkeit von 10 % möglich.

Als Ergebnis ist somit festzuhalten, daß die RMA für ausgesprochene Oberflächen-Untersuchungen an Quarz nur eingeschränkt brauchbar ist.

3. ANALYSE VON QUARZ AUS Θ -PINCH:

Die Quarzrohre in Theta-Pinchen unterliegen dem Beschuß von einer Reihe von Teilchen, die die Oberfläche verändern können: Elektronen, Ionen, Neutrale mit kinet. Energie, Neutrale mit thermischer Energie (atomarer Wasserstoff), Photonen von Infrarot bis Gammastrahlung. Ihre absoluten und auch relativen Anteile ändern sich stark im Laufe einer Entladung (Vorionisieren - Zünden - Kompression - Expansion) sowohl räumlich als auch zeitlich. Es ist bisher nicht bekannt, welche Einflüsse die größte Rolle spielen. Daher wurden zunächst, um einen ersten Überblick zu gewinnen, Teile eines gebrauchten Θ -Pinch-Rohres mit den angeführten Methoden untersucht und mit Proben aus unbeschossenem Quarz verglichen. Dazu wurden Targets von ca. 10 x 13 mm aus Proben mit ca. 5 cm Durchmesser herausgeschnitten, auf der Rohraußenseite abgeschliffen (die Wandstärke der Rohre ist zu groß) und auf der Rohrinne-seite untersucht. Die Vorgeschichte der Proben war leider unbekannt, da zur Zeit der Untersuchungen kein Rohr mit bekannter Vergangenheit zur Verfügung stand. Es wurden aus einem vor längerer Zeit zerstörten Quarzgefäß die Teile ausgewählt, die optisch eine Verdunkelung, teilweise Interferenzfarben zeigten. Diese Targets sind im folgenden mit "gebraucht" bezeichnet - zur Unterscheidung von "ungebrauchtem" Quarz aus einem Rohr etwa gleicher Dimensionen vom gleichen Hersteller, das noch nicht verwendet worden war.

3.1 Analyse mit SEM und RMA

Es erwies sich wegen der Aufladungseffekte im Rasterelektronenmikroskop als unumgänglich, die Targets mit einer dünnen Goldschicht (ca. 300 Å) zu bedampfen, die jedoch die Abbildung der Oberfläche nicht stört. Bei Vergrößerungen von einigen 1000-fach erkennt man auf den Proben, siehe Fig. 5, eine Reihe von Störungen der ansonsten recht glatten Oberfläche, die wahrscheinlich bereits während der Herstellung

entstanden. Sie sind nämlich auf "gebrauchtem" und "ungebrauchtem" Quarz gleichermaßen zu finden, wenn auch in verschiedener Menge. Bei sehr flachem Einfallswinkel des Elektronenstrahls (ca. 3° gegen die Oberfläche) entsprechend einem sehr flachen Beobachtungswinkel, erkennt man wellenförmige Strukturen, die parallel zur Achse des Rohres verlaufen, aus dem die Proben geschnitten wurden. Auch diese Strukturen sind auf beiden Proben-Arten gleichermaßen zu finden. Die Unterschiede werden erst bei Vergrößerungen um ca. 10000 sichtbar. Die beschossene Oberfläche zeigt eine schuppenartige Veränderung der Oberfläche, wobei die Strukturen lineare Dimensionen unter 1μ haben. Besonders deutlich zeigt dies Fig. 6 bei 9500-facher Vergrößerung. Dem Aussehen der Bilder nach scheint es sich um eine leichte Zerstörung der Oberfläche zu handeln, doch kann nicht zuverlässig ausgeschlossen werden, daß etwa fremde Materialien aufgebracht wurden. Daher wurde eine Röntgenmikroanalyse (RMA) durchgeführt, die jedoch neben der aufgedampften Goldschicht keine Elemente außer Si und O nachweisen konnte. Es ist dies auch nicht sehr verwunderlich, da diese Methode eine zu geringe Oberflächenempfindlichkeit aufweist.

Um weitere Aufschlüsse zu erhalten, wurden SIMS-Analysen durchgeführt.

3.2 Analyse mit SIMS

Verglichen wurde das Target von Fig. 6 als "gebraucht" mit einem Target entsprechend Fig. 5 als "ungebraucht". (Die Aufnahmen von Fig. 6 des gebrauchten Targets wurden erst nach Abschluß der übrigen Analysen gemacht). Als Primärionen wird Ar^+ mit 2 keV Energie verwendet, wobei die Bedingungen so gewählt wurden, daß die Oberflächen während des Beschusses nicht nennenswert verändert wurden. Die Targets wurden nicht gereinigt und nicht besonders behandelt.

3.2.1 Positive Ionen

Das Massenspektrum der positiven Sekundärionen zeigt Fig. 7 in logarithmischer Darstellung. Als dominierende Linie tritt Si^+ in beiden Spektren auf, daneben aber mit beträchtlicher Intensität auch die Alkali-Metalle und ein- oder mehrfach geladene Molekül-Bruchstücke von SiO_2 . Die hohe Intensität der Alkali ist zum einen auf deren hohe Ionisationswahrscheinlichkeit zurückzuführen, so daß sie in praktisch jedem Spektrum eines beliebigen Targets als Verunreinigung zu sehen sind. Zum anderen aber sind sie auch tatsächlich im Quarz vorhanden (eine Verunreinigung ist z.B. Al 27 auf ungebrauchtem Quarz). Bei den Massen 12 bis 16 sind Kohlenstoff und verschiedene Kohlenwasserstoffe zu erkennen- ihre Intensitäten unterscheiden sich jedoch kaum in beiden Spektren. Gleiches gilt für H^+ und H_2^+ und die Si-Oxide und -hydroxide. Insgesamt gesehen ist wegen des großen dynamischen Bereichs von SIMS eine verwirrende Vielzahl von Linien zu sehen, deren Identifikation schwierig und nicht in allen Fällen möglich ist. Erstaunlicherweise macht der gebrauchte Quarz einen wesentlich "saubereren" Eindruck, da das Spektrum weit weniger zahlreich intensive Linien zeigt. Ein wesentlicher Unterschied konnte jedoch zwischen beiden Spektren nicht festgestellt werden. Intensitätsunterschiede von weniger als ein Faktor 10 sind nicht allzu gewichtig zu nehmen, da der Ionisationsgrad in jedem Falle unbekannt ist, sich dieser aber drastisch ändern kann. Die Verunreinigungen bei ungebrauchtem Quarz können als Spuren von V, Fe, Cr, Ni samt deren Oxiden und Hydroxiden gedeutet werden, die bei Anwesenheit von Sauerstoff mit hoher Intensität auftreten. Dies läßt auf Spuren von Edelstahl auf der Oberfläche schließen, dessen Herkunft jedoch unbekannt ist.

3.2.2 Negative Ionen

Es ist bekannt, daß negative Ionen sehr empfindlich auf den Sauerstoffgehalt einer Probe reagieren. Daher wurde versucht,

im Lichte der negativen Ionen Unterschiede zwischen beiden Quarzproben zu sehen. Bei Verwendung von Quadrupol-Massenfiltern ist der Nachweis negativer Ionen grundsätzlich problematisch wegen des hohen Untergrundes an Sekundärelektronen. Im vorliegenden Fall mußte noch, wie erwähnt, zusätzlich eine große Menge von Elektronen angeboten werden, um Ladungsneutralität zu erzielen. Damit ist der gemessene Untergrund sehr hoch, siehe Fig. 8, und er verhindert den Nachweis von Wasserstoff. Mit großer Intensität treten erwartungsgemäß die elektronegativen Elemente, wie O, F, Cl auf. Daneben aber auch C^- , CH^- und C_2H^- . Die Intensitäten sind in beiden Fällen ähnlich, die geringen Unterschiede rechtfertigen keine weitergehenden Schlüsse. Anders verhält es sich hingegen mit den Molekülen SiO_2^- und SiO_2H^- bzw. SiO_3^- und SiO_3H^- :

Das Auftreten insbesondere dieser höheren Oxide eines Elements deutet erfahrungsgemäß auf einen höheren Oxidationsgrad hin, wie dies bei Quarz auch nicht anders zu erwarten ist. Erstaunlicherweise fehlen die entsprechenden Linien bei $m/e = 60/61$ bzw. $76/77$ bei gebrauchtem Quarz völlig. Obwohl also der unterschiedlichen Intensität der O^- - Linie keine besondere Bedeutung beizumessen ist, läßt doch diese Tatsache vermuten, daß der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche des gebrauchten Quarzes deutlich geringer ist als an der unbeschossenen Quarz-Fläche.

Mit anderen Worten: der gebrauchte Quarz ist wahrscheinlich oberflächlich reduziert.

Es wurden auch Wasserstoffionen als Primärionen verwendet: Die resultierenden SIMS-Spektren sind qualitativ gleich zu den mit Ar^+ gewonnenen, allerdings mit reduzierter Intensität bei höheren Massen, was mit der Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von der Masse des Beschußteilchens erklärt werden kann.

3.3 Analyse mit XPS

3.3.1 Übersichtsspektren

Um nähere Aufschlüsse zu gewinnen und insbesondere den Oxidationsgrad der Oberfläche zu untersuchen, wurden

Photoelektronenspektren beider Proben aufgenommen. Fig. 9 zeigt eine Übersicht über beide Proben. Hierzu wurde jedesmal das Target mit Ar^+ - Ionen (3 KeV) beschossen, um oberflächliche Kontaminationsschichten (z.B. Wasser aus der Luft und Kohlenwasserstoffe aus den Diffusionspumpen) vor der Analyse zu entfernen. Es wurden je etwa 5 - 10 Atomlagen entfernt, was sich im Anwachsen insbesondere der Si-Linien zeigte. Beim Vergleich beider Spektren fällt auf, daß der gebrauchte Quarz wesentlich mehr Kohlenstoff enthält (innerhalb der Informationstiefe von ca. 30 - 40 Å) als der ungebrauchte. Weiteres Zerstäuben der Oberfläche führte bei gebrauchtem Quarz nur zu einem sehr langsamen Abfall der C-Intensität, die stets höher blieb als im Vergleichstarget. Dies zeigt, daß die Kohlenstoff-Verunreinigung in relativ dicker Schicht (Größenordnung 100 Å) vorhanden ist, während sie bei unbeschossenem Quarz eine reine Oberflächenerscheinung ist.

Andere Verunreinigungen lassen sich nicht mit Sicherheit feststellen, insbesondere nicht der mit SIMS gefundene Edelstahl. Die Empfindlichkeit der Methode XPS ist hierfür zu gering. (Die geringen Spuren von Cu stammen vom kupfernen Targethalter, auf den die Quarzscheiben mit Leitsilber aufgeklebt wurden).

3.3.2 Chemical Shift

Weitere Aussagen bezüglich der chemischen Verhältnisse an der Oberfläche kann man durch eine detaillierte Untersuchung der Si-2p-Linien gewinnen (siehe Fig. 10). Ein erster Vergleich der Spektren von gebrauchtem und ungebrauchtem Quarz zeigt eine Verschiebung um ca. 5 eV zu niedrigen Energien hin und eine leichte Zunahme der Peak-Halbwertsbreite. Die höhere Intensität bei ingebrauchtem Quarz ist teils zurückzuführen auf günstigere Geometrie beim Anbringen innerhalb des Spektrometers, teils auf das Fehlen des Kohlenstoff-Belages an der Oberfläche, der das Heraustreten der Photoelektronen behindert. Die Verschiebung zu kleinerer

kinetischer Energie hin deutet auf eine positive Aufladung der Probenoberfläche insgesamt. Die Verbreitung ist damit zu erklären, daß diese Aufladung noch lokal um kleine Beiträge differiert und somit eine Linienverbreiterung vortäuscht. Da die Verschiebung an der gebrauchten Probe nicht auftritt, ist vermutlich deren Oberflächenleitfähigkeit höher. Die Silizium-2p-Linie besteht aus einem nicht aufgelösten Dublett von $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$, wobei erstere geringere Intensität hat und bei kleinerer Energie liegt. Die Linie ist somit bei reinem Si unsymmetrisch, mit steiler abfallender hochenergetischer Flanke. Die chemische Verschiebung bei der Oxidation beträgt 2,1 eV für SiO bzw. 3,7 eV für SiO₂ in Richtung höherer Bindungsenergie, d.h. kleiner kinetischer Energie. Das Spektrum für gebrauchten Quarz zeigt eine hochenergetische Schulter etwa an der Stelle der Bindungsenergie des reinen Siliziums; die schraffierte Fläche macht etwa 10 % des Peaks aus. Bei weiter andauerndem Ionenbeschuß wird diese Schulter immer kleiner und verschwindet schließlich. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß an der Oberfläche des gebrauchten Quarzes eine an Sauerstoff verarmte Schicht vorliegt, daß das SiO₂ reduziert wurde. Es ist nicht eindeutig zu entscheiden, ob atomares Si vorliegt (die dunklere Tönung deutet darauf hin - ebenso die erhöhte Leitfähigkeit) oder ob es in Form von SiO auftritt. Wahrscheinlich coexistieren beide Oxidationsstufen. Dieser Befund ist in recht guter Übereinstimmung mit Versuchen von Vogelbruch / KFA Jülich (priv. Mitteilung), der auf naß-chemischem Wege ebenfalls auf einem θ -Pinch-Rohr eine reduzierte Oberflächenschicht nachgewiesen hat. Auch quantitativ sind die Werte vergleichbar: ca. 10 % des Si innerhalb einer Schicht von ca. 10 Atomlagen liegt in reduzierter Form vor.

Hiermit ist gezeigt, daß die mit dem Plasma in Wechselwirkung stehende Oberfläche des Gefäßes durch das Plasma verändert wird, daß sich die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche verändert. Es ist noch nicht klar, wodurch dies im einzelnen bewirkt wird, welche Teilchen und Mechanismen

die Hauptrolle spielen. Hier wären detailliertere Untersuchungen von Materialien mit bekannter Vorgeschichte unter definierten Bedingungen nötig. Zunächst jedoch wurde versucht, in Einzeluntersuchungen mit Ionenbeschuß einen ersten Überblick über die zu erwartenden Effekte zu erhalten.

4. BESCHUSS VON QUARZ MIT WASSERSTOFF-IONEN:

Es wird bisher davon ausgegangen, daß ein großer Teil der Wandbelastung vom Beschuß mit neutralem Wasserstoff herührt, der durch Umladung energetischer Plasmateilchen in der Randschicht erzeugt wird. Somit liegt die Energie im Bereich von einigen 10 eV bis einigen KeV. Neben den rein kinetischen Effekten der Zerstäubung muß man auch mit chemischen Reaktionen des atomaren Wasserstoffs an der Oberfläche rechnen, wobei dann die kinetische Energie von untergeordneter Bedeutung ist. Wegen Bildung flüchtiger Si-Verbindungen (Silizium-Wasserstoffe und -oxide) könnte dies ebenfalls zu erhöhter Abtragung der Gefäßwand führen. Im folgenden werden erste Antworten gegeben, die wegen der unzulänglichen vorhandenen Apparaturen nur als vorläufig anzusehen sind.

4.1 Kinetische Effekte

Um Aussagen über die Zerstäubungseffekte zu gewinnen, wurden Quarz-Proben aus unbenutztem Material vor und nach Beschuß mit hohen Dosen H_2^+ gewogen, um aus dem Gewichtsverlust eine Zerstäubungsausbeute zu bestimmen. Hierzu wurde die Hochstromionenquelle mit magnetisch separiertem Strahl benutzt. Die Ionenenergie betrug 6 KeV (H_2^+) und das Target wurde um + 1KV vorgespannt, so daß diese Bedingungen dem Beschuß mit 2,5 KeV Protonen entsprechen. Die Vorspannung wurde gewählt, um die effektive Ionenenergie etwas zu verringern, vor allem aber, um die Aufladung des Targets zu verhindern. Wie aus der Beschußgeometrie und dem Potentialverlauf in Fig. 11 ersichtlich, wird dafür gesorgt, daß die am Target und an Blenden erzeugten Sekundärelektronen auf das Target gesaugt werden, um die positive Aufladung durch die Ionen zu verhindern. Daß dies gelang, ist daraus ersichtlich, daß der während des Beschusses gemessene Strom negativ war, daß also der Elektronenstrom größer war als der Ionenstrom. Es wurden Dosen

von $3 \cdot 10^{18}$ Atome/cm² und von $3 \cdot 10^{19}$ Atome/cm² verwendet. Die gemessenen Gewichtsverluste sind sehr klein und mit einer Reihe von Unsicherheiten behaftet, wie z.B. Meßgenauigkeit der Waage, Verlust von Targetmaterial durch Abbröckeln kleinster Partikel, Aufsammeln von Wasserstoff in nicht bekanntem Ausmaß u.a. Daher kann nur eine obere Grenze für die Zerstäubungsausbeute S angegeben werden:

$$S \leq 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Targetatome}}{\text{Beschußatom Wasserstoff}}$$

Die beschossenen Targets wurden ausschließlich im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei konnte beim Vergleich innerhalb und außerhalb des Beschußflecks kein Unterschied festgestellt werden. Dies ist nicht verwunderlich, da bei der geringen Zerstäubungsausbeute nur höchstens 10 bzw. 100 monoatomare Schichten abgetragen wurden. Die natürliche Rauigkeit ist aber bereits weit größer und das Auflösungsvermögen des Mikroskops reicht keinesfalls aus, um Änderungen im Å-Bereich zu erfassen. Der ermittelte Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die für Metalle gemessenen Zerstäubungsausbeuten durch Wasserstoff. Da die Zerstäubungsausbeuten von Oxiden nur in Ausnahmefällen stark (> Faktor 2) von denen der entsprechenden Metalle abweichen, liegt er durchaus im Rahmen des Erwarteten. Daher könnte man vermuten, daß auch für andere Energien die Zerstäubungsausbeute nach den an anderen Materialien gefundenen Gesetzmäßigkeiten bestimmt wird, wenn nicht zusätzliche chemische Effekte ähnlicher Größenordnung auftreten.

4.2 Chemische Effekte

Um eine erste Information über das Auftreten von flüchtigen Si-Verbindungen unter Wasserstoffbeschuß zu erhalten, wurde ein Versuch nach dem schematisch in Fig. 12 gezeigten Aufbau durchgeführt. In eine UHV-Kammer mit Edelstahlwänden konstanter Temperatur T wird ein Ionenstrahl - vorwiegend H₂⁺ - Ionen mit 2 KeV Energie - auf ein Quarztarget geschossen. Das Gefäß wird gepumpt mit einer

Turbomolekularpumpe mit Saugvermögen S_0 und außerdem von den Wänden selbst mit einem Saugvermögen S_w . Ein Quadrupol-Restgasanalysator mißt den Druck P durch Ionisation der Gasteilchen. Die vom Target zerstäubten Teilchen haben so hohe Energie (einige eV), daß sie die Ionisationszone zu schnell durchfliegen, um mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit ionisiert zu werden. Vom Target ausgehende thermische Teilchen werden ebenfalls nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit erfaßt, da der Raumwinkel sehr klein ist ($< 10^{-4}$ von 2π). Somit wird nur das im Volumen vorhandene Restgas nachgewiesen, zerstäubte Teilchen also nur, wenn sie durch Stöße mit den Wänden thermalisiert wurden. Wenn unter Ionenbeschuß Teilchen das Target verlassen, so muß daraus ein Partial- und Gesamtdruckanstieg Δp resultieren, der von der Menge des einströmenden Materials und dem Gesamtsaugvermögen $S_0 + S_w$ abhängt. Bei einem Haftkoeffizienten $s = 1$ wirken die vom Target aus erreichbaren Wandflächen wie eine Pumpe mit $S_w \approx 10000$ l/sec Saugvermögen - also weit mehr als das Saugvermögen der Turbopumpe mit $S_0 = 10$ l/sec.

Als Test wurde reines Eisen mit Argon zerstäubt. Trotz einer Partialdruckempfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-12}$ Torr konnte kein Eisen oder Verbindungen mit ihm nachgewiesen werden. Dies ist verständlich, wenn der Haftkoeffizient nur 1 % (oder mehr) beträgt - ein Wert, der bei Eisen sicher erreicht wird. Der gleiche Versuch wurde mit Quarz unter Ar^+ - Beschuß und H_2^+ - Beschuß wiederholt, wobei die elektrische Aufladung durch Beschuß mit 10 eV - Elektronen kompensiert wurde. In beiden Fällen konnte kein Gesamt- oder Partialdruckanstieg innerhalb der Meßgenauigkeit festgestellt werden.

Aus diesen Versuchen ist somit noch kein endgültiger Schluß zu ziehen. Der Haftkoeffizient für die in Frage kommenden Teilchen liegt vermutlich zwischen $s = 0,1$ und $s = 1$, also noch höher als das bereits hinreichende $s = 0,01$.

Ein Experiment, das hierüber endgültigen Aufschluß geben könnte, müßte direkt die das Target verlassenden Teilchen in einem großen Raumwinkel erfassen bei möglichst geringem Restgas-Hintergrund. Dies ist jedoch mit hohem apparativem Aufwand verbunden und auch noch nicht als prinzipiell gelöst anzusehen.

In diesem Zusammenhang sei auf noch unveröffentlichte Messungen von Dr. Haas/IPP hingewiesen, der die Aufzehrung von Wasserstoff an Quarzrohren untersuchte, die vorher mit hoher Dosis Elektronen beschossen worden waren ("aktivierte Adsorption"). Dabei wurde der Wirkungsquerschnitt für die Bildung flüchtiger Verbindungen zu $\sigma \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$ bestimmt. Ohne Aktivierung liegt er noch wesentlich niedriger. Aus diesen Hinweisen ist zu vermuten, daß der Abtragungseffekt an der Wand durch chemische Einflüsse ebenfalls unter 10^{-3} Wandatome pro Wasserstoffatom liegt und wahrscheinlich geringer ist als die Abtragung durch kinetische Effekte.

5. ZUSAMMENFASSUNG:

Es wurde eine Reihe von Analysemethoden für die Untersuchung von Quarzoberflächen erprobt. Als gut brauchbar haben sich nur die Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) erwiesen, die außerdem zueinander komplementäre Ergebnisse liefern. Als beschränkt brauchbar kann noch die Röntgenmikroanalyse (RMA) und - für die Untersuchung nur der Oberflächengestalt - das Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) angesehen werden. Letzteres nur eingeschränkt, weil die Oberfläche vor der Untersuchung mit Gold bedampft werden muß. Kaum brauchbar in gegenwärtiger Form - evtl. aber bei spezieller Auslegung des Experimentes - sind Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Elektroneninduzierte Desorption (EID).

Die Einzeluntersuchungen zur Wirkung von Beschuß mit Wasserstoffionen ergaben für die Zerstäubung Werte, die im Rahmen der von anderen Materialien her bekannten liegen. Über chemische Effekte können kaum sichere Aussagen gemacht werden. Es ist jedoch zu vermuten, daß sie höchstens in der gleichen Größenordnung liegen.

Diesen bei Einzeluntersuchungen gefundenen kleinen Effekten stehen die sehr deutlichen Befunde zur Veränderung der Oberfläche an gebrauchten Quarz-Rohren gegenüber. Sie zeigen eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche, verbunden mit einer Änderung der Oberflächenstruktur. Solange die Experimente nicht an Proben mit bekannter Vorgeschichte wiederholt werden können, müssen noch viele weitere mögliche Effekte in Erwägung gezogen werden: Der Einfluß von weicher und harter Photonenstrahlung ist bisher unbekannt. Der Mechanismus des Gaseinbaus und der Freisetzung von Gasen an Quarz-Oberflächen ist noch nicht geklärt. Vor allem aber ist noch nicht geklärt, welchen Einfluß der zeitliche Ablauf der Pinch-Experimente hat, beispielsweise ob die hauptsächlichste Wandbelastung während der eigentlichen Entladung oder aber in der Zünd- oder Endphase auftritt.

Beteiligte Labors:

Die Untersuchungen zur Auger-Spektroskopie, zur Elektronen-induzierten Desorption, zur Sekundärionen-Massenspektroskopie und zum Nachweis von Reaktionsprodukten unter H_2^+ -Beschluß wurden an der eigenen SIMS/Auger-Apparatur im Projekt Plasma-Wand-Wechselwirkungen durchgeführt.

Die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop und die Röntgenmikroanalysen wurden im Inst. für Rasterelektronenmikroskopie Dr.Klinge/München durchgeführt.

Die Experimente zur Zerstäubung unter Ionenbeschluß wurden in Zusammenarbeit mit Dr.Roth und W.Ottenberger an der Hochstromionenquelle des IPP durchgeführt, denen für ihre tatkräftige Hilfe gedankt sei.

Für die Photoelektronenanalyse wurde freundlicherweise das Spektrometer des Phys.-Chem. Inst. der TU München/Arbeitsgruppe Dr.A.Bradshaw zur Verfügung gestellt. Für ihre große Hilfe sei Dr.Bradshaw und Dipl.Phys.U.Krause herzlich gedankt.

Einige Literaturangaben mit zusammenfassenden Arbeiten:

- zu AES: J.M.Morabito: Thin Solid Films 19, (1973) 21
C.C.Chang in: "Characterization of Solid Sur-
faces"(Plenum Press New York 1974)
E.G.Bauer in: "Topics in Applied Physics" Vol.4
(Springer Verlag 1975)
- zu EID: T.E.Madey, J.T.Yates jr.: J.Vac.Sci.Tech.8(1971)525
J.H.Leck, B.P.Stimpson: J.Vac.Sci.Tech.9(1972)293
D.Menzel in: "Topics in Applied Physics" Vol.4
(Springer Verlag 1975)
- zu SIMS: A.Benninghoven, Appl.Phys. 1(1973) 3
H.W.Werner, Jap.J.Appl.Phys.Suppl. 2, Pt 1, (1974)
- zu XPS: K.Siegbahn et al.: "ESCA:Atomic, Molecular and
Solid State Structure Studied by Means of
Electron Spectroscopy" (Nova Acta Regiae
Societatis Upsaliensis, Uppsala 1967)
- zu REM/RMA: L.Reimer, G.Pfefferkorn, "Rasterelektronen-
mikroskopie" (Springer Verlag 1973)
- zur Zerstäubung: G.Carter, J.Colligon: "Ion Bombardment of
Solids" (Heinemann Ltd, London 1968)
H.Bach: Z.Naturforschg.27a(1972)333
G.Haas: IPP-Report 9/12 (1973)

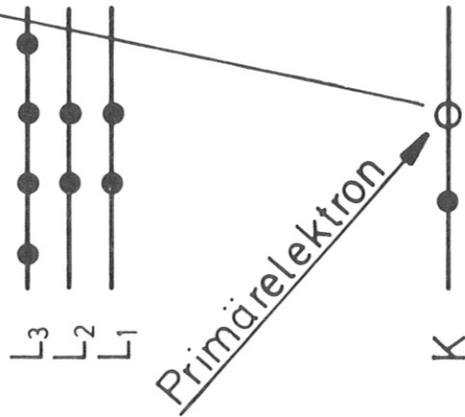
Fig. Captions:

- Fig. 1 a: Anregung (Elektronenstoßionisation oder Photoionisation) und Relaxation (Röntgen- bzw. Augeremission) eines freien Atoms im vereinfachten Energie-Niveauschema.
- Fig. 1 b: Beispiel für die Energieverteilung der von einer mit Elektronen beschossenen Oberfläche ausgehenden Elektronen. TS = Gesamtspektrum, zusammengesetzt aus CL + A. CL = Spektrum der Primärelektronen mit elast. und inelastischen Energieverlusten ("unechte" Sekundärelektronen). A = Spektrum der "echten" Sekundärelektronen, die im Target erzeugt wurden und deren Energie bezogen ist auf das Fermi-Niveau des Metalls.
- Fig. 2: Schemazeichnung von Aufbau und Funktionsweise der SIMS-AUGER-Apparatur für simultane Analyse von Sekundär-Ionen und -Elektronen.
- Fig. 3: SIMS: kinetische Primärionen erzeugen in der Oberfläche durch Stoß mit Targetatomen eine Stoßkaskade, in deren Verlauf Oberflächenatome in neutralem oder geladenem Zustand von der Oberfläche weggestoßen werden.
- Fig. 4: Detailzeichnung der Elektronenkanone für niederenergetische Elektronen und Justiereinrichtung. Eingesetzt zur Kompensation der Targetaufladung unter Ionenbeschuss bei Energien um 10 eV und darunter.
- Fig. 5: REM-Aufnahmen von gebrauchtem und ungebrauchtem Quarz. Mit Gold bedampft, streifender Elektroneneinfall, Vergrößerung 900 - und 9000 - fach.

- Fig. 6: REM-Aufnahmen von gebrauchtem Quarz: Oberfläche aufgeraut, schuppenartige Struktur. Mit Gold bedampft, streifender Einfall, Vergrößerung 950 - und 9500 - fach.
- Fig. 7: SIMS-Spektren von gebrauchtem und ungebrauchtem Quarz, positive Ionen.
- Fig. 8: SIMS-Spektren von gebrauchtem und ungebrauchtem Quarz, negative Ionen. Ansteigender Untergrund zurückzuführen auf die zur Aufladungskompensation verwendeten Elektronen. SiO_2^- , SiO_2H^- und SiO_3^- , SiO_3H^- fehlen beim gebrauchten Quarz.
- Fig. 9: Vergleich der XPS-Spektren von gebrauchtem und ungebrauchtem Quarz. Ungebrauchter Quarz zeigt wesentlich weniger C-Verunreinigung und stärkere Si- und O - Linien.
- Fig. 10: Effekte der "chemical shift" in XPS an Quarz. Gebrauchter Quarz zeigt einen Anteil von reduziertem Si, kenntlich durch höhere kinetische Energie der Elektronen aus $\text{Si}(2p_{1/3, 3/2})$ in SiO und reinem Si. Nebenpeak verschwindet bei Abtragung durch Ionenbeschuß.
- Fig. 11: Geometrie und Potentialverlauf beim Beschuß von Quarz mit Wasserstoff-Ionen.
- Fig. 12: Analyse von zerstäubten Teilchen durch Restgas-Analyse. Das effektive Saugvermögen setzt sich zusammen aus dem der Pumpe S_o und dem der Wände S_w . Letzteres kann auch bei kleinem Haftkoeffizienten der Gasteilchen an den Wänden sehr groß sein und den Druckanstieg ΔP stark verringern.

Anregung

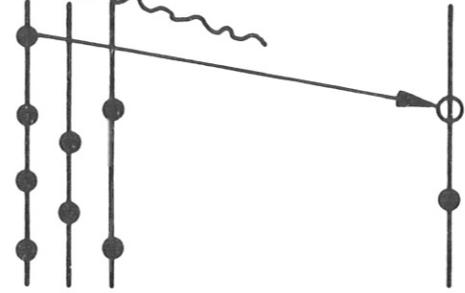
$$E_{\text{kin}} = E_{\text{P}} - E_{\text{B}}$$



Wirkungsquerschnitt: σ

Röntgenemission

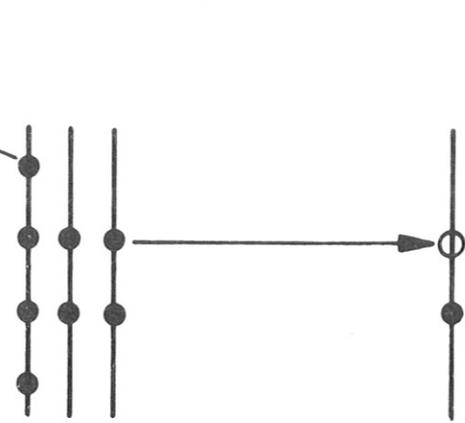
$$h\nu = E_{\text{K}} - E_{\text{L}_3}$$



Fluoreszenzausbeute: ω

Augeremission

$$E_{\text{kin}} = (E_{\text{K}} - E_{\text{L}_4}) - E_{\text{L}_3}$$



Auger - Ausbeute: $1 - \omega$

Fig. 1a

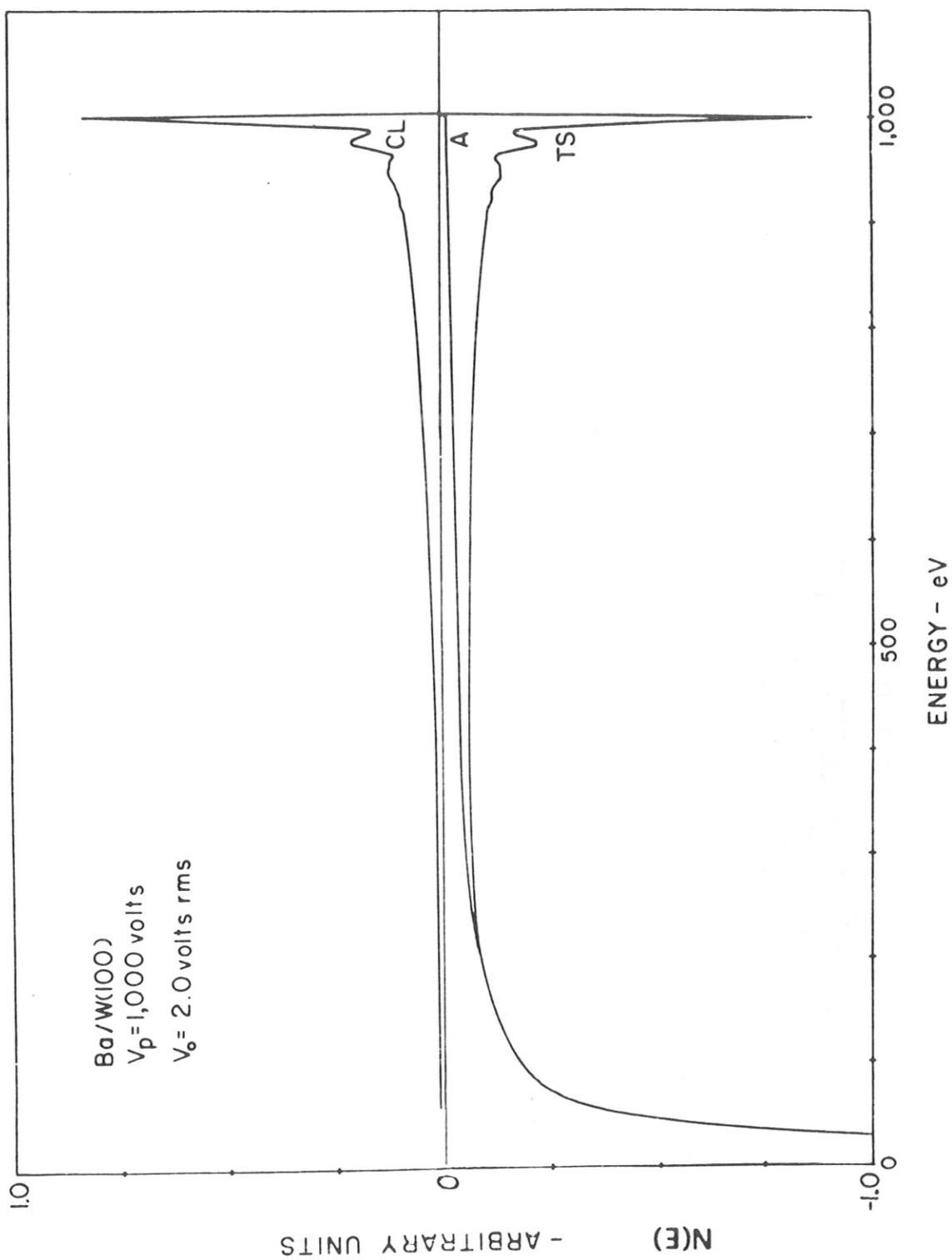


Fig. 1b

ION & ELECTRON ANALYZER SYSTEM

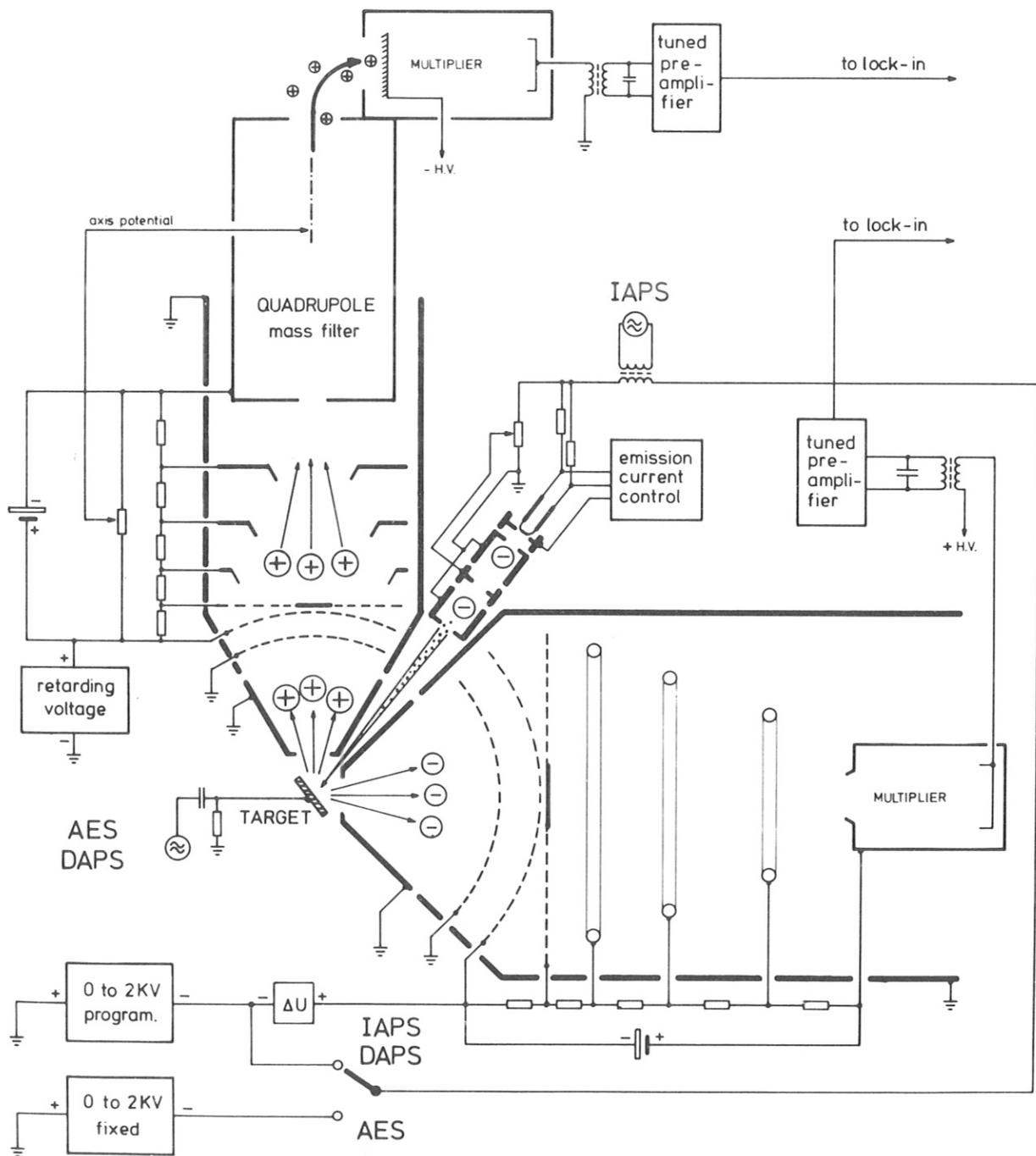
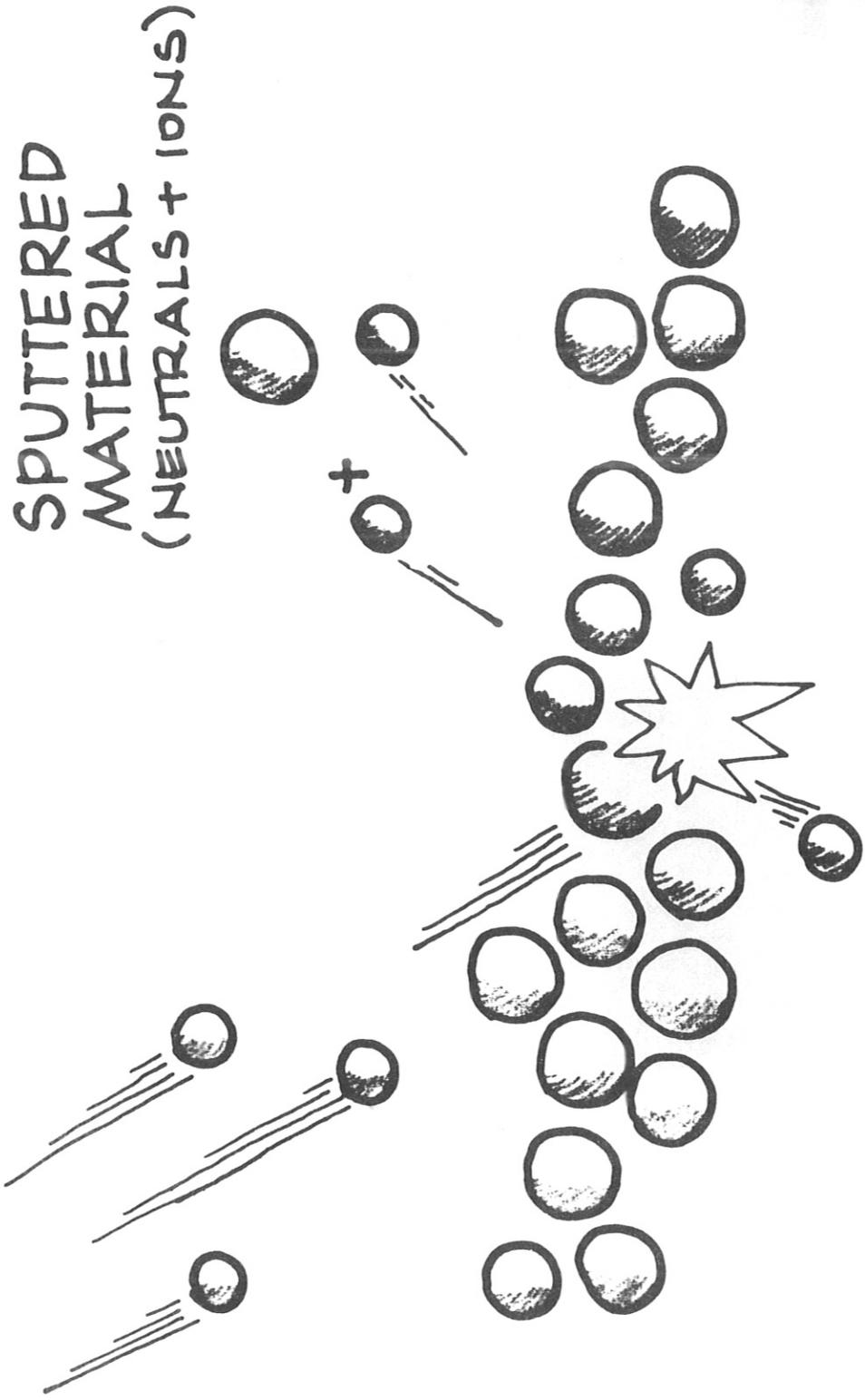


Fig.2

PRIMARY
Ar⁺ IONS (3keV)



SPUTTERED
MATERIAL
(NEUTRALS + IONS)

Fig.3

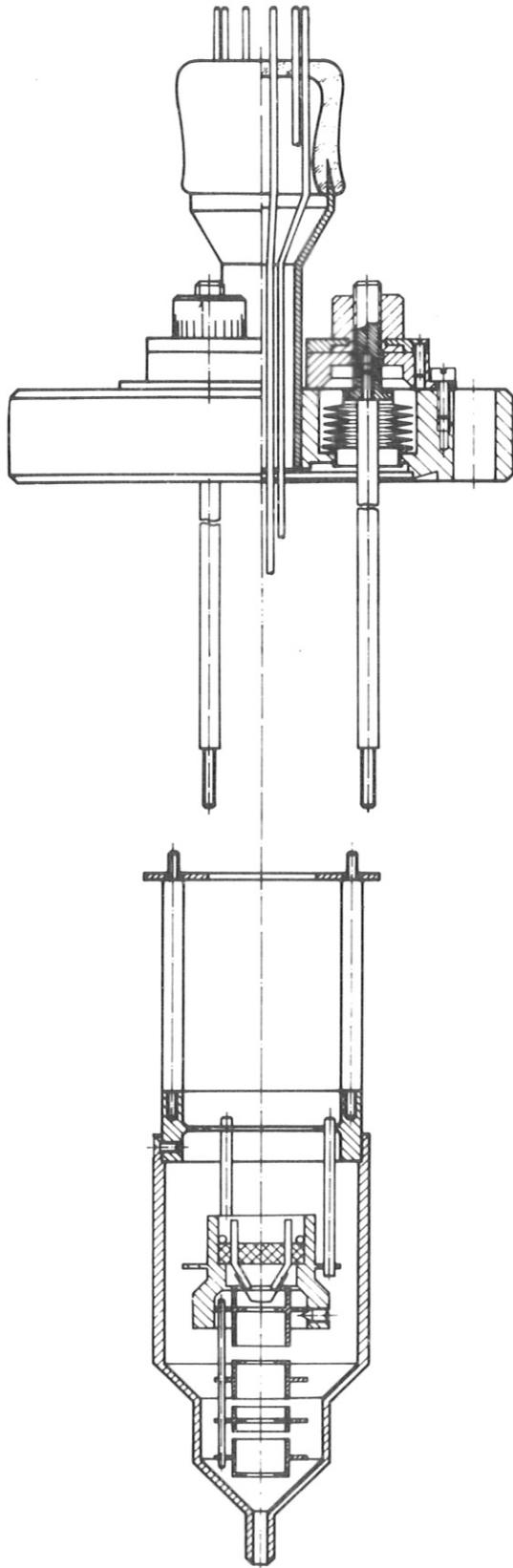
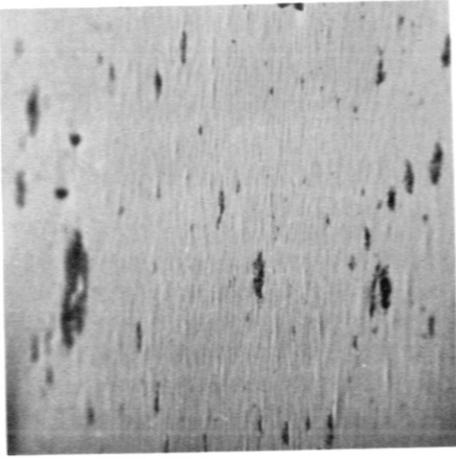


Fig.4

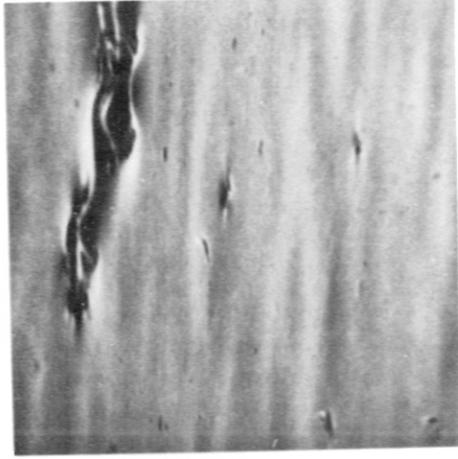
SEM, QUARZ

87°

ungebraucht



10μ

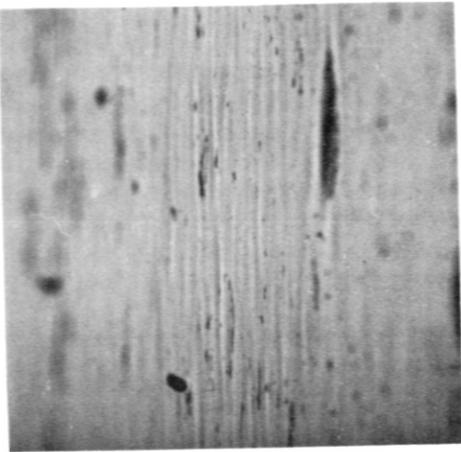


1μ

gebraucht

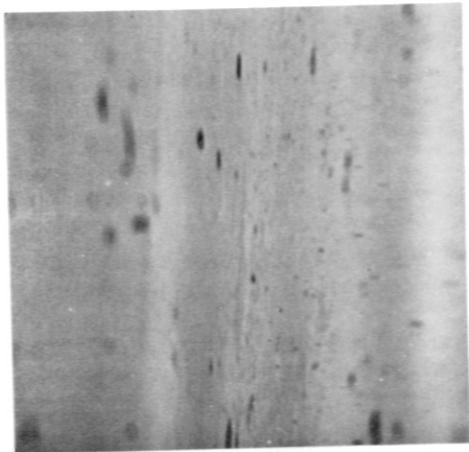
x 900

1=200 μ



10μ

x 9000



1μ

Fig.5

SEM, QUARZ, gebraucht



$\angle 87^\circ$

x 950

10 μ



x 9500

1 μ

Fig.6

SIMS; QUARZ; positive Ionen

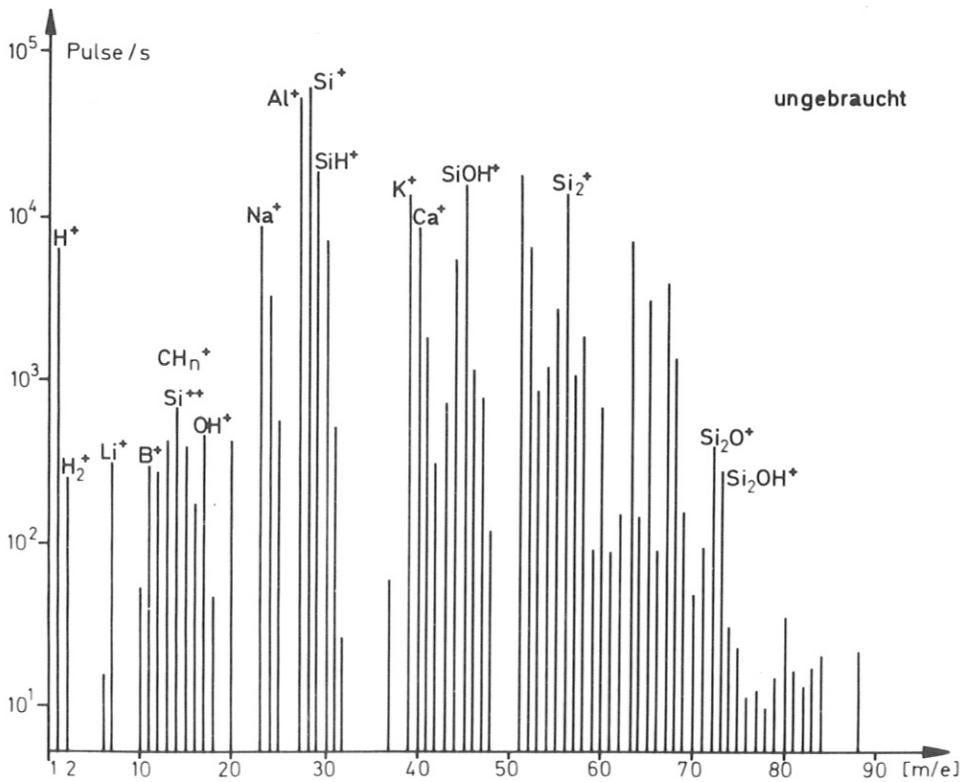
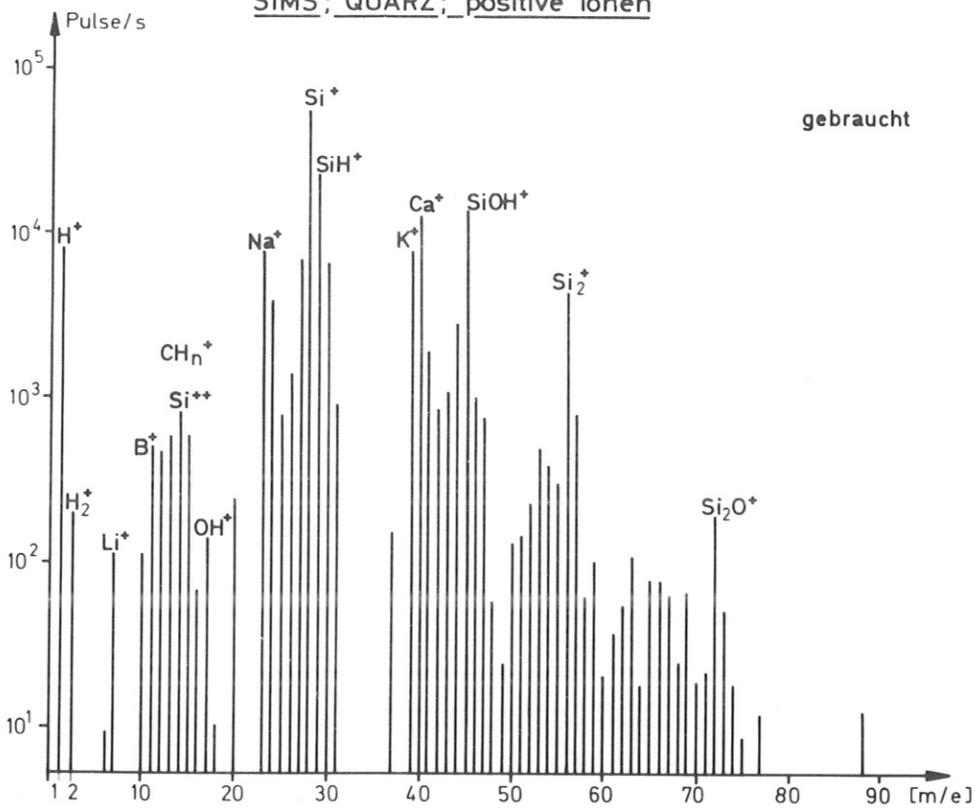


Fig. 7

SIMS; QUARZ; negative Ionen

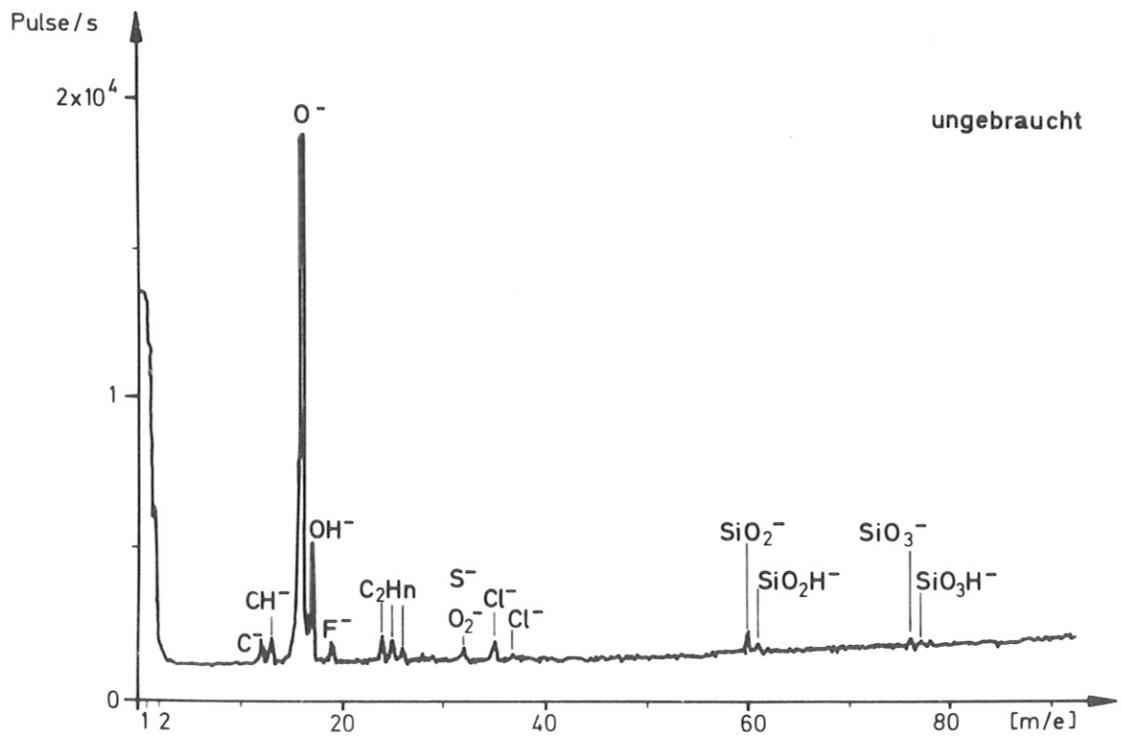
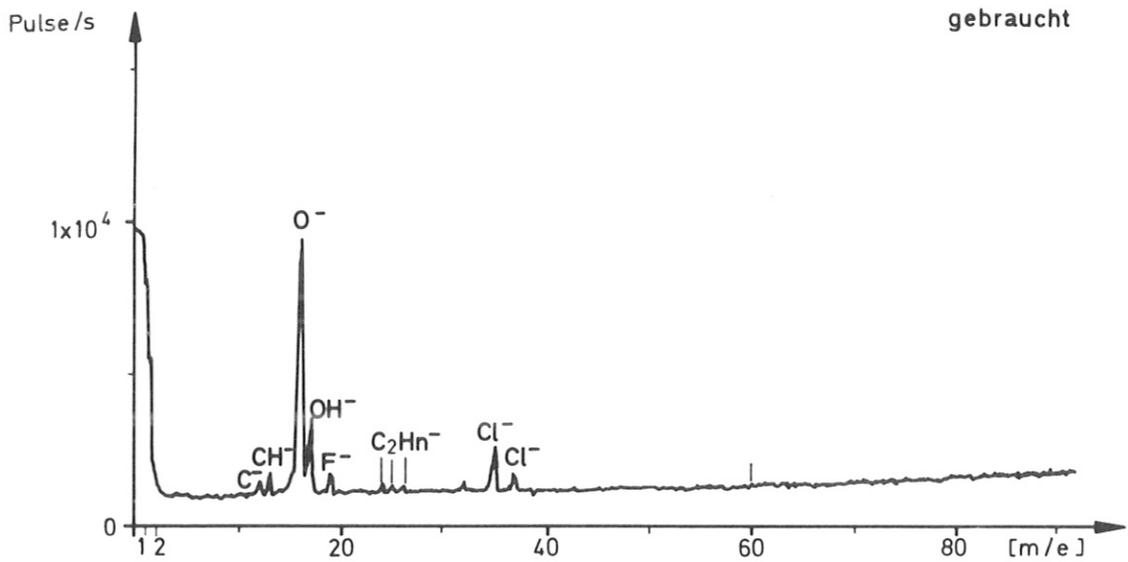


Fig.8

XPS; QUARZ, Übersicht

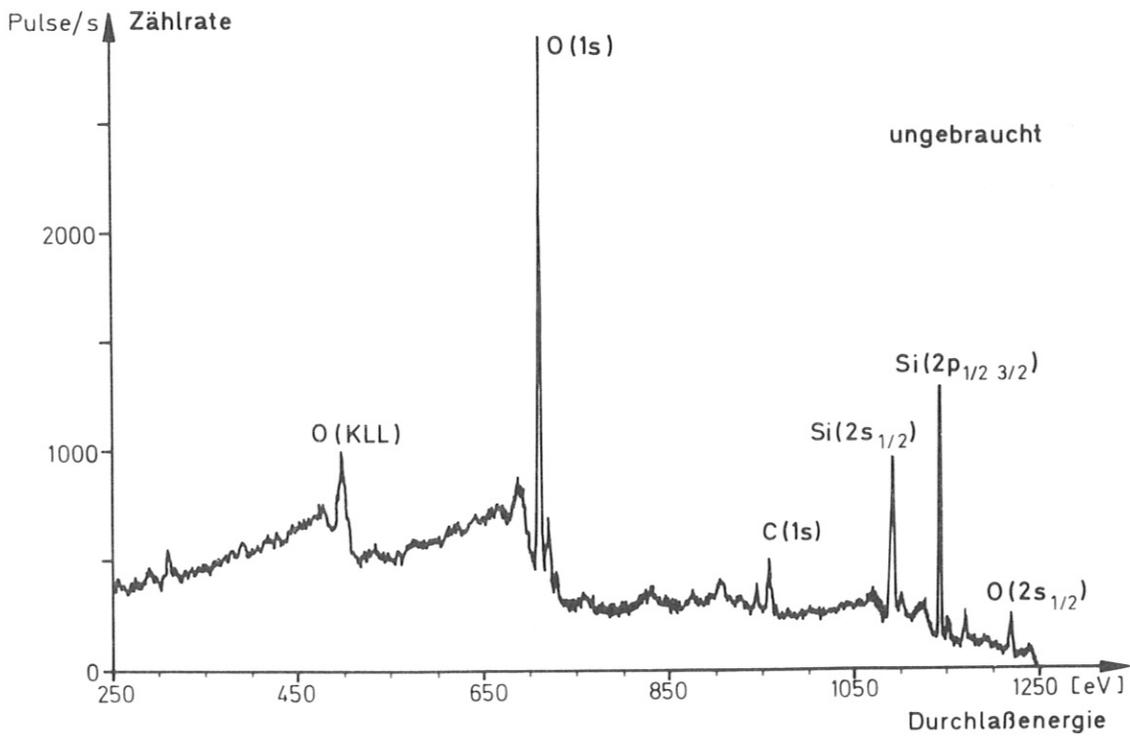
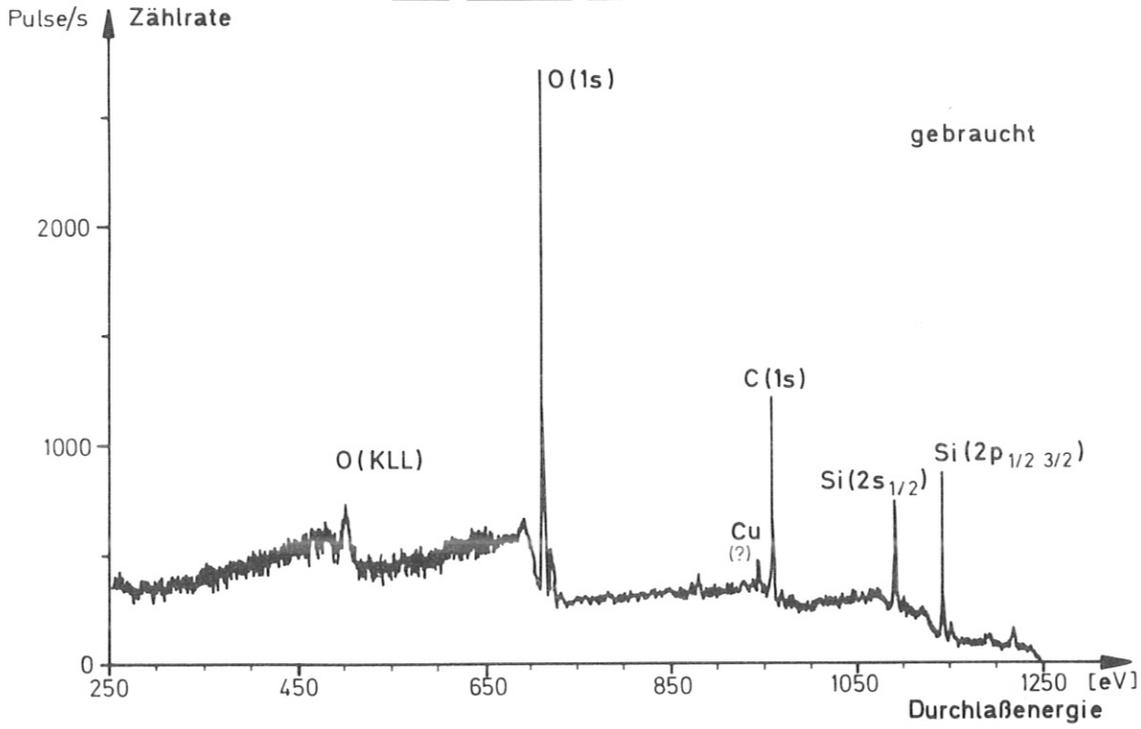


Fig.9

XPS; QUARZ, chemical shift an Si

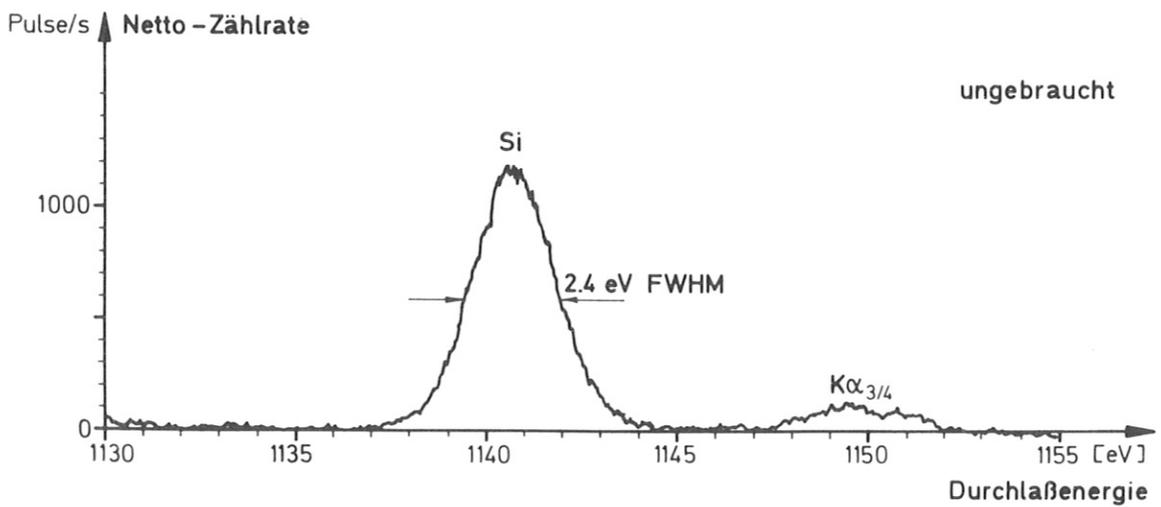
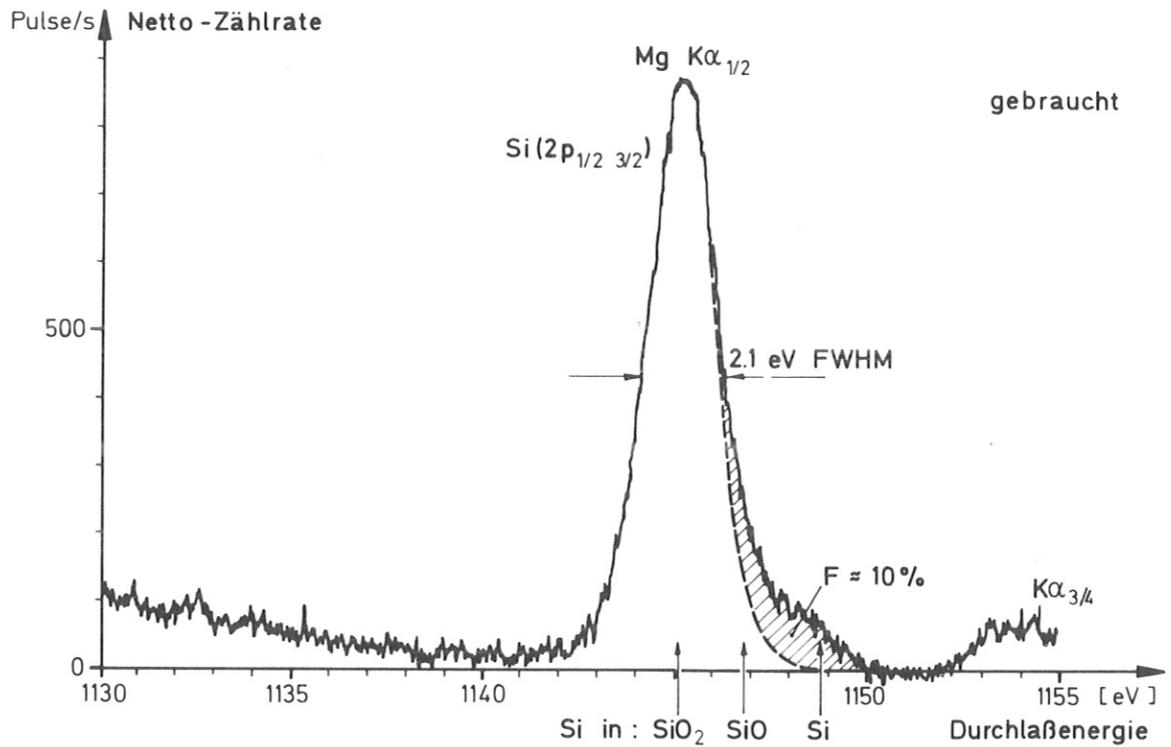
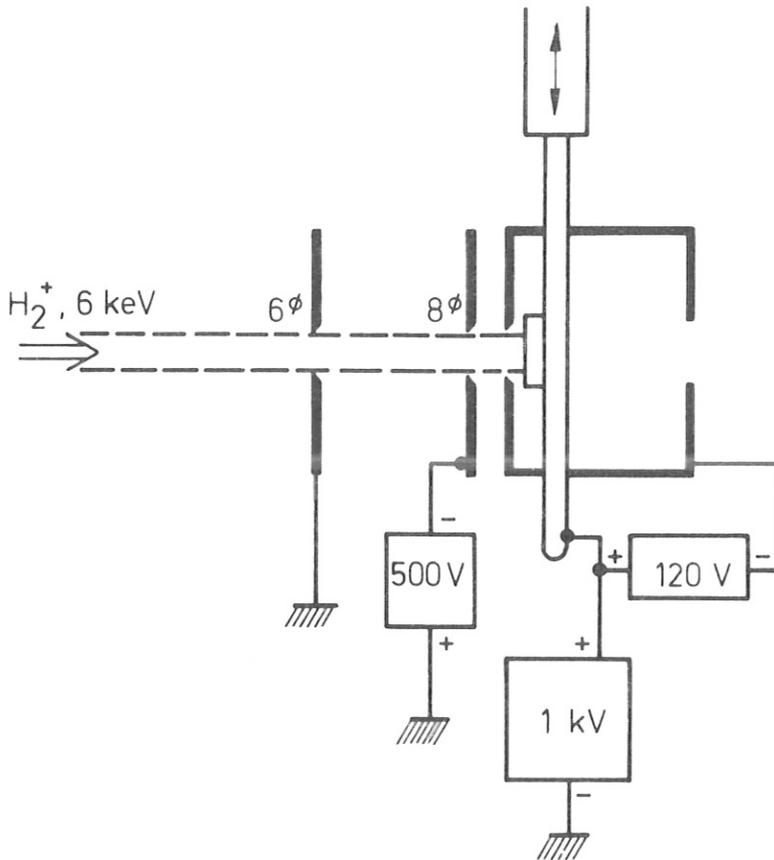


Fig.10

Beschuß - Geometrie



Potentialverlauf

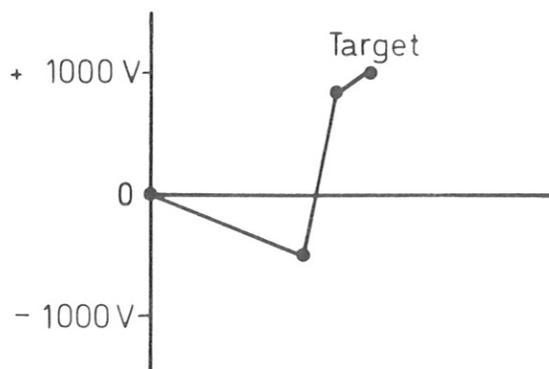


Fig. 11

Restgasanalyse unter Ionenbeschuß

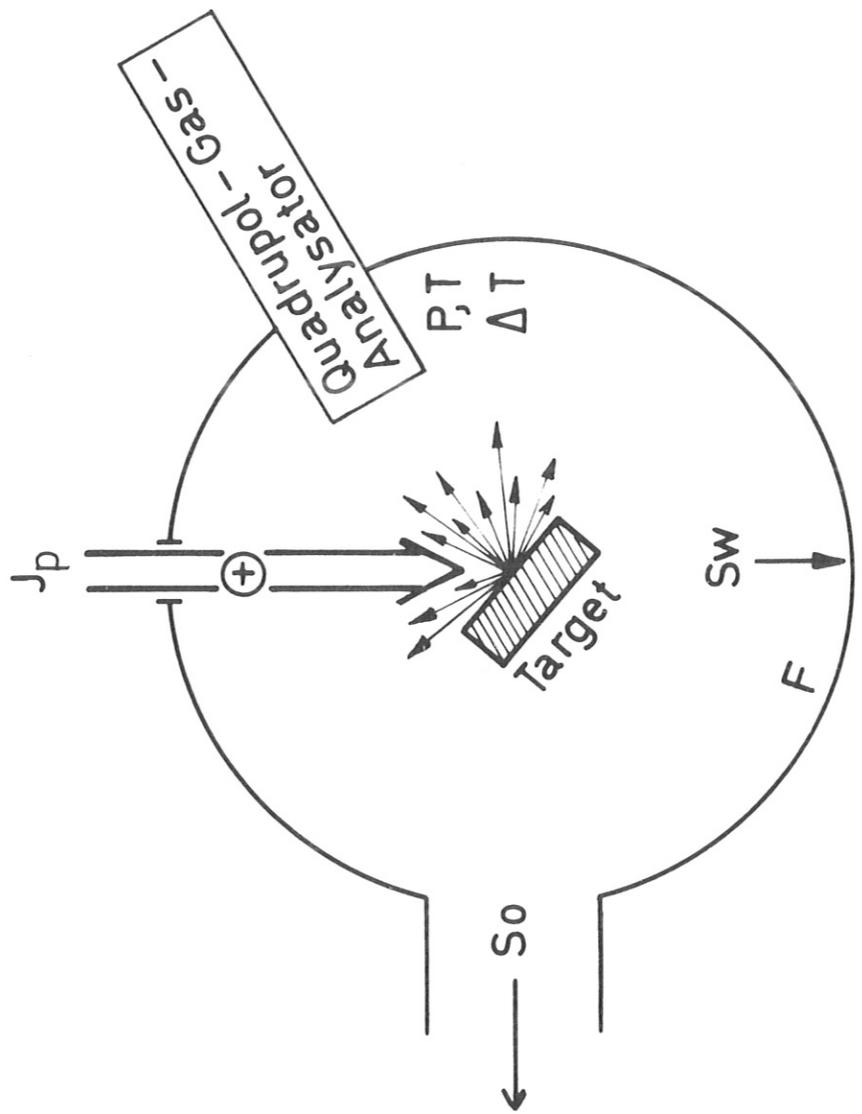


Fig.12