

Jens Luthin

**Untersuchungen zur chemischen
Wechselwirkung bei der Bildung von
Kohlenstoff-Mischsystemen**

Chemical Interactions During the Formation of
Carbon-based Mixed Materials

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
Boltzmannstraße 2, D-85748 Garching bei München

**Untersuchungen zur chemischen
Wechselwirkung bei der Bildung von
Kohlenstoff-Mischsystemen**

Chemical Interactions During the Formation
of Carbon-based Mixed Materials

Jens Luthin

Dieser IPP-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt. Die Arbeit entstand im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem IPP und EURATOM auf dem Gebiet der Plasmaphysik. Alle Rechte vorbehalten.

This IPP-Report has been printed as author's manuscript elaborated under the collaboration between the IPP and EURATOM on the field of plasma physics. All rights reserved.

Juni 2001

Zusammenfassung

Exemplarisch für die Klassen der kovalenten und metallischen Carbide wurde mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie die chemische Wechselwirkung von Kohlenstoffschichten einiger Nanometer Dicke auf Si, Ti und W untersucht. Die dazu auf Substraten der jeweiligen Elemente bei Raumtemperatur durch Elektronenstrahlverdampfen von Graphit präparierten Schichten zeigen in der XPS-Analyse zwei Bindungszustände, von denen einer als graphitartiger Kohlenstoff mit einer sp^2 -Hybridisierung identifiziert werden kann und der zweite Bindungszustand Kohlenstoffatome in einer weniger geordneten Umgebung wiedergibt. Zufuhr von thermischer Energie durch Heizen der Kohlenstoffschichten auf einem chemisch nicht reaktiven Goldsubstrat führt zum Übergang des ungeordneten Kohlenstoffs in die graphitartige Struktur, wobei bis zu 1170 K keine Diffusion der Kohlenstoffatome in das Goldsubstrat stattfindet. Der Beschuß der Kohlenstoffschicht mit Ar^+ -Ionen führt zur Vergrößerung des Anteils an ungeordnetem Kohlenstoff. Auch auf den reaktiven Elementen Si, Ti und W sind diese Effekte neben der chemischen Wechselwirkung des Kohlenstoffs mit dem Substrat sichtbar. Die Deponierung von Kohlenstoff auf Si, Ti und W verursacht die Bildung einer Carbidschicht an der Grenzfläche von Kohlenstoff und dem Substrat. Auf Si beobachtet man beim Heizen des aufgebrachten Kohlenstoffs oberhalb von 870 K die Reaktion zu stöchiometrischem SiC. Die gebildete Carbidschicht bleibt aufgrund der direkten kovalenten Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und Siliciumatomen auch bei höheren Temperaturen stabil. Das temperaturabhängige Verhalten von Kohlenstoffschichten auf den metallische Carbide bildenden Elementen Ti und W unterscheidet sich davon deutlich. Wesentlicher Reaktionsschritt ist hier der Transport der Kohlenstoffatome in die oktaedrischen Lücken des Metallgitters. Daher kann man den Carbidbildungsprozeß bei den metallischen Carbiden als reaktive Diffusion bezeichnen. Beim Ti führt dies, beginnend bei 570 K, zur Bildung von Subcarbiden und TiC, welches jedoch stets Kohlenstoffleerstellen aufweist. Als Folge der größeren Beweglichkeit der Kohlenstoffatome zwischen äquivalenten Gitterplätzen kommt es oberhalb 870 K zur gleichmäßigen Verteilung des Kohlenstoffs im Ti-Substrat. Wolfram zeigt eine schrittweise Carbidisierung über W_2C zu WC. Bei beiden Carbidisierungsschritten ändert sich die Anordnung der Wolfram- atome. Aus einer detaillierten Untersuchung der Reaktion eines elementar gebundenen Kohlenstoffatoms zu einem Kohlenstoffatom in einer W_2C Umgebung resultiert eine Aktivierungsenergie für diesen Prozeß von $0,8 \pm 0,1$ eV auf einem polykristalli-

nem Substrat und $1,1 \pm 0,2$ eV auf einem W(111)-Einkristall. Sauerstoff in adsorbierter und chemisch an Wolfram gebundener Form beeinflusst den Carbidbildungsprozeß von Kohlenstoff auf Wolfram, abhängig von der vorhandenen Menge des Sauerstoffs und der Oxidationsstufe des Wolframs. Es kommt zur Verbindungsbildung und Desorption des Kohlenstoffs mit Sauerstoff sowie zur Bildung von Diffusionsbarrieren, die Ursache für die Verschiebung der WC-Reaktion zu höheren Temperaturen sind. Neben der Carbidbildung durch Zufuhr von thermischer Energie führt auch der Ionenbeschuß von Kohlenstoffschichten auf Ti und W mit 1,0 keV und 4,0 keV Ar⁺-Ionen, durch das Mischen der Grenzschicht, zur Bildung von Carbiden. Dabei kommt es beim Ti, offenbar durch Freiwerden der Bindungsenthalpie, zur Bildung einer geordneten Struktur, wie man sie auch beim thermisch erzeugten TiC findet. Das entstehende Wolframcarbidgezeigt keine wohlgeordneten Phasen, es stellt sich lediglich eine Mischung von C- und W-Atomen ein. Grundsätzlich bleibt festzuhalten, daß ein Kohlenstoffatom in einer Matrix aus Atomen von Si, Ti oder W in der XPS-Analyse ein carbidisches Kohlenstoffatom darstellt.

*Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Dezember 2000 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

June 2001

Abstract

Representative for the classes of the covalent and metallic carbides, the chemical interaction of a few nm thick carbon films on Si, Ti and W is investigated using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The carbon films on the different substrates are prepared by electron beam evaporation of graphite. The XPS analysis reveals two binding states of elementary carbon, one is identified as graphite-like carbon with a sp^2 hybridization and the second state corresponds to carbon atoms in a disordered environment. Supply of thermal energy by heating carbon films on a chemically non-reactive gold substrate leads to a conversion of the disordered carbon into the graphite-like structure. Up to 1170 K no diffusion of the carbon atoms into the gold substrate is visible. Ar^+ noble gas bombardment of the heated carbon films results in an increased amount of disordered carbon. The investigation of these effects was necessary to distinguish structural changes in the elementary carbon from chemical interactions. Also on the reactive substrates of Si, Ti and W the conversion of the elementary carbon is visible besides the observed chemical reactions. The deposition of carbon on Si, Ti and W results in the formation of one monolayer carbide at the interface between the carbon film and the substrate. Heating a carbon film on a silicon substrate to 870 K leads to the formation of stoichiometric SiC. Direct covalent bonds are formed between the silicon and the carbon atoms which result in a very stable compound up to high temperatures. The temperature dependent behavior of carbon on the elements which form metallic carbides is different. The reaction is mainly dominated by the transport of carbon into interstitial lattice sites of the metal matrix. Such a process is called reactive diffusion. For carbon on Ti carbide formation sets in at 570 K. Subcarbides and TiC are formed. Because of the high mobility of the carbon atoms between the equivalent lattice sites above 870 K the carbon is diluted in the Ti substrate. Carbon on tungsten shows a stepwise carbide formation via W_2C to WC. In both cases the arrangement of the metal atoms in the lattice change. A detailed investigation of the reaction of an elementary carbon atom to a carbon atom in a W_2C configuration results in activation energies of 0.8 ± 0.1 eV on a polycrystalline substrate and 1.1 ± 0.2 eV on a W(111) single crystal for this process. Adsorbed and chemically bound oxygen influences the carbide formation, depending on the amount of oxygen and on the oxidation state of tungsten. Besides the thermally induced carbide formation, 1.0 keV and 4.0 keV Ar^+ noble gas bombardment of the carbon layers on Ti and W also leads to carbide formation due to the mixing of the

interfacial region. The formed TiC exhibits equally sharp XPS signals as for thermally produced TiC. The reason is obviously the large enthalpy of formation of TiC (as compared to W carbides) which results in a well structured environment for the carbon atom originating the photoelectron. For the tungsten carbide only a disordered structure is formed indicated by a broad distribution in the XPS carbide signal. It can be stated as a general result that a carbon atom in a matrix of Si, Ti or W atoms represents a carbidic C atom within the XPS analysis.

* This report is identical to a PhD thesis of the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in December 2000.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Methoden der Plasma-Wand-Wechselwirkung	2
1.2	Untersuchung von Wandmaterialien	3
1.3	Aufgabenstellung und Durchführung der Untersuchungen	5
2	Experimentelle und theoretische Grundlagen	8
2.1	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	8
2.2	Interpretation von XPS-Spektren	10
2.2.1	Bindungsenergieverschiebung	12
2.2.2	Quantifizierung von XPS-Messungen	13
2.2.3	Anpassen der XPS-Spektren	15
2.3	Grundlagen der Ionenstrahlzerstäubung	16
3	Analysesystem und Präparationskammer	20
3.1	XPS-Analysekammer	20
3.2	Präparationskammer	22
4	Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoffschichten	24
4.1	Eigenschaften und Struktur von Kohlenstoff	26
4.2	Präparation von Kohlenstoffschichten auf Gold	28
4.3	Temperaturabhängiges Verhalten der Kohlenstoffschichten	30
4.4	Einfluß des Ionenbeschusses auf Kohlenstoffschichten und Graphit	32
4.5	Struktur der präparierten Kohlenstoffschichten	34
5	Überblick zur Carbidbildung	36
5.1	Die verschiedenen Klassen von Carbiden und ihre Eigenschaften	36
5.2	Präparation dünner Kohlenstoffschichten auf verschiedenen Substraten	38
5.3	Vergleich des Carbidisierungsverhaltens verschiedener Elemente	39
5.3.1	Kohlenstoff auf Silicium	40
5.3.2	Kohlenstoff auf Titan	41
5.3.3	Kohlenstoff auf Wolfram	43
5.4	Diskussion der Carbidbildung von Silicium, Titan und Wolfram	47
6	Carbidbildung von Kohlenstoff auf Wolfram	50
6.1	Reaktionskinetik bei der Carbidbildung	51
6.2	Reaktion von Kohlenstoff zu W_2C	55
6.3	Carbidbildung auf einem $W(111)$ -Einkristall	60

6.4	Diskussion der Reaktionsmechanismen im System C/W	62
7	Einfluß von Sauerstoff auf die Carbiddbildung von Wolfram	68
7.1	Wechselwirkung von Sauerstoff mit reinen Wolframoberflächen	68
7.2	Einfluß von Sauerstoff bei der Probenpräparation	71
7.3	Reaktionen von Kohlenstoffschichten auf Wolframoxid	74
7.3.1	System C/WO _{2+x}	74
7.3.2	System C/WO ₂	76
7.4	Diskussion des Sauerstoffeinflusses auf die Carbiddbildung	78
8	Ionenstrahlinduzierte Carbiddbildung	80
8.1	Ar ⁺ Ionenbeschuß von Kohlenstoff auf Titan	81
8.2	Ar ⁺ Ionenbeschuß von Kohlenstoff auf Wolfram	87
8.3	Diskussion der ionenstrahlinduzierten Carbiddbildung	90
9	Gesamtdiskussion und Abschlußbetrachtung	93
9.1	Bindungszustände in den deponierten Kohlenstoffschichten	93
9.2	Charakterisierung der Carbiddbildung mit XPS	94
9.3	Thermische Reaktionen von Kohlenstoff auf Wolfram	95
9.4	Carbiddbildung und Kohlenstofftransport	98
9.5	Konsequenzen für die PWW	99
	Zusammenfassung	101
	Literaturverzeichnis	103

1 Einleitung

In dieser Arbeit werden die chemischen Wechselwirkungen bei der Bildung von Kohlenstoff-Mischsystemen studiert. Das geschieht im Rahmen von Untersuchungen zur Plasma-Wand-Wechselwirkung (PWW) [*Post und Behrisch (1986)*; *Parker et al. (1997)*] in Fusionsexperimenten, die der Erforschung der Kernfusion zur Erzeugung von Energie dienen. Zum Zünden des Fusionsfeuers müssen Deuterium- und Tritiumkerne zu Helium verschmelzen. Das erreicht man in einem in Magnetfeldern eingeschlossenen Plasma. Für die Zündung sind vor allem drei Eigenschaften des Plasmas von Bedeutung: die Temperatur, die Plasmadichte und die Energieeinschlußzeit, deren Produkt auch als Fusionsprodukt bezeichnet wird. Dieses Fusionsprodukt muß einen Minimalwert überschreiten, damit das Plasma ohne äußere Energiezufuhr weiterbrennt [*Schumacher (1993)*; *Rebhan (1992)*; *Pinkau und Schumacher (1982)*]. Für den Aufbau von Plasma-Fusionsexperimenten, die grundlegende Erkenntnisse zum Erreichen der Zündbedingungen liefern sollen, stellt die Frage nach den am besten geeigneten Materialien für die Gefäßwand ein zentrales Problem dar. Dieses ist Gegenstand der Untersuchungen zur Plasma-Wand-Wechselwirkung. Während des Betriebs der Experimente können die inneren Oberflächen durch den Beschuß mit Plasmateilchen [*Roth (1990)*; *Behrisch (1981)*], die Aufheizung der Materialien [*Schneider et al. (1992)*; *Behrisch und Venus (1993)*] und Neutronenstrahlung [*Behrisch et al. (1998)*] stark belastet werden. Außerdem führt aus dem Plasma stammendes Tritium zu einer erheblichen radiologischen Relevanz, wenn es in den Gefäßwänden zurückgehalten wird [*Möller und Roth (1986)*; *Mayer et al. (1998)*; *Gulden und Raeder (1990)*]. Auch der Sauerstoff als größte Plasmaverunreinigung spielt bei der Plasma-Wand-Wechselwirkung eine wichtige Rolle. Er verursacht durch seine hohe chemische Reaktivität die Bildung von Oberflächenverbindungen und führt damit zu Veränderungen der Eigenschaften des Wandmaterials [*Linsmeier und Wanner (2000)*]. Durch den Teilchenbeschuß von Oberflächen entstehen Erosionsvorgänge, die zur Verunreinigung und damit unerwünschten Abkühlung des Plasmas führen. Bei der Erosion muß man zwischen der chemischen Erosion [*Roth (1999)*], die zur Oberflächenumwandlung unter Bildung von desorbierenden Teilchen führt, und der physikalischen Zerstäubung, welche durch den Impulsübertrag zwischen Projektil und Oberflächenatom hervorgerufen wird [*Behrisch (1981)*], unterscheiden. An der Gefäßwand kommt es neben der Erosion zur Deponierung beziehungsweise Redeponierung von Material, sowie zur Kodeposition mit Wasserstoff [*Mayer et al. (1996)*]. Das führt zum Aufbau von Mischschichten verschiedener Elemente und kann unter geeigneten Bedingungen die Bildung von Mischmaterialien hervorrufen. Dabei können sogar katalytisch aktive Substanzen entstehen [*Chen et al. (1998)*]. Bei allen auftretenden Reaktionen stellt die

Diffusion der verschiedenen Elemente im Wandmaterial einen zentralen Vorgang dar. Die oben erwähnte Neutronenstrahlung führt, neben induzierter Aktivierung aufgrund von Kernreaktionen, zu strukturellen Veränderungen, die eine Versprödung bewirken. Bei der Auswahl geeigneter Wandmaterialien für zukünftige Fusionsexperimente müssen alle erwähnten Prozesse berücksichtigt werden. Zunächst steht das Erreichen gewünschter Plasmaentladungszenarien im Vordergrund. Das heißt, die Wandmaterialien werden so gewählt, daß durch sie verursachte Plasmaverunreinigungen einen möglichst geringen Einfluß zeigen. Allgemein kann man sagen, Elemente mit niedriger Kernladungszahl Z sind in höherem Maße als Plasmaverunreinigung tragbar als solche mit hohem Z . Mit der steigenden Anzahl der Elektronen wird der Energieverlust durch Strahlung größer. Die maximal tolerierbaren Verunreinigungskonzentrationen unterliegen in der Literatur allerdings kontroversen Betrachtungen [Samm *et al.* (1997); Cecchi (1980)]. Niedrig- Z -Materialien werden leichter abgetragen und führen zu höheren Verunreinigungskonzentrationen im Plasma. Eng verbunden mit dieser Fragestellung spielt die Lebensdauer der Wandmaterialien auch im Hinblick auf eine spätere Nutzung in einem Reaktor eine wichtige Rolle. Einen weiteren Schwerpunkt bei der Auswahl stellt die Problematik der zu erwartenden radioaktiven Belastung dar.

1.1 Methoden der Plasma-Wand-Wechselwirkung

Um auf dem Arbeitsgebiet der Plasma-Wand-Wechselwirkung zu Erkenntnissen zu gelangen, beschreitet man unterschiedliche Wege. Man bringt Sonden verschiedener Materialien an verschiedenen Positionen in Fusionsexperimenten, wie zum Beispiel dem axialsymmetrischen Divertorexperiment ASDEX Upgrade, an. Nach Abschluß einer Entladungsperiode folgt, in Korrelation mit den durch die Plasmadiagnostik gewonnenen Informationen, die Untersuchung der Auswirkungen der Plasmaentladungen auf die verschiedenen Sonden. Dazu werden im wesentlichen Ionenstrahlanalysen wie Rutherford Rückstreuung (RBS) [Chu *et al.* (1978)], Nachweis elastisch gestreuter Rückstoßatome (ERDA) und Kernreaktionsanalyse (NRA) [Schatz und Weidinger (1992)], sowie teilcheninduzierte Röntgenemission (PIXE) [Knöchel (1990)] verwendet. Damit kann man die Zusammensetzung und Tiefenverteilung der exponierten Sonden analysieren. Um von einer rein phänomenologischen Beschreibung der Vorgänge an der Gefäßwand zu einer Vorhersage der auftretenden Mechanismen in künftigen Experimenten zu kommen, sind Untersuchungen der grundlegenden Wechselwirkungen erforderlich. Dabei müssen zunächst die Problemstellungen auf wenige Parameter reduziert und die auftretenden Reaktionen im Detail studiert werden. So kann beispielsweise das Verhalten von Elementen und Verbindungen bezüglich des Beschusses mit verschiedenen Ionen in einer Hochstromionenquelle gemessen werden, um über die Bestimmung von Gewichtsände-

rungen der untersuchten Proben und die Analyse des Restgases Informationen über die Zerstäubung zu gewinnen [Eckstein et al. (1993)]. In Ultrahochvakuumapparaturen mit Analysemethoden zum Studium der Oberflächenphysik erforscht man den Einfluß einzelner Parameter auf einen Reaktionsmechanismus [Henzler und Göpel (1991); MacDonald et al. (1996); Grasserbauer et al. (1986)].

1.2 Untersuchung von Wandmaterialien

In der Abbildung 1 sieht man eine Designstudie für das geplante Großexperiment zur Demonstration der Erreichbarkeit der Zündbedingungen bei der Kernfusion, dem „International Thermonuclear Experimental Reactor“ (ITER) [Parker (2000); Shimomura et al. (1999); Aymar (1997)]. Das gezeigte Bild enthält Angaben über die für die Gefäßwand vorgesehenen Elemente. Es sind Kohlenstoff, Beryllium und Wolfram [Ibbott et al. (1998)], deren Auswahl nicht zuletzt Ergebnis bisheriger Untersuchungen der Plasma-Wand-Wechselwirkung ist. Die Wände der Hauptkammer des Plasmagefäßes so-

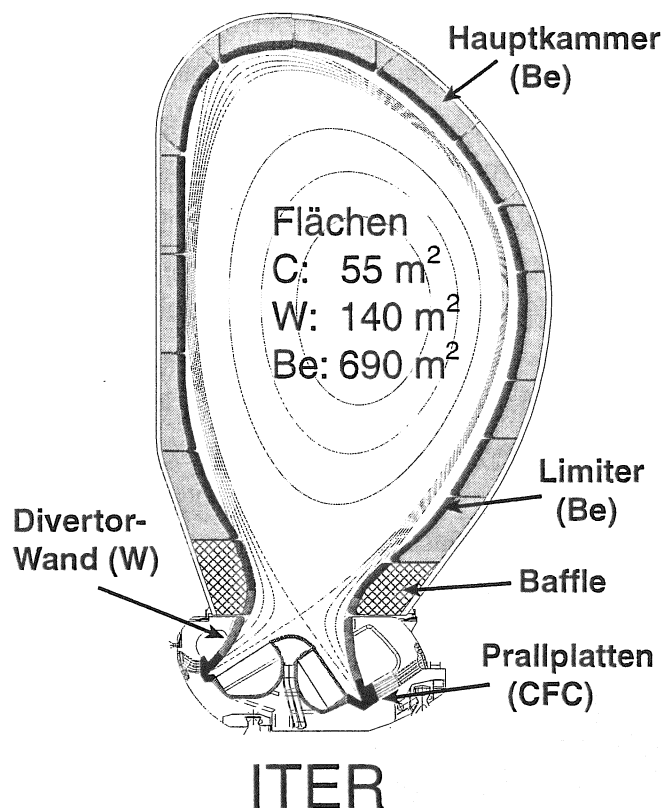


Abbildung 1: Designstudie zum Aufbau der Gefäßwand des International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER). Man erkennt die Bereiche, in denen Kohlenstoff, Beryllium und Wolfram als Erste-Wand-Materialien vorgesehen sind.

wie die Limiter werden aus Beryllium gefertigt. Im „Joint European Torus“ (JET) wurde bereits sehr erfolgreich mit Beryllium als Niedrig-Z-Wandmaterial gearbeitet. Dabei konnten die Verunreinigungskonzentrationen des Plasmas gering gehalten werden und es zeigten sich gute Plasmaeigenschaften [Satori et al. (1990); Bertolini (1995)]. Im Bereich

der Prallplatten des Divertors wird nach wie vor faserverstärkter Kohlenstoff (CFC) vorgesehen. Er stellt hier aufgrund der extremen thermischen Belastbarkeit das geeignete Material dar. Für die Wände des Divertors von ITER kommt Wolfram in Betracht, welches den höchsten Schmelzpunkt aller Metalle besitzt, keine Hydride bildet und eine hohe Schwellenenergie und niedrige Ausbeute bei der Zerstäubung durch Deuterium und Tritium aufweist [Davis et al. (1998)]. Lediglich hochenergetische Kohlenstoffatome zerstäuben Wolfram signifikant [Eckstein et al. (1993)]. Die Verwendung Wolfram beschichteter Graphitkacheln für die Wände des Divertors von ASDEX Upgrade zeigt die Brauchbarkeit von Wolfram in diesem Bereich [Maier et al. (1998); Krieger et al. (1999, 2001)]. In der Abbildung 1 sind die zu erwartenden Flächen der jeweiligen Elemente angegeben. Das liefert einen Hinweis auf die durch Erosionsvorgänge zu erwartenden Beiträge für die Verunreinigung des Plasmas und die zu erwartenden Mechanismen der Erosion, Re- und Kodeponierung. Bei den Prozessen der Plasma-Wand-Wechselwirkung muß man die Gefäßwandkonditionierung durch Borieren und Silicieren, die bei derzeitigen betriebenen Großexperimenten wie ASDEX Upgrade oder TEXTOR durchgeführt wird [Rohde et al. (1999); Winter et al. (1993)], zusätzlich in Betracht ziehen. Trotz der bereits zahlreichen Arbeiten über die Eigenschaften dieser Materialien verbleiben noch eine große Zahl offener Fragen. Vor allem sind die fundamentalen Wechselwirkungen bei den chemischen Reaktionen dieser Elemente untereinander bislang nur unzureichend untersucht. Wird während des Experimentbetriebs beispielsweise Kohlenstoff erodiert und auf Beryllium oder Wolfram deponiert, kann es zur Bildung von Kohlenstoffmischphasen (Carbiden) kommen. Für die Bildung chemischer Verbindungen im System Kohlenstoff/Beryllium haben Ashida und Watanabe (1997) erste Messungen gezeigt und Goldstraß (2000) hat eine detaillierte Untersuchung bezüglich der temperaturabhängigen Reaktionen durchgeführt. Daraus wird der Bildungsmechanismus von Berylliumcarbid verständlich. In dieser Arbeit werden nun die chemischen Wechselwirkungen der Systeme Kohlenstoff/Silizium, Kohlenstoff/Titan und Kohlenstoff/Wolfram gemessen und miteinander verglichen. Dazu dienen dünne Kohlenstoffschichten auf den jeweiligen Substraten, deren Reaktionsverhalten an der Grenzfläche zum Substrat studiert wird. Da auch Titan schon in Fusionsexperimenten eingesetzt beziehungsweise TiC als Wandmaterial betrachtet wurde [Bolt (1993); Grigul et al. (1992)], besitzen alle drei hier diskutierten Systeme eine direkte Relevanz für die Plasma-Wand-Wechselwirkung. Sie sind gleichzeitig Modellsubstanzen für die grundlegende Untersuchung der Carbidbildungsmechanismen. Über die Verwendung in der Fusionsforschung hinaus, wo in der Regel zunächst die jeweiligen Elemente Silicium, Titan und Wolfram verwendet werden, finden diese zudem in Form ihrer Carbide Anwendungen in verschiedenen technologischen Bereichen. So benutzt man Siliciumcarbid (SiC) als Halbleitermaterial aufgrund

seiner Eigenschaften bei hohen Temperaturen in der Hochleistungs- und Hochfrequenzelektronik [Johnson (1965); Shenai et al. (1989)]. Dazu kommt ein vielseitiger Einsatz von SiC als Strukturmaterial, beispielsweise in Kernreaktorkomponenten [Kowbel et al. (1995)]. SiC offenbart neben den guten Eigenschaften bei thermischer Belastung [Fujita et al. (1995)] auch unter Teilchenbeschuß und radioaktiver Strahlung ein gutmütiges Verhalten [Weber et al. (1996); McHargue und Williams (1993); Siegele et al. (1990); Plank et al. (1996)]. SiC-Beschichtungen bieten bei hohen Temperaturen auch guten Schutz gegen chemische Beanspruchung, Oxidation, Verschleiß und Abrieb. Derartige Schichten finden bei den Hitzeschildern der Space Shuttles in der Raumfahrt Verwendung. Das Titancarbid (TiC) weist eine große thermomechanischen Stabilität auf und hat zahlreiche Anwendungen in der Tribologie [Bertoncello et al. (1992); Pancielejko et al. (1999)]. Wolframcarbide werden vor allem als Beschichtung dort eingesetzt, wo es auf große Härte, Abriebfestigkeit und Belastbarkeit bei hohen Temperaturen ankommt [Zambrano et al. (1998); Costa und Cavaleiro (1997); Schwetzke und Kreye (1999); Ungar et al. (1999)].

1.3 Aufgabenstellung und Durchführung der Untersuchungen

Das Ziel dieser Arbeit stellt das Studium der elementaren Wechselwirkungen bei der Reaktion von Kohlenstoff auf den verschiedenen Substraten Si, Ti und W dar. Dabei soll die Verbindungsbildung in Abhängigkeit von der Temperatur und durch den Beschuß mit Edelgasionen detailliert gemessen werden. Dafür benötigt man eine Meßmethode, die chemische Elemente unterscheiden kann und zudem noch Informationen über deren Bindungszustand liefert. Dazu eignet sich in ausgezeichneter Weise die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), die auch als Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA), bezeichnet wird. Durch die Messung der kinetischen Energie von Photoelektronen, die sich als Differenz der Energie eingestrahlt Röntgenlichts und der Bindungsenergie der charakteristischen Rumpfniveaus des untersuchten Materials ergibt, wird ein chemisches Element identifiziert und über Bindungsenergieverschiebungen dessen chemischer Bindungszustand analysiert. Die Grundlagen der XPS sind im Kapitel 2 beschrieben [Hertz (1887); Planck (1900); Einstein (1905); Lewis (1926)]. Dort werden auch die chemische Verschiebung [Siegbahn et al. (1969); Siegbahn (1982); Egelhoff (1987)], die grundsätzliche Struktur von Photoemissionsspektren und deren quantitative Analyse erläutert [Briggs und Seah (1985)]. Um derartige Messungen präzise ausführen zu können, benötigt man ein Analysesystem, das neben der Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlung und einem Nachweis der Photoelektronen in einem Analysator mit hoher Energieauflösung, verschiedene Möglichkeiten zur Probenbehandlung bietet und im Ultrahochvakuum (UHV) arbeitet. Hinzu kommt die Notwendigkeit der Proben-

präparation, ohne das UHV verlassen zu müssen. Eine ausführliche Beschreibung der hier verwendeten Apparatur findet man bei *Miller (1997)*. Das Kapitel 3 gibt einen Überblick über Analysesystem und Präparationskammer und enthält eine Aufzählung der für die Anfertigung dieser Arbeit erforderlichen technischen Neuerungen. Um Untersuchungen der chemischen Wechselwirkung von Kohlenstoff auf verschiedenen Substraten mit XPS durchzuführen, eignen sich besonders durch Elektronenstrahlverdampfen von Graphit aufgebrachte Schichten [*Schelz et al. (1996)*]. Allerdings zeigt sich bei der XPS-Analyse, daß der so deponierte Kohlenstoff verschiedene Bindungszustände aufweist. Zunächst muß eine Aufklärung der Struktur nach der Präparation und der Veränderungen bei Zufuhr thermischer Energie beziehungsweise unter Ionenbeschuß erfolgen. Das geschieht auf nicht reaktiven Goldsubstraten und dient als Voruntersuchung, um die auftretenden Effekte von chemischen Reaktionen auf den anschließend untersuchten reaktiven Substraten trennen zu können (Kapitel 4). Mit den daraus erhaltenen Kenntnissen erfolgt im Kapitel 5 ein Überblick zur Carbidbildung auf Silicium, Titan und Wolfram. Zuvor werden die verschiedenen Klassen von Carbiden, die sich entsprechend ihrer Bindung in ionische, kovalente und metallische Carbide aufteilen, vorgestellt. Damit ergibt sich ein Verständnis der grundsätzlich auftretenden Mechanismen beim Carbidbildungsprozeß. Anschließend wird im Kapitel 6 das Reaktionsverhalten bei der Bildung von Wolframcarbid noch einmal detaillierter behandelt. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen kann man im Rahmen der PWW Vorhersagen über mögliche Reaktionsmechanismen treffen. Bei der praktischen Verwendung sind Materialien immer dem Einfluß von Sauerstoff ausgesetzt, das trifft auch für die Plasma-Wand-Materialien zu. Diese sind nach dem Einbau zunächst oberflächlich oxidiert und können während des Betriebs durch Sauerstoffverunreinigungen des Restgases beeinflußt werden. Dadurch motiviert finden sich im Kapitel 7 Untersuchungen zum Einfluß des Sauerstoffs auf den Carbidbildungsprozeß. Diese zeigen, daß zur Vorhersage ablaufender Reaktionsmechanismen an der Gefäßwand von Fusionsexperimenten die Ausgangssituation der Materialoberflächen wohlbekannt sein muß. Am Anfang des Kapitels steht zunächst eine Betrachtung des binären Systems Sauerstoff/Wolfram, um dann die verschiedene Effekte im ternären System W-O-C trennen und die auftretenden Reaktionen im Detail beschreiben zu können. In der bis dahin erfolgten Betrachtung werden die chemischen Reaktionen jeweils durch Heizen, also Zufuhr von thermischer Energie hervorgerufen. Im Kapitel 8 wird demonstriert, wie auch der Beschuß mit Ionen zur Bildung von Kohlenstoffmischsystemen und somit zur Carbidbildung führen kann. Derartige Mechanismen sind auch an den Gefäßwänden von Fusionsexperimenten zu erwarten, weil auch aus dem Plasma energiereiche Teilchen auf die Wände treffen. Zum Abschluß folgt im Kapitel 9 eine Gesamtdiskussion der über den Carbidbildungsprozeß gewonnenen Erkenntnisse. Weiterhin werden dort die Ergeb-

nisse für Wolfram als Plasma-Wand-Material erörtert und mit Resultaten aus anderen Bereichen der PWW in Beziehung gesetzt. Das kann zu Prognosen für die Vorgänge an den Wolframoberflächen in Fusionsexperimenten dienen und zeigen, welche weiteren Untersuchungen im Rahmen der PWW durchgeführt werden müssen.

2 Experimentelle und theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird die Meßmethode der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse dargestellt. Damit kann sowohl ein Nachweis verschiedener chemischer Elemente, als auch eine Aussage über deren Bindungszustand erfolgen. Der letzte Teil des Kapitels beinhaltet einen kurzen Überblick zu den Grundlagen der Ionenstrahlzerstäubung, die an verschiedenen Stellen dieser Arbeit eine Rolle spielt.

2.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Analyse der Zusammensetzung einer Probenoberfläche mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie geschieht durch Bestrahlung mit monoenergetischem weichen Röntgenlicht und Energieanalyse der, durch die Wechselwirkung der Photonen mit den Atomen der oberflächenschicht, erzeugten Photoelektronen. Für diese Arbeit wird ausschließlich monochromatisierte Al K_{α} Strahlung (1486,6 eV) verwendet. Die Energie der emittierten Photoelektronen E_{kin} ergibt sich aus der Gleichung 1.

$$E_{kin} = h\nu - BE - \Phi_A \quad (1)$$

Darin beschreibt $h\nu$ die Energie der Photonen, BE die Bindungsenergie des atomaren Rumpfniveaus aus dem die Photoemission stattfindet und Φ_A steht für die Austrittsarbeit des Elektronenspektrometers [Siegbahn et al. (1967)]. Die Abbildung 2 zeigt schematisch die Erzeugung eines Photoelektrons durch einfallende Röntgenstrahlung bei einem Kohlenstoffatom. Die Bindungsenergie BE stellt die Differenz aus der totalen

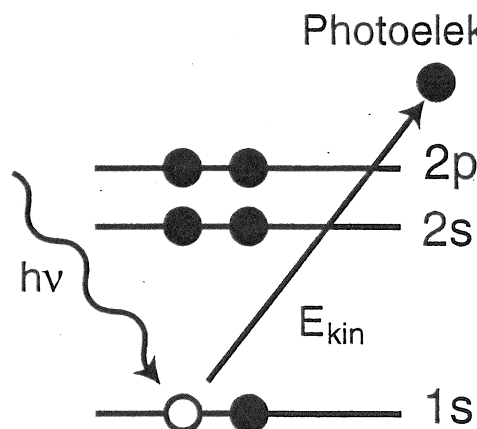


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Erzeugung eines Photoelektrons durch die Wechselwirkung mit einem Photon, bei einem Kohlenstoffatom. Das Photon überträgt seine Energie $h\nu$ auf ein Rumpfelektron, das dann mit der kinetischen Energie E_{kin} emittiert wird.

Energie eines Systems im ursprünglichen oder Grundzustand und der Energie des Systems nach dem Entfernen eines Rumpfelektrons dar [Egelhoff (1987)]. Eine Variation der Bindungsenergie aufgrund der Änderung des chemischen Potentials ermöglicht neben der Identifikation eines bestimmten Elements auch eine Aussage über dessen chemische Bindung. Schwierigkeiten bereitet oft das Verständnis der Frage, warum

in der Gleichung (1) die Austrittsarbeit des Elektronen-Analysators Φ_A und nicht die der untersuchten Probe steht. Um dies zu verdeutlichen, dient das Energieschema der Abbildung 3. Die Photoelektronen verlassen die Probenoberfläche und besitzen

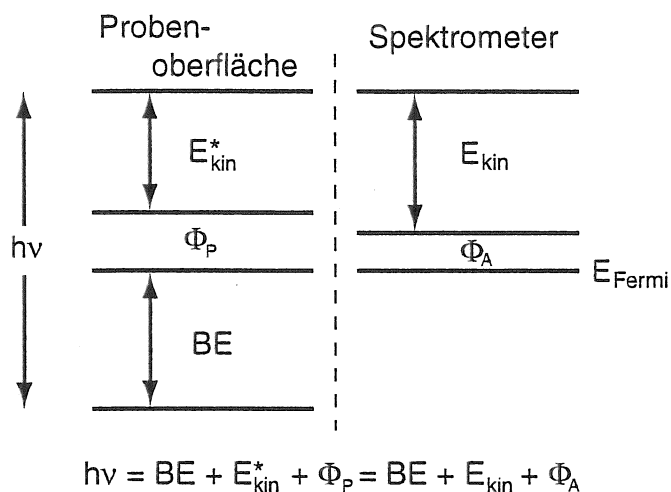


Abbildung 3: Energieschema. Photonen der Energie $h\nu$ erzeugen in der Probe Photoelektronen, die nach Verlassen der Probenoberfläche die Energie E_{kin}^* besitzen. Nach dem Durchlaufen der Potentialdifferenz entsprechend der Differenz der Austrittsarbeiten ($\Phi_P - \Phi_A$) beträgt die kinetische Energie der Photoelektronen im Spektrometer E_{kin} .

dort eine kinetische Energie E_{kin}^* . Zwischen der Probe und dem Eintrittsspalt des Analysators besteht eine Potentialdifferenz in der Größenordnung einiger Zehntel Elektronenvolt, die von den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Probe und des Analysatoreintrittsspalts herrührt. Nachdem die, im gezeigten Fall leitende Probe, mit dem Analysatoreintrittsspalt über den Probenhalter und das Analysatorgehäuse in elektrisch leitender Verbindung steht, sind die Fermi-niveaus der Probe und des Analysatoreintrittsspalts identisch. Das bedeutet, daß in der für die kinetischen Energie der Photoelektronen innerhalb des Analysators gültigen Beziehung der Gleichung (1), unabhängig von der Probe, nur noch die Austrittsarbeit Φ_A des Analysators berücksichtigt werden muß.

Seit den Anfängen der Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse im „Department of Physics“ der Universität von Uppsala, Schweden, wo unter der Führung von Prof. Kai Siegbahn [Carlson (1975)] diese Meßmethode im heutigen Sinne entstand, hat eine weitreichende Entwicklung stattgefunden. Neben der Verwendung von XPS zum Studium grundlegender wissenschaftlicher Fragestellungen in Physik und Chemie; über den Gebrauch zur Untersuchung organischer und biologischer Systeme [Larsson et al. (1982)], hat die XPS auch Einzug in den industriellen Routinebetrieb genommen [Albers (1997)]. Weltweit existieren bereits mehr als 1000 XPS-Analysesysteme, wobei die technologische Innovation der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie permanent fortschreitet [Barr (1994)]. Über die Grundlagen der XPS und ihre vielseitigen Anwendungsbereiche existiert eine große Anzahl von Büchern [Ibach (1977); Cardona und Ley

(1978); Siegbahn et al. (1969); Grasserbauer et al. (1986); Brundle und Baker (1977, 1978, 1979, 1981)], die einen detaillierten Einblick bieten können.

Historischer Überblick

Die erste Beobachtung des photoelektrischen Effekts geht auf *Hertz* (1887) zurück, der bei Versuchen zur Bestätigung der Maxwell'schen Gleichungen entdeckte, daß sich ein Funken zwischen zwei Elektroden leichter erzeugen läßt, wenn die negative Elektrode mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird. Nach der Entdeckung des Elektrons [*Thomson* (1897)] demonstrierte *Lenard* (1899), daß dieser Effekt durch die Emission von Elektronen aus beleuchteten Metalloberflächen auftritt und fand weiterhin die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der emittierten Photoelektronen von der Intensität des einfallenden Lichtes. Die Erklärung des photoelektrischen Effekts gelang dann *Einstein* (1905) mit Hilfe der von *Planck* (1900) aufgestellten Quantentheorie. Die ersten Versuche zur Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie führte *Innes* (1907) durch, wenngleich das Gedankengut des photoelektrischen Effekts hier noch keinen Eingang fand. Erste Arbeiten, in denen charakteristische Röntgenstrahlung gezielt zum photoelektrischen Effekt herangezogen wurde, stammen von *Rutherford et al.* (1914) und *Robinson und Rawlinson* (1914), *de Broglie* (1921) beschreibt erstmals die Tatsache, daß der Abstand der Photoelektronenlinien mit der Energie der charakteristischen Röntgenspektren der untersuchten Probe übereinstimmt. Damit erhält die Einsteingleichung die für die weitere Betrachtung der XPS verwendete Form der Gleichung (1). Die Deutung, mit XPS beobachteter Linienverschiebungen als Folge einer chemischen Bindung („chemical shift“), geht auf *Robinson und Young* (1930) zurück. Den letzten Meilenstein auf dem Weg zur Entwicklung der „Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse“ so wie man sie heute versteht, stellt eine Arbeit von *Steinhardt und Serfass* (1951) mit dem gleichlautenden Titel dar.

2.2 Interpretation von XPS-Spektren

In der Abbildung 4 findet sich ein XPS-Übersichtsspektrum einer Probe hochorientierten pyrolytischen Graphits (HOPG), anhand dessen die verschiedenen in den XPS-Spektren zu beobachteten Signale erläutert werden sollen. Die Eindringtiefe der verwendeten charakteristischen Röntgenstrahlung beträgt einige Mikrometer. Darin führen die Photonen zur Photoionisation. Nach der Emission der Photoelektronen müssen sich diese zunächst durch den Festkörper zur Probenoberfläche bewegen. Nur denjenigen Photoelektronen, die in einer Tiefe, welche durch eine Größe $\lambda_M(E_{AX})$ charakterisiert wird, erzeugt werden, gelingt es, die Probe zu verlassen und zur Intensität im XPS-Spektrum beizutragen.

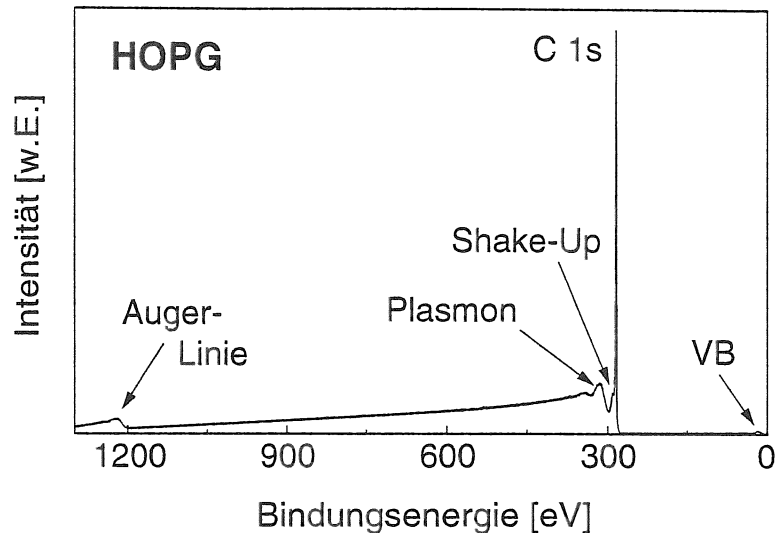


Abbildung 4: XPS-Übersichtsspektrum von HOPG. Neben dem C 1s-Rumpfniveau sind das Kohlenstoff-Valenzband (VB), die Shake-Up Struktur, Plasmonen sowie die KVV Auger-Linie gekennzeichnet.

Dabei bezeichnet $\lambda_M(E_{AX})$ die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen (IMFP) mit der Energie E_{AX} aus dem Rumpfniveau X des Elements A in der Matrix M [Briggs und Seah (1985)]. Austrittstiefen von Photoelektronen liegen abhängig von Element und Rumpfniveau im Bereich einiger Nanometer. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photoelektrons gemäß der Gleichung (1) hängt von den jeweiligen Wirkungsquerschnitten der Photoemission verschiedener Rumpfniveaus ab [Scofield (1976)]. In der Abbildung 4 erkennt man die C 1s-Linie des Kohlenstoffs. Daneben sieht man noch eine Reihe weiterer XPS-Intensität erzeugende Effekte. Das entstehende Elektronenloch in einer inneren Schale kann im Relaxationsprozeß zur Erzeugung eines Auger-Elektrons führen. Im XPS-HOPG-Spektrum erkennt man den KVV-Übergang. Weiterhin kann während der Relaxation des photoionisierten Systems ein Elektron in eine höhere, ungefüllte Schale springen oder sogar in den ungebundenen Kontinuumszustand angeregt werden. Diese Vorgänge bezeichnet man als „Shake-Up“- beziehungsweise „Shake-Off“-Prozeß. Durch die dazu verwendete Energie erniedrigt sich die kinetische Energie des Photoelektrons, womit es im XPS-Spektrum bei höherer Bindungsenergie erscheint. Im C 1s-Spektrum des HOPG detektiert man einen „Shake-Up“, der auf den Energieverlust beim Übergang vom Grundzustand π in den angeregten Zustand π^* zurückgeht. Dieser „Shake-Up“-Prozeß tritt in Kohlenstoffverbindungen mit Graphitstruktur am deutlichsten auf [Barr (1994)]. Anregung kollektiver Schwingungen des freien Elektronengases (Plasmonen) führen bei Leitern zu mehreren Energiemaxima bei höheren Bindungsenergien. Grundsätzlich hinterläßt der Emissionsprozeß des Photoelektrons ein Ion, das

eine Störung des Atomverbundes bewirkt. Das Gitter in der Umgebung des Ions befindet sich nicht mehr im Gleichgewicht. Die Relaxation der Atome in die neue Gleichgewichtslage führt zu Gitterschwingungen, die das Spektrum gaußförmig verbreitern (Phononen). Die Ergebnisse dieser Arbeit basieren hauptsächlich auf der Interpretation der C 1s-Spektren. Anhand der beobachteten Intensitätsänderungen und Bindungsenergieverschiebungen, erhält man Informationen über die Wechselwirkung von Kohlenstoff mit anderen Elementen. Zur detaillierten Analyse erfolgt die Messung kleiner Bindungsenergiebereiche mit hoher Energieauflösung (siehe Kapitel 3). Neben den im HOPG-Spektrum in der Abbildung 4 zu erkennenden Effekten, können noch weitere Wechselwirkungen im XPS-Spektrum auftreten: Viele Elemente zeigen eine Multiplettaufspaltung und bei leitenden Festkörpern beobachtet man eine asymmetrische Linienform. Letztere entsteht aufgrund der kontinuierlichen Verteilung von elektronischen Zuständen oberhalb des Fermi-niveaus, in die Elektronen angeregt werden können. Die Asymmetrie des XPS-Signals erstreckt sich zu höheren Bindungsenergien hin. Je größer die Zustandsdichte am Fermi-niveau, desto ausgeprägter die Asymmetrie. Eine ausführliche Beschreibung der Struktur von XPS-Spektren findet sich bei *Miller (1997)*.

2.2.1 Bindungsenergieverschiebung

Den wesentlichen Untersuchungsgegenstand in dieser Arbeit stellen die aufgrund der auftretenden chemischen Reaktionen zu beobachtenden Bindungsenergieverschiebungen in den XPS-Spektren dar. Zunächst ermöglicht ein XPS-Intensitätsmaximum die Identifikation des Elements, welches das Photoelektron emittiert. Die Verschiebung der Bindungsenergie ΔBE gegenüber dem Referenzwert für die elementare Bindung kann Aufschluß über die Bildung einer chemischen Verbindung geben. Wie schon am Anfang des Kapitels erwähnt, betrachtet man die Bindungsenergie als Differenz der Gesamtenergie zwischen dem Grundzustand und dem Zustand des Systems nach Emission eines Photoelektrons. Die Rumpfniveau-Bindungsenergie BE eines Atoms oder einer Gruppe von Atomen beschreibt die Gleichung (2) [*Watson und Perlman (1975)*].

$$BE = E_F^{exakt}(N-1) - E_I^{exakt}(N) \quad (2)$$

Dabei ist $E_F^{exakt}(N-1)$ die Gesamtenergie des Systems nach der Emission des Photoelektrons („final-state“), $E_I^{exakt}(N)$ die im Grundzustand („initial-state“) und N bezeichnet die Anzahl der Elektronen. Die Beschreibung der Gesamtenergie geschieht im einfachsten Fall mit dem Hartree-Fock-Modell [*Löwdin (1959)*]. Es liefert die Berechnung der Energieeigenwerte der einzelnen Elektronen in einem Mehrelektronensystem. Damit wird die Elektronen-Ladungsdichteverteilung berechnet, wobei sich die Wellenfunktion jedes Elektrons unter der Annahme eines statischen Hintergrundes der anderen Elektronen

ergibt. Aus der Ladungsdichteverteilung folgt die Gesamtenergie.

$$E^{exakt} = E^{HF} + E^c \quad (3)$$

E^{HF} stellt die Gesamtenergie des Systems in der Hartree-Fock Näherung dar und E^c enthält alle Unterschiede zwischen E^{exakt} und E^{HF} . Aus den Gleichungen (2) und (3) erhält man dann die exakte Beschreibung der Bindungsenergie mit der Gleichung (4):

$$BE = E_F^{HF}(N - 1) - E_I^{HF}(N) + \Delta E^c \quad (4)$$

Eine ausführliche Darstellung verschiedener theoretischer Ansätze zur Berechnung der zu erwartenden Bindungsenergieverschiebungen aufgrund der Änderung der Gesamtenergie eines Systems findet man bei *Egelhoff (1987)*. Die mit XPS gemessenen Bindungsenergien eines Rumpfniveaus ergeben sich also aus den Unterschieden der Ladungsdichteverteilungen vor und nach der Emission des Photoelektrons. Nun kommt es darauf an, ob sich das, das Photoelektron emittierende Atom, in einer Matrix aus Atomen des gleichen Elements oder in der Umgebung von Atomen anderer Elemente befindet. Ein mit der Bildung der chemischen Bindung auftretender Ladungstransfer führt zu einer veränderten Ladungsdichteverteilung, die sich dann entsprechend der oben gezeigten Argumentation auf die Bindungsenergie eines betrachteten Rumpfniveaus auswirkt. Grundsätzlich gilt, je größer die auf ein Atom wirkende negative Ladung, desto weniger Energie ist erforderlich um ein Elektron aus dem Atom zu entfernen, jedoch bedarf diese Argumentation im Einzelfall einer detaillierten Betrachtung. Die Berechnung der elektronischen Struktur und der Vergleich mit den gemessenen Resultaten gibt in vielen Fällen Einblick in die Charakteristik der auftretenden Bindungen [*Johansson (1995)*; *Gubanov et al. (1994)*]. Gewöhnlich dienen zur Interpretation von XPS-Spektren Bindungsenergiewerte die mit Referenzproben bekannter Verbindungen gemessen werden.

2.2.2 Quantifizierung von XPS-Messungen

Bei der Quantifizierung von XPS-Messungen kann aus den für verschiedene Elemente gemessenen Linien die atomare Konzentration innerhalb des durch die endliche Analysetiefe begrenzten Bereiches bestimmt werden. Diese Begrenzung resultiert aus der Abschwächung der Intensität der Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche. Ausdruck findet dieser Prozeß durch das Lambert-Beersche Gesetz, wobei I_0 die Intensität in der Tiefe d darstellt und λ die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen angibt.

$$I = I_0 \times \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (5)$$

Mit den gemessenen Intensitäten der verschiedenen Elemente erfolgt die Berechnung der Konzentrationen. Das Ergebnis beinhaltet die Annahme einer homogenen Verteilung der

verschiedenen Elemente in der analysierten Schicht. Das relative Konzentrationsverhältnis zweier Elemente A und B ergibt sich dann aus den Intensitäten I_A und I_B gemäß der Gleichung (6).

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A/S_A}{I_B/S_B} \quad (6)$$

S beschreibt den element- und energieabhängigen Empfindlichkeitsfaktor. Die Gesamtkonzentration C aller Elemente in der Probe beträgt eins. Zur Berechnung der Konzentration C_A des Elements A dient die Gleichung (7).

$$C_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} = \frac{I_A/S_A}{\sum_i I_i/S_i} \quad (7)$$

Die Intensitäten der gemessenen Linien ergeben sich aus den Integralen der Flächen unter den XPS-Rumpfniveau-Signalen und werden dann mit den bei *Wagner et al. (1981)* angegebenen Empfindlichkeitsfaktoren der jeweiligen Elemente gewichtet.

Meistens weisen die Proben keine homogene Verteilung verschiedener Elemente auf. In dieser Arbeit geht es häufig um die Analyse dünner Schichten die die Oberfläche bedecken und es stellt sich die Frage nach deren Dicke. Erste Informationen kann eine Variation des Analysewinkels liefern. Je kleiner der Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysator, desto dünner der analysierte Bereich. Aus dem Vergleich der Intensitäten bei verschiedenen Winkeln kann prinzipiell bereits eine quantitative Analyse erfolgen. Diese erhält man auch aus dem Vergleich der Intensität der reinen Substratoberfläche und der durch die bedeckende Schicht abgeschwächten Intensität [*Briggs und Seah (1985)*; *Linsmeier (1994)*]. I_S^∞ ist die XPS-Intensität des sauberen Substrats, I_S die Intensität des Substrats mit einer bedeckenden Schicht der Dicke d_C . Θ gibt den Winkel zwischen Oberflächennormaler und Analysator an und $\lambda_C(E_S)$ die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen, die aus der Substratoberfläche emittiert werden und sich durch die bedeckende Kohlenstoffschicht hindurchbewegen. Den Zusammenhang der einzelnen Größen liefert die Gleichung (8)

$$d_C = -\ln\left(\frac{I_S}{I_S^\infty}\right) \lambda_C(E_S) \cos \Theta \quad (8)$$

Die Abschätzung der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen kann mit der Gleichung (9) erfolgen. Dies ist die „universelle Formel“ von *Seah und Dench (1979)*, welche die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen angibt. a bezeichnet den Atomdurchmesser und E_S die Energie der Substratphotoelektronen in eV.

$$\lambda_C(E_S) = \frac{538}{E_S^2} a + 0.41 a^{3/2} E_S^{1/2} \quad (9)$$

Der Atomdurchmesser a (in m) kann mit der Gleichung (10) ermittelt werden [Seah und Dench (1979)]. Dabei ist ρ die Dichte in kgm^{-3} , N_A die Avogadrozahl und M das Atomgewicht.

$$a = \left(\frac{M}{1000 \rho N_A} \right)^{1/3} \quad (10)$$

Die Dichte des bedeckenden Materials ist ein wichtiger, aber häufig nur unzureichend bekannter Parameter. Diese Abschätzung kann daher für einzelne Elemente mit erheblicher Unsicherheit behaftet sein. Betrachtet man zum Beispiel eine Kohlenstoffschicht auf Wolfram, so erhält man mit Gleichung (9) für die mittlere freie Weglänge der W 4f-Photoelektronen in Kohlenstoff einen Wert von 1,7 nm. Tanuma et al. (1988, 1991) finden für glasartigen Kohlenstoff eine mittlere freie Weglängen von 3,5 nm. Lesiak et al. (1989) haben für Kohlenstoff und weitere Elemente eine systematische Untersuchung der Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglängen durchgeführt und die Gleichung (11) abgeleitet:

$$\lambda_C = kE^p \quad (11)$$

Hierbei bezeichnet λ_C wieder die mittlere freie Weglänge, E ist die kinetische Energie in eV und k und p sind materialabhängige Koeffizienten (für Graphit mit einer Dichte von 1800 kg/m^3 : $k = 0,118$ und $p = 0,751$). Damit erhält man eine mittlere freie Weglänge von 2,8 nm. Goldstraß und Linsmeier (2000) haben auf Beryllium präparierte Kohlenstoffschichten mit RBS und XPS in situ untersucht und konnten damit experimentell nachweisen, daß der zuletzt angegebene Wert von 2,8 nm für die durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellten Kohlenstoffschichten verwendet werden muß.

2.2.3 Anpassen der XPS-Spektren

Zum Anpassen der XPS-Spektren findet kommerziell erhältliche Software [*MultiPak* (1996); *Spectral Data Processor* (1997)] Verwendung. Der benutzte Algorithmus zur Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate geht auf Jennrich und Sampson (1968) zurück. Bei der Anpassung der Spektren wird die in der Gleichung (12) angegebene Gauß-Lorentz-Approximation verwendet, die der intrinsischen Lorentzform und der gaußförmigen Verbreiterung durch die Apparatefunktion des Spektrometers Rechnung tragen soll.

$$B(X_i, Q) = H \left\{ PG \cdot e^{-\ln 2 \left[\frac{2(X_i - PP)}{FWHM} \right]^2} + \frac{1 - PG}{\left[1 + \frac{2(X_i - PP)}{FWHM} \right]^2} \right\} \quad (12)$$

mit

- $B(X_i, Q)$: Funktionswert bei der Bindungsenergie X_i
- Q : Parameter zur Charakterisierung von B
- H : Signalhöhe
- PG : Gaußanteil (kann zwischen 0 und 1 variieren)
- PP : Bindungsenergie im Schwerpunkt
- $FWHM$: Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)

Der erste Summand in der Klammer repräsentiert die Gaußkurve, mit einem Anteil an der Gesamtkurve von PG . Der zweite Term beschreibt die Lorentzkurve, deren Anteil an der Gesamtkurve $1 - PG$ beträgt. Zur Beschreibung von asymmetrischen Signalformen bei Metallen, wird zu den beiden Termen in der Klammer ein Exponentialterm addiert, der als freier Parameter die Breite der Asymmetrie und den Anteil an der gesamten Signalform enthält.

Die Programme beinhalten bei der Anpassung einen integralen Untergrundabzug. Hier wird der für den Bereich des Photoelektronensignals relevante Shirley-Untergrund verwendet. $J(E)$ bezeichnet das gemessene Spektrum. Shirley hat sowohl die Streufunktion $S(E, E')$, als auch die totalen Austrittslängen $\lambda_{tot}(E)$ als energieunabhängig angenommen ($S = const.$ und $\lambda_{tot} = const.$). Außerdem wird der Untergrund für Bindungsenergien kleiner als E_1 (die niedrigste Bindungsenergie der Untergrundbetrachtung) konstant gesetzt und es ergibt sich für den Untergrundterm:

$$B(E) = \lambda_{tot} S \int_{E' > E_1} (J(E') - J_0) dE' \quad (13)$$

Dieser integrale Untergrund wird zur Spektrenanalyse und in der Darstellung aller quantitativ ausgewerteten Spektren abgezogen [Shirley (1972)].

2.3 Grundlagen der Ionenstrahlzerstäubung

Zur Reinigung der Proben vor dem Deponieren der Kohlenstoffschichten werden die Oberflächen mit Edelgasionen zerstäubt. In den Kapiteln 4 und 8 erfolgt der Ionenbeschuß, um gezielt die Anordnung der Atome zu stören. Das führt zu einer Mischung der Atome innerhalb der Reichweite des Ionenstrahls im Festkörper. In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der dabei auftretenden Ionen-Festkörperwechselwirkung dargestellt. Für die ausführliche Behandlung dieser Thematik sei auf die zahlreiche Literatur verwiesen [Ziegeler et al. (1985); Behrisch (1981)]. Beim Auftreffen eines Ions auf einen Festkörper können die auftretenden Prozesse in zeitlich unterschiedliche Bereiche getrennt werden [Johnson et al. (1985); Hofsäss et al. (1998)]. In unmittelbarer Folge des Ioneneinschlags wird die Teilchenenergie auf einer Zeitskala von 10^{-14} s dissipiert

(„prompt regime“). Man unterscheidet dabei die folgenden Energieverlust-Prozesse: der nukleare Energieverlust entsteht durch Stöße mit den Targetkernen und verursacht Leerstellen und Zwischengitteratome. Die Teilchenbahnen der primären Ionen und der angestoßenen Teilchen stellen eine Stoßkaskade dar. Neben dem nuklearen Energieverlust gibt es den elektronischen Energieverlust. Er rührt von der Wechselwirkung des einfallenden Ions mit den Targetelektronen her und führt zur Anregung und Ionisation der Targetatome. Die im Verlauf der Stoßkaskade deponierte Energie wird dann auf einer Zeitskala von 10^{-12} s im Festkörper verteilt („thermal regime“). Diese Energiedissipation äußert sich in Defektdiffusion, Elektron-Phononen-Kopplung und thermischer Konvektion. Die Dynamik dieser Reaktion wird im wesentlichen durch die Temperatur des Festkörpers bestimmt. Bei Erreichen einer einheitlichen Umgebungstemperatur bleibt das System in einem quasistatischen Nichtgleichgewichtszustand. Dieser äußert sich in Form von Defektkonzentrationen und Schadensprofilen und ist auf einer Skala von Stunden und Größenordnungen darüber stabil. Man spricht vom sogenannten „delayed regime“, das der eigentlichen experimentellen physikalischen Untersuchung zugänglich ist. Sowohl die Schadensverteilung der Leerstellen und Zwischengitteratome, als auch die Reichweite und Reichweiteverteilung der Ionen im Festkörper wird bestimmt durch die nukleare und elektronische Energiedeposition. Die Beschreibung des nuklearen Energieverlustes, also die Streuung der Ionen an den Atomkernen, kann nach dem Modell von Thomas-Fermi erfolgen [Moliere (1947); Ziegeler et al. (1985)]. Er betrachtet den durchschnittlichen Energieverlust des Projektils durch elastische Stöße mit den Targetatomen. Nach Thomas-Fermi stellt ein abgeschirmtes Coulombpotential $V(r)$ die einfachste Form dar, um den Energietransfer bei der nuklearen Wechselwirkung während einer Kollision zu beschreiben (Gleichung 14) [Nastasi et al. (1996)].

$$V(r) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right) \chi_n(r) \quad (14)$$

Dabei wird für $\chi_n(r)$ allgemein die universelle Abschirmfunktion von Ziegeler et al. (1985) verwendet. Sie ergibt sich aus dem Vergleich verschiedener experimentell ermittelter Potentiale mit den theoretischen Überlegungen von Moliere (1947). Man erhält den nuklearen Abbremsquerschnitt $S_n(\epsilon)$ durch Integration aller möglichen Energieüberträge, gewichtet mit den dazugehörigen Wirkungsquerschnitten. Dies zeigt die Gleichung (15):

$$S_n(E) = \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (15)$$

Neben der nuklearen Abbremsung verlieren die Ionen durch elektronische Abbremsung beim Durchdringen des Festkörpers kontinuierlich ihre Energie durch Ionisation und Anregung der Atome. Für das Verständnis der elektronischen Abbremsung kann man

sich der Beschreibung von Lindhard-Scharff bedienen [Lindhard et al. (1963, 1968)]. Die Kollision zwischen Ion und Targetatom wird als Wechselwirkung zweier Thomas-Fermi-Atome behandelt. Kommt es während der Wechselwirkungszeit zum Austausch von Elektronen zwischen Projektil und Targetatom, so findet ein Impulstransfer vom Ion zum Festkörperatom statt. Dieser bewirkt den Energieverlust. Die elektronische Abbremsung dominiert bei hohen Energien und leichten Ionen. In der Abbildung 5 sind der nukleare und der elektronische Energieverlust beim Beschuß von Wolfram mit Argon gezeigt. In dieser Arbeit werden Edelgasionen mit Energien zwischen

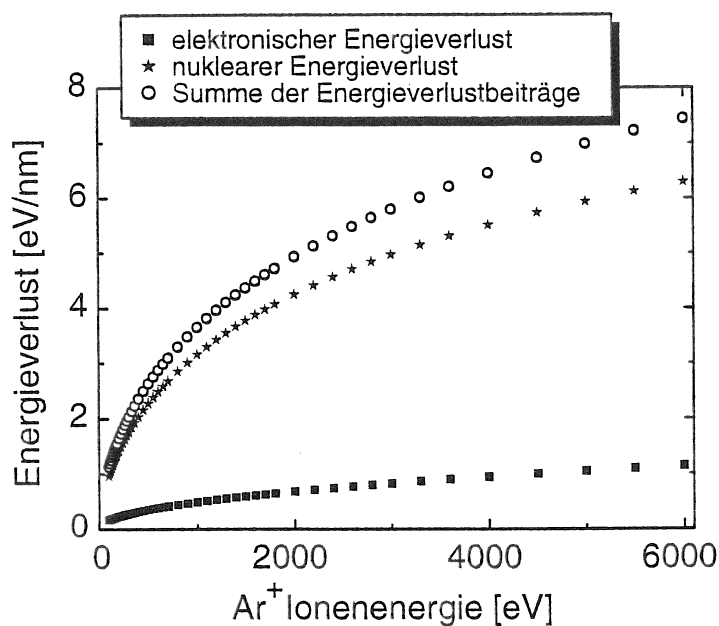


Abbildung 5: Vergleich von nuklearem und elektronischem Energieverlust beim Beschuß von Wolfram mit Ar⁺ Ionen. In der Abbildung ist zusätzlich die Summe aus beiden Beiträgen eingezeichnet.

1,0 keV und 5,0 keV verwendet. Dabei dominiert der nukleare Energieverlust das Reaktionsgeschehen.

Einen Haupteffekt bei der Ionenbestrahlung von Oberflächen stellt die Zerstäubung der oberflächennahen Atomlagen und der damit verbundene Materialabtrag dar. Dies bewirkt auch eine Aufrauhung der Oberfläche. Zur Beschreibung des Zerstäubungsprozesses durch Ionen existieren mehrere Modelle, wie das Kontinuumsmodell linearer Kaskaden von Sigmund (1969). Danach ist der nukleare Energieverlust ausschlaggebend für den Zerstäubungsprozeß und erlaubt über die Bestimmung der Verteilung der nuklear deponierten Energie eine Aussage über die Zerstäubungsausbeute. Es werden in einer Kaskade von Ersetzungs- und Versetzungsstößen Zwischengitteratome mit unterschiedlichen Energien erzeugt, wobei ein Teilchenstrom aus Zwischengitteratomen entsteht, der die deponierte Energie in Sekundärprozessen verteilt. Beim Auftreffen dieses Teilchenstroms auf eine Grenzfläche, zum Beispiel die einer dünnen Schicht auf einem Substrat, wird der Anteil des Teilchenstroms, der die Grenzflächenenergie überschreitet, die

Schicht verlassen. Man spricht an einer Grenzfläche von ballistischem Ionenmischen [Sigmund und Gras-Marti (1981)], an der Oberfläche von Ionenstrahlzerstäubung [Huang et al. (1985)]. Die Zerstäubungsausbeute Y , das ist die Zahl der Atome die pro einfallendem Ion die Oberfläche des Festkörpers verlassen, erhält man durch Division des rückwärtigen Teilchenstroms durch die Ionenstromdichte.

$$Y = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten Atome}}{\text{Ionenstromdichte}} \quad (16)$$

Die Theorie von Sigmund und Gras-Marti (1981) betrachtet die Zerstäubung durch nuklearen Energieverlust allein durch ballistische Stoßkaskaden und der damit verbundenen Rückstoßverteilung. Es findet jeweils ein Materialtransport statt, der beim Zerstäuben Atome von der Oberfläche wegtransportiert und in den oberflächennahen Schichten zu einer Umordnung führt. Beim Ionenmischen werden Atome der Sorte A in das Material B transportiert und umgekehrt. Das Ionenmischen führt zu einem Verflachen des ursprünglich stufenförmigen Konzentrationsverlaufs, der in der Regel durch eine Fehlerfunktion beschrieben werden kann und dessen Varianz zusammen mit der Ionendosis ein Maß für die ionenstrahlinduzierte Durchmischung liefert [Neubauer (1997)]. Durch die größere Konzentration der Atome des Elements A, die in der Nachbarschaft von Atomen des Elements B sitzen, kann es bei reaktiven Elementen zusätzlich zur Bildung von chemischen Bindungen kommen.

Modellierung der Ionen-Festkörperwechselwirkung

Für die Modellierung der hier beschriebenen Prozesse gibt es sehr leistungsfähige Programme, die Monte-Carlo-Rechnungen der Ionen-Festkörperwechselwirkung durchführen. Damit ist es möglich für Zwei-Körper-Stoßprozesse den Verlauf eines Projektils im Festkörper sowie die Kinematik der Sekundärkaskaden zu bestimmen [Eckstein (1991)]. Die wichtigsten Resultate solcher Rechnungen sind die Ermittlung von Ionenreichweiten und deren Verteilungen, sowie von Schadensprofilen, die sich aus Leerstellen und Ersetzungsstoßverteilungen ergeben. Für diese Arbeit werden die Reichweiten der Projektile mit den Programmen TRIM [Biersack und Haggmark (1980)] und TRIM.SP [Biersack und Eckstein (1984)] berechnet. Das Programm TRIDYN [Möller und Eckstein (1984)] kann über die Berücksichtigung aller Stoßeffekte hinaus, durch eine dynamische Anpassung die Veränderung der Zusammensetzung des Targets einbeziehen.

3 Analysesystem und Präparationskammer

In diesem Kapitel sind die wichtigsten Merkmale des Analysesystems und der daran montierten Präparationskammer dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der gesamten Anlage findet sich bei *Miller (1997)*. Im folgenden liegt der Schwerpunkt auf der Zusammenfassung der wesentlichen Apparaturdaten sowie der für diese Arbeit erforderlichen technischen Neuerungen und Änderungen. Dabei dienen die meisten Maßnahmen zur Verbesserung des Vakuums. Ein sehr niedriger Restgasdruck stellt insbesondere zur Handhabung der reaktiven Titanoberflächen eine experimentelle Notwendigkeit dar [*Henzler und Göpel (1991)*]. In der Analyse- und der Präparationskammer liegt der Basisdruck nach den vakuumtechnischen Verbesserungen im unteren Bereich von 10^{-8} Pa. Das bedeutet eine Verringerung des Druckes um etwa eine Zehnerpotenz gegenüber der Ausgangssituation.

3.1 XPS-Analysekammer

Bei der verwendeten Apparatur handelt es sich um ein kommerziell erhältliches XPS-System, PHI Modell 5600 ESCA, der Firma Physical Electronics. Die Apparatur wird durch eine Ionenzerstäuberpumpe, ergänzt durch einen Titansublimator gepumpt. Sie verfügt über eine Standardröntgenquelle mit einer Mg/Al Doppelanode sowie einer Al-Röntgenquelle mit einem Monochromator. Die Wahl zwischen einem 2 mm und einem 7 mm Wolframfilament bei der Monochromatorquelle erlaubt eine focussierte beziehungsweise diffuse Beleuchtung der Probenoberfläche. Als Monochromator findet ein toroidal gekrümmter (100)-orientierter Quarzkristall Verwendung. Die Messung von XPS-Spektren mit besonders hoher Energieauflösung erfordert ein Maximum an erreichbarer Röntgenintensität. Daher stellt eine sorgfältige Justierung des Monochromators eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung der Experimente dar. Die Probe befindet sich auf einem Manipulator, der eine stufenlose Variation des Analysewinkels erlaubt. Weiterhin bietet er die Möglichkeit, die Probe durch Kopplung an ein Reservoir von flüssigem Stickstoff, auf etwa 150 K zu kühlen oder mit einer Strahlungsheizung bis auf 970 K zu erwärmen. Bei dem Energieanalysator handelt es sich um einen Halbkugelanalysator, dessen Eintrittslinse mit der einfallenden monochromatischen Röntgenstrahlung einen Winkel von 90° bildet. Der Analysator wird bei konstanter Transmission, im sogenannten FAT-Modus („Fixed Analyzer Transmission“) betrieben. Hierbei werden die Elektronen durch Anlegen einer Abbrems- beziehungsweise Beschleunigungsspannung auf die gewählte Durchtrittsenergie („Pass Energy“ PE) gebracht. Durchlaufen alle Elektronen den Analysator bei derselben Durchtrittsenergie, erreicht man eine konstante Auflösung ΔE des Analysators [*Sevier (1972)*]. Diese ergibt sich durch die Geometrie,

die Größe der Aperturblende A und den Eintrittswinkel ϕ (Gleichung (17)):

$$\frac{\Delta E}{PE} = \frac{A}{a+b} + \frac{\phi^2}{4} \quad (17)$$

Dabei beschreibt a den inneren und b den äußeren Radius des Analysators. Die Auflösung des Analysators nimmt mit abnehmender Durchtrittsenergie und kleinerer Aperturblende zu. Jedoch verringert sich damit auch die mit dem nachgeschalteten Elektronenvervielfacher registrierte Elektronenintensität. Die Abhängigkeit der Auflösung von der Durchtrittsenergie und der Größe der Aperturblende zeigt die Abbildung 6. Zum besseren Vergleich sind die Spektren normiert. Man erkennt

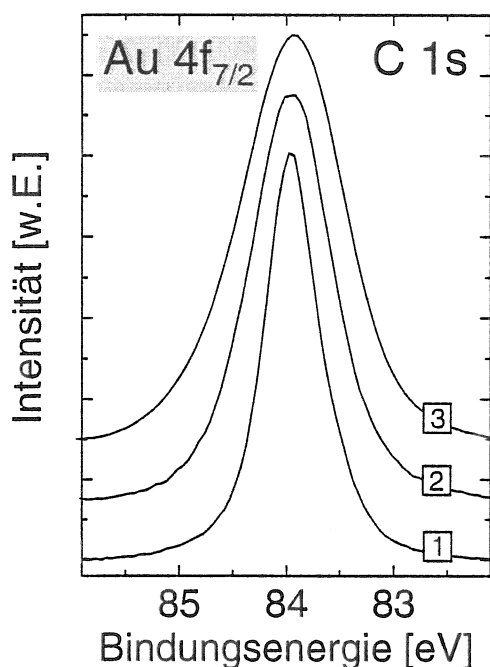


Abbildung 6: Die Abbildung zeigt den Bindungsenergiebereich des Gold $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus. Die drei Spektren verdeutlichen den Einfluß der Meßparameter des Analysators auf die Energieauflösung:

Spektrum Nr. 1:
PE: 2,95 eV, Apertur 4 (0,64 mm²)
FWHM: 0,63 eV,

Spektrum Nr. 2:
PE: 46,95 eV, Apertur 2 (0,023 mm²)
FWHM: 0,94 eV

Spektrum Nr. 3:
PE: 46,95 eV, Apertur 4 (0,64 mm²)
FWHM: 1,20 eV.

verschiedene Kombinationen von Durchtrittsenergie und Aperturblendengröße. Die Veränderung der Auflösung ist an den unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Signale abzulesen. Im FAT Modus ist die Transmission des Spektrometers proportional zum Quadrat der Durchtrittsenergie und indirekt proportional zur kinetischen Energie der Elektronen. In den folgenden Kapiteln werden alle Messungen mit der Aperturblende 4 und Durchtrittsenergien von 2,95 eV bis 11,75 eV ausgeführt. Die Akquisition der Meßdaten erfolgt mit einer HP-Kayak-Workstation und der Datenerfassungssoftware *PC-ACCESS ESCA (1999)*.

Ionen-Kanone

Zur Reinigung der Proben, dem Studium ionenstrahlinduzierter Reaktionen und der Anfertigung von Tiefenprofilen werden die Probenoberflächen mit Edelgasen beschossen. Hierzu findet eine neu eingebaute Ionenkanone (Typ: Specs PU-IQE 12/38)

Verwendung, die im Energiebereich von 0,5-5,0 keV arbeitet und über viele Stunden eine hohe Betriebsstabilität bei der Anfertigung von Tiefenprofilen aufweist. Über einen x-y-Raster kann eine Probenoberfläche von einigen Quadratmillimetern homogen abgetragen werden. Eine konstante Ionenfluenz bekommt man durch die Regelung der Gaszufuhr über den an der Probe gemessenen Targetstrom.

Schleusensystem

Die XPS-Kammer war zunächst mit einer konventionellen Schiebedurchführung und einem einfachen Schleusendeckel ausgestattet. Damit waren Gaseinbrüche beim Ein- und Ausschleusen von Proben möglich. Um das auszuschließen, wurde eine Schleusenkammer mit einem Magnettransferstab und einem UHV-tauglichen Schleusenverschluß konzipiert und eingebaut. Die Kammer verfügt über ein Druckmeßsystem, das eine Druckanzeige von Atmosphärendruck bis 5×10^{-7} Pa erlaubt. Damit können nun Proben in die Analysekommer transferiert werden, ohne das dortige Vakuum signifikant zu beeinflussen.

3.2 Präparationskammer

Die Präparationskammer ist über einen UHV-Schieber direkt mit der Analysekommer verbunden. Mit einem Magnettransferstab erfolgt das Bewegen von Proben zwischen Präparations- und Analysekommer, ohne daß die Proben das UHV verlassen müssen. Die Präparationskammer dient zur Herstellung der später untersuchten dünnen Kohlenstoffschichten. Sie werden durch Elektronenstrahlverdampfen von Graphit abgeschieden. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit, Proben mit einer Elektronenstoßheizung auf Temperaturen bis zu 1700 K zu heizen. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein MgF_2 -Fenster mit einem Infrarot-Pyrometer (IR-Pyrometer), das zur Eichung mit einem Fadenstrahlpyrometer abgeglichen werden kann. Durch eine Sauerstoffquelle kann ein gewünschter Sauerstoffpartialdruck in der Kammer eingestellt werden. Mit Hilfe einer Mikrowellenentladung in einer Glaskapillare, kann man atomaren Sauerstoff in einem Sauerstoffplasma erzeugen und Probenoberflächen damit exponieren [*Linsmeier und Wanner (2000)*]. Zur Restgasanalyse, sowie zum Nachweis desorbierender Spezies beim Heizen von Proben dient ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 422). Die Präparationskammer verfügt weiterhin über einen Dreifachaufdampfer zur Deponierung von Metallschichten. Ein zusätzlicher Gaseinlaß gestattet das Einstellen von Partialdrücken diverser Gase.

Kohlenstoffdeponierung

Zur Deponierung von Kohlenstoff findet ein Elektronenstrahlverdampfer der Firma Omi-

cron, Typ EFM 3, Verwendung. Solche Verdampfer werden hauptsächlich zur Präparation von Metallschichten verwendet. Zum Deponieren von Graphit muß das Aufdampfgut besonders stark erhitzt werden. Dazu empfiehlt sich die Verwendung leistungsfähigerer Stromversorgungsgeräte, als sie vom Hersteller des Aufdampfers angeboten werden. Die Temperatur an der Spitze des Graphits bei der Sublimation des Kohlenstoffs beträgt ~ 2550 K. Es werden neben atomarem Kohlenstoff auch in größerem Maße C_2 und C_3 von der Graphitspitze emittiert [Klages (2000)]. Beim Sublimieren von Graphit werden die besten Resultate erzielt, wenn man 1,1 bis 1,6 keV Beschleunigungsspannung für die Elektronen, bei einem Emissionsstrom von etwa 100 mA, verwendet. Die Regelung der Aufdampfrate erfolgt über das Nachregeln der Position des Graphitstabes. Der Aufdampfer verfügt über einen Flux-Monitor, der den Strom der Ionen auf einen isolierten Metallzylinder innerhalb des Aufdampfers mißt. Für die Präparation von Kohlenstoff ist dieser Flux-Monitor allerdings nicht gut geeignet. Durch Kohlenstoffabscheidung kommt es zu einer geringfügigen Leitfähigkeit mit dem Aufdampfergehäuse, so daß Ladung abfließen kann. Im Betrieb zeigt sich, daß der Emissionsstrom die günstigste Regelgröße für die Aufdampfrate darstellt. Der Filamentstrom zur Erzeugung der dann beschleunigten Elektronen, sollte nach dem Aufdampfprozeß (typischer Betriebswert: 2,0 bis 2,3 A) nur auf etwa 1,2 A heruntergefahren werden. Die Versprödung des Filaments durch Carbidbildung kann sonst beim Abkühlen einen Bruch des Filaments hervorrufen. Während der Kohlenstoffdeponierung liegt der Druck in der Präparationskammer bei etwa 2×10^{-7} Pa. Um diese Vakuumverhältnisse zu gewährleisten war eine Verbesserung des Pumpsystems erforderlich. Der Turbomolekularpumpe wurde dazu ein Kühlbehälter für flüssigen Stickstoff mit integriertem Titansublimator vorgeschaltet. Der Einbau eines Infrarotheizers gestattet ein effizientes Ausheizen der Kammer nach dem Belüften und erneuten Evakuieren des Systems.

4 Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoffschichten

Zur Herstellung dünner Kohlenstoffschichten gibt es eine Reihe verschiedener Verfahren wie Magnetron-Zerstäuben [Srivasta et al. (1984); Logothetidis et al. (1999)], Exposition von Oberflächen in Plasmen [Bhattacharyya et al. (1996); Zeinert et al. (1998); Racine et al. (1998)], Ionenstrahldeposition [Wang et al. (1997b); Ullmann (1997); Cuomo et al. (1990)] oder Elektronenstrahlverdampfen von Graphit im Ultrahochvakuum [Schelz et al. (1996); Besold et al. (1997)]. Besonders die zuletzt genannte Methode ermöglicht eine ausgezeichnete Kontrolle der Präparationsparameter während der Kohlenstoffabscheidung und liefert Schichten, die im Rahmen der XPS-Nachweisgrenzen keinerlei Kontaminationen fremder Elemente aufweisen. Damit können Kohlenstoffadsorbatschichten mit Dicken im Nanometerbereich präpariert werden, die ideale Voraussetzungen zur Untersuchung der Wechselwirkungen im Bereich der Grenzfläche Kohlenstoff/Substrat bieten. Die Abbildung 7 zeigt ein XPS-Übersichtsspektrum einer solchen Kohlenstoffschicht auf einer Wolframoberfläche. Neben der stärksten Linie des Kohlenstoffschicht auf einer Wolframoberfläche. Neben der stärksten Linie des Koh-

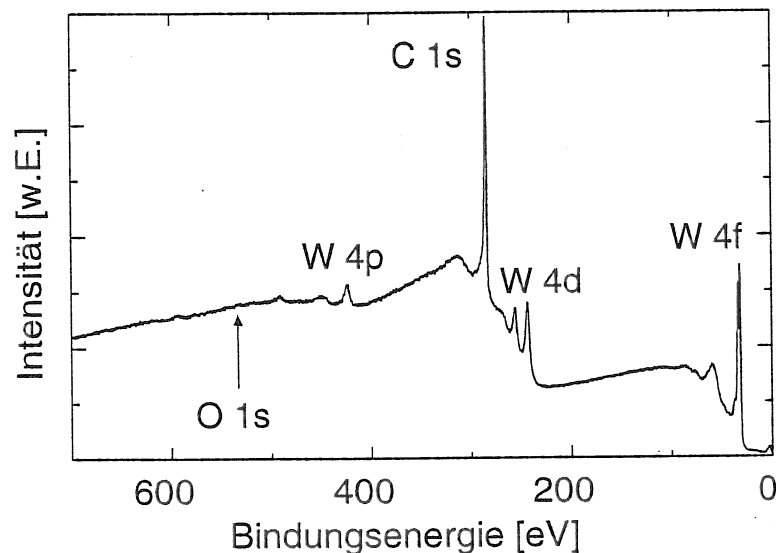


Abbildung 7: Übersichtsspektrum einer Kohlenstoffschicht auf Wolfram. Neben der C 1s-, sowie der W 4f-Linien sind weitere Wolfram Rumpfniveaus eingezeichnet. Der Pfeil gibt die Bindungsenergie an bei der ein O 1s-Signal zu erwarten wäre.

lenstoffs, die dem Kohlenstoff 1s-Rumpfniveau zuzuordnen ist, erkennt man die Wolfram 4f-Linien, sowie weitere Wolfram-Rumpfniveaus, die teilweise in der Abbildung gekennzeichnet sind. Der Pfeil markiert die Bindungsenergie, bei der man die Sauerstoff 1s-Linie, als stärkste zu erwartende Verunreinigung, sehen würde. In der Abbildung 8 sind

Detailspektren der W $4f_{7/2}$ - und C 1s-Bindungsenergieintervalle vor und nach der Präparation der Kohlenstoffschicht dargestellt. Alle in diesem Kapitel gezeigten Detailspektren sind mit der höchsten praktisch noch nutzbaren Auflösung des Elektronenanalysators aufgenommen (Durchtrittsenergie: 2,95 eV), um möglichst präzise Informationen über die Bindungszustände des präparierten Kohlenstoffs zu erhalten. Hierbei wird die Meßdauer durch den C 1s-Energiebereich bestimmt, weil der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von C 1s-Photoelektronen deutlich geringer ist als die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation der in dieser Arbeit verwendeten Substrate. Je nach präparierter Kohlenstoffmenge und den damit erhaltenen C 1s-Intensitäten sind Meßzeiten bis zu einigen Stunden für die Aufnahme eines Spektrums erforderlich. Das in dieser Messung verwendete Wolframsubstrat, ein W(111) Einkristall, wurde zunächst durch Heizen bis 1670 K und Zerstäuben der Oberfläche mit 5,0 keV Ar^+ Ionen gereinigt. Im C 1s-Spektrum erkennt man nach dieser Behandlung kein Signal. Das bedeutet, daß mögliche Restbedeckungen unterhalb der C 1s-Nachweisgrenze von etwa 0,5 % liegen. Das Wolframspektrum zeigt das W $4f_{7/2}$ -Signal bei der aus der Literatur für elementares Wolfram bekannten Bindungsenergie von 31,4 eV [Moulder et al. (1995)]. Nach dem Aufbringen der Kohlenstoffschicht erkennt man deutlich eine Intensitätsabnahme, welche durch die Abschwächung der vom Wolfram emittierten Photoelektronen durch den darüberliegenden Kohlenstoff hervorgerufen wird. Aus der Abnahme der Wolframintensität läßt sich die Dicke der präparierten Schicht mit der in Kapitel 2 im Abschnitt 2.2.2 erläuterten Gleichung (8) abschätzen [Briggs und Seah (1985)]. In dem hier gezeigten Beispiel beträgt die Schichtdicke 2,4 nm. Im Energiebereich der W $4f_{7/2}$ -Photoelektronen erkennt man außer der Abnahme der Intensität keine signifikanten Veränderungen. Lage und Halbwertsbreite der gezeigten Linie sind vor und nach der Präparation der Kohlenstoffschicht identisch. Damit kann man schon aus dem W $4f_{7/2}$ -Signal folgern, daß der aufgebrauchte Kohlenstoff noch nicht in größerem Maße mit dem Wolframsubstrat reagiert hat und im wesentlichen elementar vorliegen sollte. Das C 1s-Signal zeigt eine deutliche Asymmetrie. Im Bereich höherer Bindungsenergien erkennt man eine Schulter, die zeigt, daß zumindest zwei verschiedene Bindungszustände des Kohlenstoffs existieren. In der Abbildung 8 ist neben der gemessenen Kurve eine Anpassung des Spektrums mit zwei Anteilen gezeigt. Damit läßt sich bereits eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Signal erzielen, wenngleich im Bereich niedriger Bindungsenergien noch eine leichte Abweichung von Anpassung und Daten zu erkennen ist. Bevor nun eine systematische Studie des Reaktionsverhaltens der präparierten Kohlenstoffschichten auf verschiedenen Substraten erfolgen kann, soll eine nähere Untersuchung der Schichten deren Struktur und das damit verbundene Erscheinungsbild im XPS-Signal zeigen. So muß sich zunächst die Annahme zweier verschiedener Bindungszustände des aufgebrauchten Kohlenstoffs

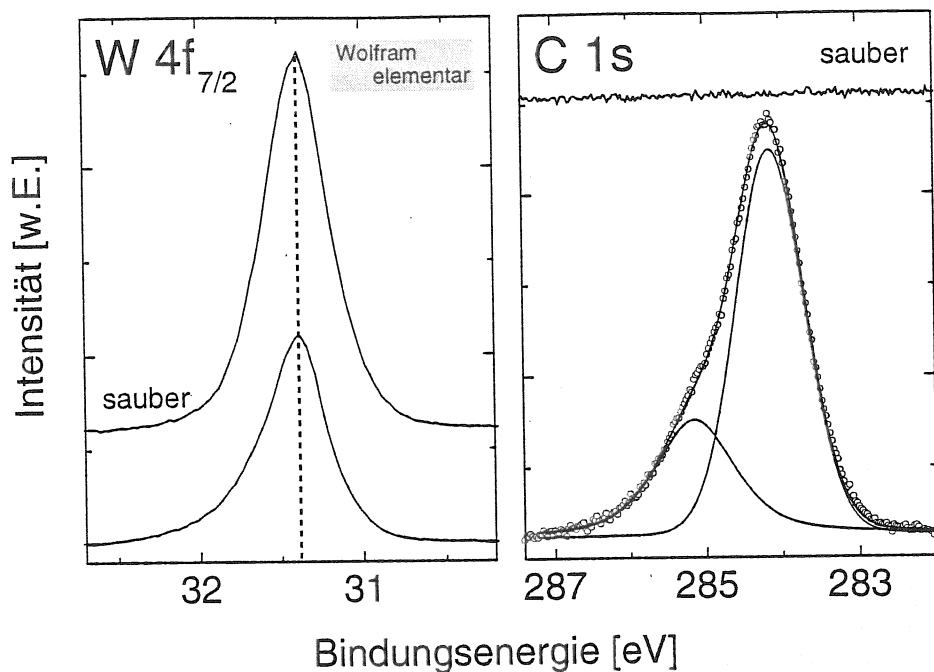


Abbildung 8: Detailspektren vor und nach dem Aufbringen einer 2,4 nm dicken Kohlenstoffschicht. Im C 1s-Energiebereich sind für das Spektrum nach der Präparation die gemessenen Daten als Kreise dargestellt, weiterhin ist eine Anpassung mit zwei Anteilen und die sich daraus ergebende Gesamtkurve eingezeichnet.

bestätigen und deren Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur studiert werden. Einen weiteren Untersuchungsgegenstand stellt der Einfluß des Edelgas-Ionenbeschusses auf die Kohlenstoffschichten dar. Dadurch werden Änderungen der atomaren Anordnung der Kohlenstoffatome und somit auch derer Bindungen hervorgerufen. Erst mit diesem Wissen kann man die Bildung chemischer Verbindungen mit reaktiven Substraten von möglichen Veränderungen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des elementaren Kohlenstoffs unterscheiden. Am Anfang der Untersuchung sollen Eigenschaften und Struktur des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Erscheinungsformen ins Gedächtnis gerufen werden.

4.1 Eigenschaften und Struktur von Kohlenstoff

In diesem Abschnitt finden sich die Grundlagen über die verschiedenen Strukturen von elementarem Kohlenstoff und deren zugrundeliegende Bindungen. Dies ist gerade im Hinblick auf die in dieser Arbeit verwendete Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie wichtig, weil mit dieser Methode über die Messung des Bindungszustands Rückschlüsse auf die Eigenschaften des untersuchten Systems erfolgen. Im elementaren Kohlenstoff werden die Atome in einem ausgedehnten Netzwerk kovalenter Bindungen zusammen-

gehalten. Das Aufbrechen dieser Bindungen erfordert einen großen Energiebetrag (z.B. C-C Bindung im Diamant: 3,7 eV). Durch die Bildung von vier kovalenten Bindungen wird die Edelgaskonfiguration des Neons erreicht. Kohlenstoff zeichnet sich durch die besondere Fähigkeit aus, Verbindungen zu bilden, in denen viele Kohlenstoffatome miteinander zu Ketten oder Ringen verbunden sind. Elementarer Kohlenstoff tritt in den kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit auf. Diamant besteht aus einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur, in der jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch mit vier anderen Kohlenstoffatomen kovalent verknüpft ist (Abstand: 0,154 nm). Die Kohlenstoffatome sind dort sp^3 -hybridisiert. Aus dieser Bindungsstruktur ergeben sich die bekannten Eigenschaften des Diamants [Mortimer (1987); Christensen (1968)]. Ein Graphitkristall ist aus ebenen Schichten aufgebaut, in denen regelmäßige Sechsecke aus Kohlenstoffatomen verknüpft sind. Die parallel gestapelten Schichten werden nur durch relativ schwache van der Waalssche Kräfte zusammengehalten. Der Abstand zwischen Kohlenstoffatomen benachbarter Schichten beträgt 0,335 nm. In den Schichten sind es 0,142 nm. Die Schichten lassen sich leicht gegeneinander verschieben. In einer Graphitebene ist jedes Kohlenstoffatom an drei andere gebunden, alle Bindungen sind völlig gleichartig. Jedes Kohlenstoffatom bildet jeweils eine σ -Bindung mit drei anderen Kohlenstoffatomen unter Besetzung von sp^2 -Hybridorbitalen. Zu den σ -Bindungen trägt jedes Kohlenstoffatom drei Valenzelektronen bei. Das vierte daran nicht beteiligte Valenzelektron gehört zu einem senkrecht zur Schicht orientierten p-Orbital. Das Überlappen der p-Orbitale angrenzender Kohlenstoffatome führt zur Entstehung eines ausgedehnten, sich über die gesamte Schicht erstreckenden, delokalisierten π -Bindungssystems. In dem π -Bindungssystem sind die Elektronen verschiebbar, daher ist Graphit ein elektrischer Leiter [Holleman und Wiberg (1985)].

Neben den kristallinen Erscheinungsformen des Kohlenstoffs sind insbesondere bei den, mit den oben beschriebenen Methoden, hergestellten dünnen Schichten, ungeordnete Kohlenstoffkonfigurationen zu finden. Dafür wird allgemein der Begriff amorpher Kohlenstoff verwendet (a-C). Das soll zum Ausdruck bringen, daß keine langreichweitige Ordnung der Kohlenstoffatome vorliegt. Dies äußert sich im Allgemeinen darin, daß Röntgendiffraktionsuntersuchungen keine klaren Reflexe liefern. Im amorphen Kohlenstoff findet man sowohl sp^2 - wie auch sp^3 -Bindungen und deren Verhältnis stellt bei der Beschreibung eine charakteristische Größe dar [Robertson (1986)]. Abhängig von der Präparationstechnik ergeben sich deutliche Unterschiede in den Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffs, besonders bezüglich der Leitfähigkeit, Dichte und Härte. Bei der Herstellung diamantartiger Kohlenstoffschichten (DLC) stellt sich stets die Frage nach der Bindungsstruktur [Dementjev et al. (1998); Calliari et al. (1998)]. Mit ver-

schiedenen Meßmethoden erzielte Ergebnisse stimmen bezüglich des sp^3/sp^2 -Verhältnisses häufig nicht überein [Leung et al. (1999)] und werden durch die gegebenenfalls zur Erhöhung der Härte erfolgten Terminierung der Kohlenstoffbindungen mit Wasserstoff bestimmt (a-C:H Schichten [Robertson (1992)]). In der XPS-Analyse äußern sich sp^2 - beziehungsweise sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome durch eine deutliche Bindungsenergieverschiebung [Diaz et al. (1996)]. Jedoch führt auch ein lediglich gestörtes graphitartiges Netzwerk zu einer Verschiebung der Bindungsenergie [Reinke und Oelhafen (1998)]. Die Interpretation derartiger Bindungsenergieverschiebungen wird in der Diskussion der Meßergebnisse am Ende des Kapitels eine zentrale Rolle spielen. Bei einer genaueren Analyse der Hybridisierung von Kohlenstoff kann die Spektroskopie des Valenzbands [Briggs (1978)] helfen, um π - beziehungsweise σ -Elektronenzustände zu identifizieren. Allerdings reichen die mit XPS erzielbaren Intensitäten im Bereich des Valenzbands für verlässliche Aussagen nicht aus. Bei der Charakterisierung der in dieser Arbeit präparierten dünnen Kohlenstoffschichten hinsichtlich ihrer lokalen Struktur steht die Frage nach deren Einfluß auf die spätere Analyse von chemischen Reaktionen im Vordergrund.

4.2 Präparation von Kohlenstoffschichten auf Gold

Um die Kohlenstoffschichten näher zu charakterisieren, benötigt man zunächst ein Substrat, mit dem der Kohlenstoff nicht reagiert. Hierzu kommt ein Edelmetall wie Gold in Betracht. Es sind einige Untersuchungen zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Goldoberflächen publiziert [Pireaux et al. (1984); Linsmeier und Wanner (2000); Juodkazis et al. (2000)]. Es tritt keine chemische Reaktion zwischen Kohlenstoff und Gold auf. In der Literatur findet das System Kohlenstoff-Gold in jüngster Zeit lediglich im Hinblick auf die Erzeugung von selbstorganisierenden Nanostrukturen größere Beachtung [Feldheim und Keating (1998); Oku und Saganuma (2000)]. Zur Charakterisierung der Kohlenstoffschichten werden diese auf polykristallinem Gold als nicht reaktiver Unterlage präpariert. In der Abbildung 9 sind XPS-Spektren der Kohlenstoffschichten von nominell 0,1 nm bis zu einer Schichtdicke, die die mittlere freie Weglänge der Au $4f_{7/2}$ -Photoelektronen ($\lambda=2,7$ nm) überschreitet, dargestellt. Man erkennt die Zunahme der C 1s-Intensität mit steigender Kohlenstoffbedeckung. Angefangen von der dünnsten bis zu der Kohlenstoffschicht mit 0,6 nm Dicke sieht man eine Verschiebung der Bindungsenergie von 283,9 eV bis zu 284,2 eV. Bei höheren Bedeckungen bleibt das Maximum des C 1s-Kohlenstoffsignals bei dieser Bindungsenergie. Eine eindeutige Aufklärung der Bindungsenergieverschiebung bei Kohlenstoffbedeckungen im Monolagenbereich (1 ML: $\sim 0,3$ nm) ist aus den hier gezeigten Messungen nicht möglich. Die Ursache muß darin gesucht werden, daß auf der Goldoberfläche einzelne Kohlenstoffatome, beziehungsweise Ansammlungen von Kohlenstoffatomen vorliegen, die noch kein Netzwerk von

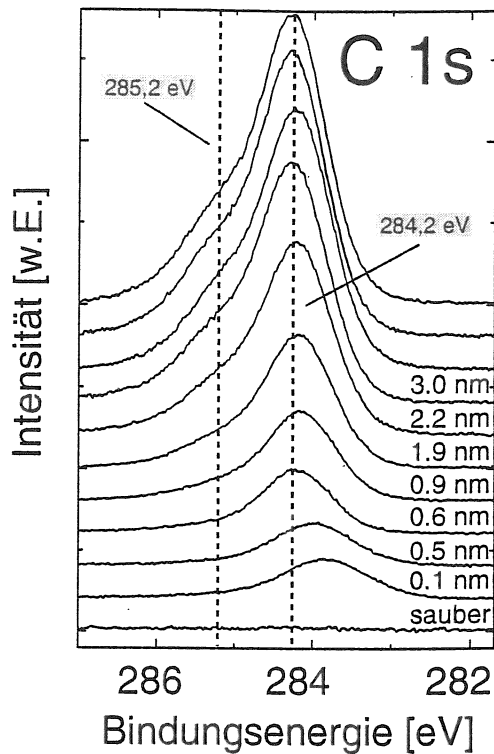


Abbildung 9: Es werden Kohlenstoffschichten verschiedener Dicke auf einem polykristallinem Goldsubstrat präpariert. Bei Bedeckungen von 0,1 nm bis 0,6 nm erhält man eine C 1s-Bindungsenergieverschiebung des Intensitätsmaximums von 283,9 eV bis zu 284,2 eV mit zunehmender Dicke. Bei Kohlenstoffschichten von mehr als 0,6 nm Schichtdicke bleibt das Bindungsenergiemaximum bei 284,2 eV. Ein weiterer Bindungszustand des Kohlenstoffs wird durch das Signal bei der Bindungsenergie von 285,2 eV angezeigt.

Kohlenstoffbindungen aufbauen. Grundsätzlich bedeutet eine geringere Bindungsenergie eine höhere Elektronendichte im Bereich des betreffenden Atoms, so daß zum Entfernen des Photoelektrons aus dem Rumpfniveau eine geringere Energie notwendig ist. Dies ist typisch für Atome auf Metalloberflächen [Egelhoff (1987)]. Die Ausbildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen führt zum Ladungstransfer und damit zur Verringerung der Elektronendichte. Daher kann man annehmen, daß ab einer Schichtdicke von 0,6 nm der Großteil der Kohlenstoffatome in eine Kohlenstoffmatrix eingebunden ist und keine weitere Verschiebung des Bindungsenergiemaximums mehr auftritt. Mit steigender Kohlenstoffbedeckung wird die Asymmetrie des Kohlenstoffsignals deutlich, die in der Abbildung 8 schon für die Kohlenstoffschicht auf dem Wolframsubstrat sichtbar war. Ab einer Schichtdicke von 0,9 nm erkennt man das Ausbilden einer Schulter in der höherenergetischen Flanke des Signals. Eine sehr gute Anpassung der Spektren hier erreicht man mit zwei Bindungszuständen. Dabei betragen die Bindungsenergien 284,2 eV (FWHM: 1,0 eV) und 285,2 eV (FWHM: 1,2 eV), wobei die Halbwertsbreite der höherenergetischen Linie signifikant größer ist. Der Anteil mit der höheren Bindungsenergie beträgt etwa 40 % der C 1s-Gesamtintensität für Kohlenstoffschichten mit mehr als 3,0 nm Dicke. Das Au 4f_{7/2}-Signal zeigt keine Bindungsenergieverschiebung, es verringert sich lediglich die Intensität durch die Abschwächung der Au 4f_{7/2}-Photoelektronen in der bedeckenden Kohlenstoffschicht. Damit kann auch aus dem C 1s-Signal ausgeschlossen werden, daß bei der in Abbildung 8 gezeigten Probenpräparation von Kohlenstoff auf Wolfram ein wesentlicher Anteil des Kohlenstoffs chemisch reagiert. Beide durch die Anpassung der

Spektren postulierten Zustände werden durch elementaren Kohlenstoff hervorgerufen. Für Referenzproben von hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) und pyrolytischen Graphit mißt man mit der hier verwendeten Apparatur Bindungsenergien von 284,5 eV beziehungsweise 284,4 eV. Der Bindungszustand mit 284,2 eV in der präparierten Kohlenstoffschicht kann durch eine ähnliche Ladungsdichteverteilung um das, das Photoelektron emittierende Kohlenstoffatom hervorgerufen werden, wie man sie im Graphit findet. Damit läßt sich schließen, daß diese Kohlenstoffatome ähnliche Bindungen wie in einer graphitartigen Umgebung besitzen und sp^2 -hybridisiert sind. Um mehr über die beiden Bindungszustände zu lernen und die für die weiteren Experimente wichtige Frage zu klären, wie sich die Bindungsstruktur des Kohlenstoffs bei Zufuhr von thermischer Energie ändert, dienen die im nächsten Abschnitt dargestellten Messungen.

4.3 Temperaturabhängiges Verhalten der Kohlenstoffschichten

Zur Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens wird eine 4,5 nm Kohlenstoffschicht, wiederum auf Gold abgeschieden. Nach der Kohlenstoffpräparation zeigt das C 1s-Signal das bereits aus der bisherigen Betrachtung bekannte Erscheinungsbild. Von dieser Probe wird ein Heizprofil, beginnend bei 470 K, in Schritten von 100 K, bis zu einer Temperatur von 1170 K angefertigt. Die dazugehörenden Spektren sind in der Abbildung 10a dargestellt. Bei jedem Heizschritt beträgt die Aufheizdauer 10 min und jede Temperatur wird für 30 min konstant gehalten. Die Heizschritte bis 970 K können direkt in der Analyseposition durchgeführt werden. Für die höheren Temperaturen ist der Transfer in die Präparationskammer und die Verwendung der Elektronenstoßheizung erforderlich. Durch das Heizen tritt keine Änderung der Gesamtintensität des C 1s-Signals auf. In der Abbildung 10b sind die Gold- beziehungsweise Kohlenstoffmengen, sowie die Anteile der verschiedenen Kohlenstoff-Bindungszustände, gezeigt. Aus dieser Auftragung wird deutlich, daß bis zu einer Temperatur von 1170 K weder eine Diffusion von Kohlenstoff in das Substrat stattfindet, noch eine Reaktion mit Bestandteilen des Restgases zu einer Abnahme des Signals führt. Die Form und Intensität des Au $4f_{7/2}$ -Signals bleibt ebenso unverändert. Es findet unter diesen Bedingungen keine Reaktion mit dem Goldsubstrat statt. Mit zunehmender Temperatur erkennt man in den Spektren der Abbildung 10a eine Verminderung der Halbwertsbreite. Die Intensität unter der Schulter im Bereich höherer Bindungsenergien nimmt ab. Der Kohlenstoffanteil mit der Bindungsenergie von 285,2 eV wandelt sich in die thermodynamisch stabilere Phase mit der C 1s-Bindungsenergie von 284,2 eV um. Aus den bisher gezeigten Messungen läßt sich schließen, daß die Annahme von zwei verschiedenen Bindungszuständen des präparierten Kohlenstoffs als gerechtfertigt erscheint. Die Umwandlung des C 1s-Signals der Kohlenstoffschicht auf der nicht reaktiven Goldoberfläche von zwei in einen Bindungszu-

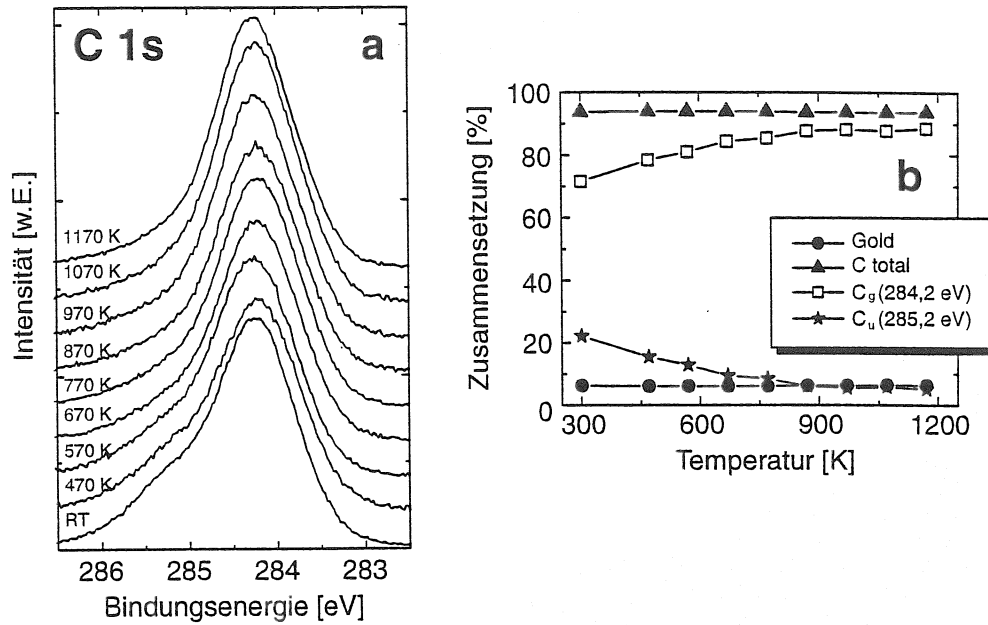


Abbildung 10: Kohlenstoff 1s-Spektren beim Heizen einer Kohlenstoffschicht in 100 K Schritten bis zu einer Temperatur von 1170 K (a) und Auftragung der Gesamtmenge von Gold und Kohlenstoff innerhalb der XPS-Analysetiefe, sowie der Anteile der verschiedenen C 1s-Bindungszustände in Abhängigkeit von der Heiztemperatur.

stand mit zunehmender Temperatur, signalisiert eine Zunahme der Ordnung innerhalb des elementaren Kohlenstoffs. In der Literatur findet man dazu ergänzende Messungen. Eine Untersuchung der thermisch induzierten Strukturänderung bei der Präparation vergleichbarer Kohlenstoffschichten mit Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) von *Reinke und Oelhafen (1997)* zeigt deutlich graphitartige Strukturen nach Präparation von Kohlenstoff bei 1070 K. Die Autoren berichten von einem höheren Anteil an sp^2 -Bindungen gegenüber einer bei Raumtemperatur deponierten Kohlenstoffschicht. Mit der Deponierungstemperatur steigt der graphitartige Charakter der Kohlenstoffschichten an. *Diaz et al. (1996)* finden in 50 nm Kohlenstoffschichten, die mit Laserablation deponiert wurden, ebenfalls zwei Bindungszustände. Mit XPS messen sie C 1s-Bindungsenergien von 284,3 eV für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff und 285,2 eV für den zweiten, einer sp^3 -Hybridisierung zugeordneten Zustand. Heizen der Schichten führt zu einem analogen Verhalten, wie man es in der Abbildung 10 findet. Damit ergibt sich nun für die in den hier präparierten Kohlenstoffschichten gefundenen Bindungszustände die Interpretation, daß die Kohlenstoffatome, deren C 1s-Photoelektronen eine Bindungsenergie von 284,2 eV besitzen, aus einer graphitartigen Umgebung stammen und somit sp^2 -hybridisiert sind. Der zweite Zustand mit einer Bindungsenergie von 285,2 eV kann zu sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff, beziehungsweise zu Kohlenstoffatomen

mit gestörten sp^2 -artigen Bindungen, gehören. Durch Zufuhr von thermischer Energie findet eine Erhöhung der Ordnung statt. Das wird durch die Zunahme des Anteils graphitartig gebundenen Kohlenstoffs deutlich.

4.4 Einfluß des Ionenbeschusses auf Kohlenstoffschichten und Graphit

Im Gegensatz zur Erhöhung der Ordnung in einem System durch die Zufuhr von thermischer Energie kann durch Ionenbeschuß der gegenteilige Effekt erreicht werden [Lau et al. (1993)]. Neben der Abtragung der Oberfläche durch Zerstäubung [Behrlich (1981)] kommt es zur Bildung von Defekten, Leerstellen und Zwischengitteratomen. Die hierbei auftretende Ionen-Festkörperwechselwirkung wurde bereits im Kapitel 2 behandelt. Eine Untersuchung derartiger Wechselwirkungen kann nun helfen, weiteren Aufschluß über die Eigenschaften und Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffschichten zu erhalten. Dazu folgt jetzt ein direkter Vergleich des auf dem Goldsubstrat deponierten Kohlenstoffs mit hoch orientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) hinsichtlich des Verhaltens unter Edelgas-Ionenbeschuß.

In der Abbildung 11 sind die C 1s-Bindungsenergiebereiche von XPS-Messungen an einer 3,7 nm dicken Kohlenstoffschicht und von HOPG im Vergleich gezeigt. Im linken Teil der Abbildung 11 findet sich die präparierte Kohlenstoffschicht auf dem Goldsubstrat. Eingezeichnet sind neben den gemessenen Kurven, hier als Kreise dargestellt, die Anpassung der Spektren mit zwei Bindungszuständen, sowie die sich daraus ergebende Gesamtanpassung. Heizen bei 970 K führt zu der aus dem vorhergehenden Abschnitt bekannten Verringerung der Halbwertsbreite des Signals. Die Abnahme des höherenergetischen Bindungsenergieanteils zeigt sich deutlich. Anschließender Beschuß der Probe mit 1,0 keV Ar^+ Ionen führt zu einer erneuten Zunahme der Asymmetrie und damit zu einem Ansteigen der Kohlenstoffmenge mit dem Bindungszustand bei höherer Bindungsenergie. Allgemein bedeutet dies, daß eine Erhöhung der Unordnung mit einer Zunahme der Kohlenstoffphase mit der Bindungsenergie von 285,2 eV assoziiert werden kann. Im weiteren wird dieser Kohlenstoff als ungeordneter Kohlenstoff bezeichnet, was bedeuten soll, daß die Umgebung der betreffenden Kohlenstoffatome keine geordnete Struktur wie zum Beispiel im Graphit aufweist. Betrachtet man nun im Vergleich mit den präparierten Kohlenstoffschichten den HOPG, so liegt das Bindungsenergiemaximum im C 1s-Energiebereich bei 284,5 eV. die Halbwertsbreite des Signals (FWHM) liegt mit 0,4 eV deutlich unter dem Wert für die präparierten Schichten (0,9 eV). Beschießt man diese Probe mit 1,0 keV Ar^+ Ionen, so bildet sich auch hier eine Schulter bei höherer Bindungsenergie aus. Insgesamt wird das Signal deutlich verbreitert. Mit zunehmender Beschußdauer wächst die Intensität unter

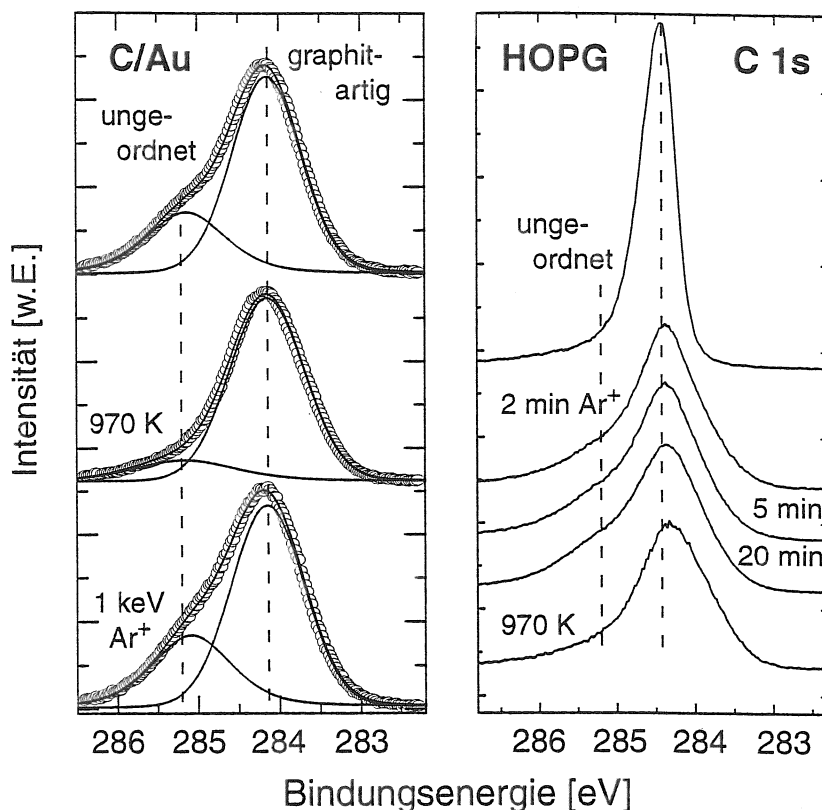


Abbildung 11: Vergleich des Ionenbeschusses von Kohlenstoffschichten und Graphit durch 1,0 keV Ar^+ Ionen. Für das System C/Au sind neben der gemessenen Kurve in Kreisen die Anpassung mit zwei Anteilen sowie die sich daraus ergebende Summenkurve eingezeichnet.

der Schulter an, Form und Lage der niederenergetischen Flanke des Signals bleiben unverändert. Das Erscheinungsbild des ionenstrahlbeschossenen HOPG im XPS-Signal ähnelt dem Spektrum der Kohlenstoffschichten nach der Präparation sehr stark. Heizen des ionenbestrahlten HOPG auf 970 K verursacht auch hier eine Verringerung der Halbwertsbreite des Signals, jedoch wird die ursprüngliche Form nicht wiederhergestellt.

Heizen von Kohlenstoff auf 970 K führt lediglich zu einem frühen Stadium des Graphitbildungsprozesses [P. Lespade und Dresselhaus (1982)]. Auch für die hier gezeigten Untersuchungen des Edelgasionenbeschusses der Kohlenstoffschichten und des HOPG können Messungen aus der Literatur zum Vergleich herangezogen werden. So haben Mansour und Oelhafen (1994) gezeigt, daß Edelgas-Ionenbeschuß von HOPG bei 3,0 keV Projektilenergie eine Störung der Gitterstruktur hervorruft, die Ursache für die Bildung von sp^3 -artigen Bindungen ist. Ähnliches wird von Reinke et al. (1996a,b) berichtet, die durch CVD (Chemical Vapour Deposition) präparierte Kohlenstoffschichten, welche

graphitische Einschlüsse enthalten, mit elektronenstrahlverdampften Kohlenstoffschichten, die partiell graphitisiert sind, vergleichen. Nach 1,0 keV Ar⁺ Ionenbeschuss wird jeweils eine Zerstörung der graphitartigen Strukturen beobachtet. An anderer Stelle wird der Beschuss von amorphem Kohlenstoff direkt mit einer Umwandlung von sp²- in sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome assoziiert [Logothetidis et al. (1998)]. Dieser Effekt scheint jedoch stark abhängig von der Energie der einfallenden Edelgasionen zu sein, denn man findet in der Literatur auch Untersuchungen, die bei einigen hundert keV durchgeführt wurden und nur zu einer Modifikation der graphitartigen Bindungen führen [Chernikov et al. (1996)], beziehungsweise bei amorphem Kohlenstoff sogar ein Anwachsen der Menge sp²-hybridisierter Kohlenstoffatome zeigen [McCulloch et al. (1997)]. Die Schlußfolgerung aus dieser Betrachtung lautet, daß der Ausdruck ungeordneter Kohlenstoff die Kohlenstoffphase mit der Bindungsenergie von 285,2 eV treffend beschreibt, weil sie aus der Störung graphitartiger Strukturen erzeugbar ist und eine geringere Ordnung als Graphit aufweist. Inwieweit eine Umwandlung in eine sp³-artige Struktur vorliegt, oder ob im wesentlichen nur eine Modifikation der sp²-Hybridisierung auftritt, kann hier nicht quantifiziert werden.

4.5 Struktur der präparierten Kohlenstoffschichten

Nach der ausführlichen Diskussion der beiden sich aus den XPS-Messungen ergebenden Bindungszustände, in den durch das Elektronenstrahlverdampfen hergestellten Kohlenstoffschichten, können Messungen, die eine direkte Abbildung der vorhandenen atomaren Strukturen bieten, ergänzende Hinweise für die Interpretation der XPS-Daten liefern. In der Literatur gibt es dazu Arbeiten, die hier kurz zitiert werden sollen: Besold et al. (1997) haben Röntgendiffraktionsmessungen von derartigen Kohlenstoffschichten auf Glas und Silicium durchgeführt. Sie zeigen keine Hinweise auf eine kristalline Ordnung. Mit Rastertunnelmikroskopie (STM) finden sie jedoch Strukturen im Nanometerbereich und Cluster mit einer maximalen Größe von 1,5 nm. Messungen dieser Schichten mit Ramanspektroskopie geben Hinweise auf eine graphitartige Bindung eines Teils des Kohlenstoffs. Die Autoren folgern, daß der aufgebrauchte Kohlenstoff Mikrokrystalle bildet, in denen er graphitartig gebunden ist. In den Randbereichen der Kristalle ist die trigonale, sp²-artige Bindungsstruktur gestört. Eine weitere Arbeit über die Struktur von aufgedampften Kohlenstoffschichten kommt zu ähnlichen Ergebnissen. Mit Hilfe von UPS identifiziert man graphitartige Bindungen, die sich von amorphem Kohlenstoff signifikant unterscheiden. Mit steigender Substrattemperatur bei der Präparation nimmt der graphitische Charakter der Kohlenstoffschichten zu. Diese Aussage wird durch zusätzliche Messungen mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) und Ramanspektroskopie untermauert. Darin wird ein großer Anteil an sp²-

Bindungen erkennbar. Auch in dieser Arbeit werden mit dem Rastertunnelmikroskop graphitartige Inseln mit einer Größe von maximal 2 nm detektiert. Zufuhr von thermischer Energie führt zur Vergrößerung der graphitischen Bereiche [Schelz et al. (1996)].

Mit den in den vorhergehenden Abschnitten gezeigten Messungen und den aus der Literatur bekannten Informationen ergibt sich nun folgendes Gesamtbild für die Struktur der bei Raumtemperatur präparierten Kohlenstoffschichten: Es existieren zwei Bindungszustände. Einer gehört zu graphitartig gebundenem Kohlenstoff und besitzt eine C 1s-Bindungsenergie von 284,2 eV. Dabei handelt es sich um Kohlenstoffatome, die sich im Inneren von Kohlenstoffkristalliten mit einer Ausdehnung von maximal 2 nm befinden und eine graphitartige Umgebung besitzen. Diese Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. In den Randbereichen der Kristallite und zwischen den verschiedenen Kristalliten findet man gestörte sp^2 - beziehungsweise sp^3 -artige Bindungen. Es gibt dort keine geordnete Struktur. Inwieweit sp^3 -Bindungen auftreten, kann aus den vorliegenden Messungen nicht eindeutig beantwortet werden. Es stellt sich die Frage was mit dem vierten, im Graphit die π -Bindung erzeugenden, Elektron geschieht. Von der Ausbildung einer diamantartigen Struktur kann nicht ausgegangen werden. Ebenfalls ist das Absättigen der vierten Bindung der Kohlenstoffatome durch Wasserstoff in größerer Anzahl nicht zu erwarten. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen der nicht graphitartigen Phase sind anscheinend uneinheitlich, was man an der großen Halbwertsbreite des XPS-Signals bei 285,2 eV erkennt. Da diese Phase, wie ausführlich erläutert, durch die Störung der graphitischen Ordnung erzeugt werden kann, findet dafür die anschauliche Bezeichnung „ungeordneter Kohlenstoff“ Verwendung. Der Übergang des ungeordneten Kohlenstoffs in eine geordnete, graphitartige Struktur bei Zufuhr von thermischer Energie führt zur Veränderung des C 1s-Signals. Im XPS-Signal mißt man eine Intensitätszunahme bei 284,2 eV mit steigender Menge graphitartigen Kohlenstoffs. Der ungeordnete Kohlenstoff wandelt sich jedoch bei den hier erreichbaren Heiztemperaturen nicht vollständig in den Graphitartigen um. Die noch immer große Halbwertsbreite des C 1s-Signals zeigt den noch vorhandenen Unterschied zum makroskopischen Graphitkristall an. Die in diesem Kapitel geschilderten Beobachtungen müssen in der weiteren Untersuchung von den Bindungsenergieverschiebungen, die durch Bildung chemischer Verbindungen auf reaktiven Substraten zustandekommen, unterschieden werden. Mit dem hier erlangten Vorwissen kann nun eine Analyse der Carbidisierungsvorgänge von Kohlenstoff auf Silicium, Titan und Wolfram erfolgen.

5 Überblick zur Carbidbildung

In der Literatur findet man bereits Arbeiten, die sich mit der Carbidbildung von Silicium, Titan und Wolfram beschäftigen [Roth et al. (1996); Tachibana et al. (1992); Yeh et al. (1996)]. Dabei werden Schichten der genannten Elemente auf Graphit beziehungsweise Diamant abgeschieden und die Autoren zeigen, daß es durch Zufuhr thermischer Energie zur Verbindungsbildung kommt. Allerdings reichen die durchgeführten Untersuchungen nicht aus, um das Reaktionsverhalten des Kohlenstoffs mit den verschiedenen Elementen detailliert zu beschreiben. Das liegt sowohl an den apparativen Voraussetzungen wie auch an der Art der Experimentführung. Ein Studium der Carbidbildungsprozesse mit XPS sollte idealerweise im wesentlichen anhand der Auswertung des C 1s-Rumpfniveaus stattfinden. Dieses bietet aufgrund größerer Bindungsenergieverschiebungen bei der Verbindungsbildung dazu die besten Voraussetzungen. In diesem Kapitel werden die Reaktionen beim Heizen von Kohlenstoffschichten auf den Elementen Silicium, Titan und Wolfram im Vergleich dargestellt. Abhängig von der Struktur der Atomanordnung und von der Art der Bindung zwischen den Atomen kommt es zu erheblichen Unterschieden beim Carbidbildungsprozeß. Bevor die genannten Beispiele im Detail betrachtet werden, zeigt ein Überblick die verschiedenen Klassen von Carbiden und die daraus resultierenden Unterschiede bezüglich des Reaktionsverhaltens.

5.1 Die verschiedenen Klassen von Carbiden und ihre Eigenschaften

Allgemein versteht man unter Carbiden Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen und Nichtmetallen geringerer Elektronegativität. Man unterteilt die Carbide entsprechend der drei chemischen Bindungsarten in ionische Carbide, kovalente Carbide und metallische Carbide. In der Tabelle 1 sind Beispiele für die verschiedenen Carbidklassen angegeben [Holleman und Wiberg (1985)]. Einen typischen Vertreter für die ioni-

Carbidklasse	Beispiel
ionisch	Be_2C , Al_4C_3
kovalent	SiC, Borcarbide
metallisch	Ti, Zr, Hf, Ta, Mo, W

Tabelle 1: Typische Vertreter für die verschiedenen Carbidklassen. Bei den Metallen sind nur die Elemente angegeben, weil verschiedene Stöchiometrien vorkommen können.

schen Carbide, die in den Lehrbüchern der Chemie häufig auch als salzartige Carbide bezeichnet werden, stellt das Berylliumcarbid dar. Darin ist der Kohlenstoff als isoliertes C^{4-} -Methanidion im Gitter enthalten. Aufgrund der Eigenschaft, bei der Hydro-

lyse Methan zu bilden, bezeichnet man Verbindungen wie Be_2C auch als Methanide. Die Carbidbildung von Kohlenstoff auf Beryllium wurde von *Goldstraß et al. (2001)* im Detail untersucht. Bei 570 K beginnt der Carbidbildungsprozeß und er endet bei 770 K in stöchiometrischem Be_2C . Signifikante Diffusion des Kohlenstoffs im Substrat wird nicht festgestellt. Die kovalenten Carbide werden von Elementen etwa gleicher Elektronegativität wie Kohlenstoff gebildet. Dabei entstehen sehr stabile Bindungen. Dementsprechend sind diese Verbindungen sehr hart, schwer schmelzbar und chemisch inert. Stellvertretend für diese Carbidklasse wird im folgenden das Siliciumcarbid SiC näher betrachtet. Als dritte Klasse bleiben die von den Übergangsmetallen gebildeten metallischen Carbide, welche im Bezug auf ihre atomare Struktur auch als Einlagerungscarbide bezeichnet werden. Sie entstehen im allgemeinen dadurch, daß Kohlenstoffatome die oktaedrischen Lücken der Kugelpackungen der Metallatome besetzen. Voraussetzung hierfür ist ein Metallradius von mehr als 0,13 nm [*Holleman und Wiberg (1985)*]. Ein Beispiel für ein solches Einlagerungscarbid ist Titancarbid. Titan besitzt eine hexagonal-dichteste-Kugelpackung (hcp; Abbildung 12a). Darin gibt es genausoviele Oktaederlücken wie Metallatome. Sukzessives Besetzen dieser Zwischengitterplätze führt

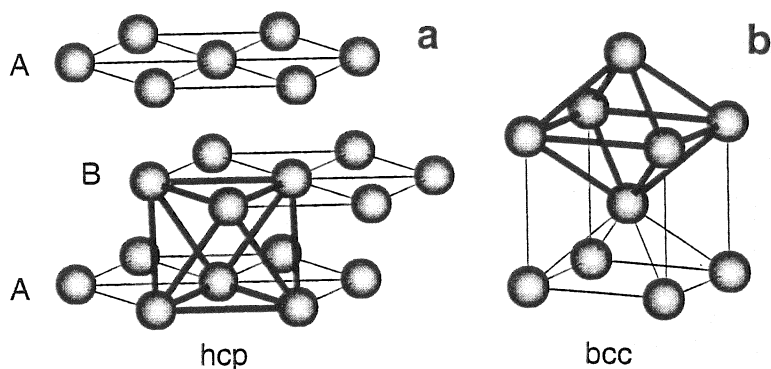


Abbildung 12: Darstellung der Oktaederlücken in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) und in der kubisch raumzentrierten Struktur (bcc).

zu Subcarbiden des Titans. So finden *Khaenko et al. (1980)* Ti_8C_5 und *Dzhalabadze et al. (1998)* berichten von Ti_6C_5 . Sind alle Oktaederlücken mit Kohlenstoffatomen besetzt, so erhält man das Titanmonocarbide TiC , das eine NaCl-Struktur annimmt [*Christensen (1978)*]. Es erreicht keine exakte 1:1 Stöchiometrie, man findet lediglich $\text{TiC}_{0,95}$ [*Massalski et al. (1996)*]. Das bedeutet, daß in einem Titancarbidkristall stets Leerstellen durch fehlende Kohlenstoffatome vorhanden sind [*van Loo und Bastin (1989)*]. Das elementare Wolfram, als zweites Beispiel für ein Einlagerungscarbide bildendes Metall, besitzt eine kubisch raumzentrierte Struktur, wie sie in Abbildung 12b gezeigt ist. Auch hier besetzen die Kohlenstoffatome die Oktaederlücken. Die beim Kohlenstoffeinbau auftretende Gitterverzerrung des Wolframgitters bewirkt einen Übergang der Wolframatom

in eine hexagonal-dichteste-Kugelpackung, wenn gemäß der Formel M_2C (M =Metall) jede zweite Oktaederlücke besetzt ist. Das beobachtet man beim W_2C [Epicier *et al.* (1988)]. Dabei wechseln sich besetzte und unbesetzte Oktaederlücken schichtenweise ab. Prototyp für diese Kristallstruktur ist das CdI_2 . Das Wolframmonocarbide bildet einen speziellen WC-Typ [Leciejewicz (1961)]. Die Metallatome ordnen sich in einer hexagonal-primitiven Kugelpackung an, in der die Wolframatomer trigonale Prismen bilden. In deren Mitte befinden sich die Kohlenstoffatome [Müller (1992)]. Die hier untersuchten Einlagerungscarbide zeichnen sich aufgrund ihrer Struktur durch hohe Schmelzpunkte und eine große Härte aus.

5.2 Präparation dünner Kohlenstoffschichten auf verschiedenen Substraten

In einer ersten Meßreihe werden nur sehr geringe Mengen Kohlenstoff auf den zuvor gereinigten Substraten von Silicium, Titan und Wolfram bei Raumtemperatur (≈ 300 K) präpariert. Damit soll das Verhalten der Kohlenstoffatome direkt an der Grenzfläche Kohlenstoff/Substrat studiert werden. Das ermöglicht eine Aussage darüber treffen zu können, ob es bereits bei der Präparation zu einer chemischen Reaktion zwischen Kohlenstoff und Substrat kommt. Bei dem Siliciumsubstrat handelt es sich um einen Si(111)-Wafer, in den anderen Fällen sind es polykristalline Metallsubstrate. Alle Proben besitzen eine Oberfläche von etwa 1 cm^2 und sind etwa 1 mm dick. Die Reinigung erfolgt durch Heizen (970 K) und gleichzeitiges Zerstäuben der Oberfläche mit Ar^+ -Ionen. Alle Proben weisen im Rahmen der XPS-Sensitivität nach der Reinigung keinerlei Kontaminationen fremder Elemente auf. In der Abbildung 13 sind die C 1s-Signale des präparierten Kohlenstoffs ohne Abzug eines Untergrundes aufgetragen. Aus den XPS-Intensitäten ergeben sich für Silicium und Wolfram Bedeckungen von weniger als einer Monolage (ML), für Titan findet man etwa zwei Monolagen Kohlenstoff. In allen drei Fällen mißt man Intensität bei Bindungsenergiewerten, die charakteristisch für die zugehörigen Carbide sind [Moulder *et al.* (1995)]. Der grau unterlegte Bereich kennzeichnet die Bindungsenergie, bei der man Intensität für den elementaren Kohlenstoff erwartet. Für die dünnen Kohlenstoffbedeckungen von Silicium und Wolfram ist praktisch die gesamte C 1s-Intensität bei der Bindungsenergie des Carbids lokalisiert. Beim Silicium erkennt man im Bereich des elementaren Kohlenstoffs lediglich eine Schulter. Der starke Intensitätsanstieg im Wolframsignal ist auf das $W\ 4d_{3/2}$ -Signal zurückzuführen und unabhängig vom C 1s-Signal. Bei der größeren Kohlenstoffbedeckung des Titans findet sich auch eine größere Intensität bei der Bindungsenergie des elementaren Kohlenstoffs und man detektiert zusätzlich Intensität zwischen den beiden Signalen. Somit erhält man für alle drei Substrate bei einer geringen Bedeckung mit Kohlenstoff Intensität in den

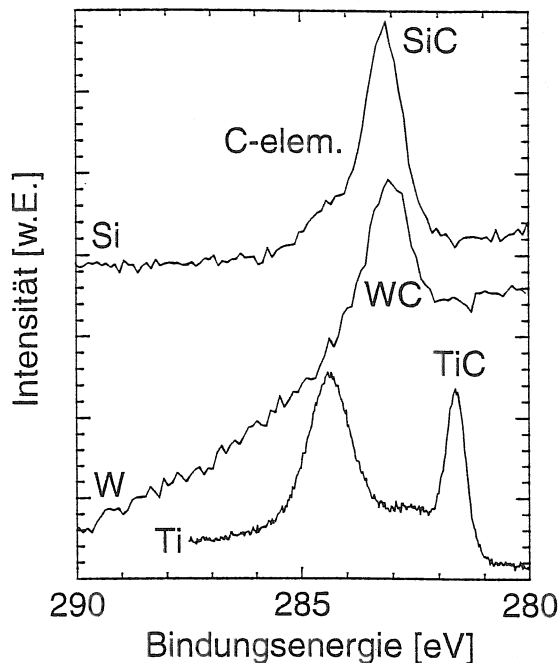


Abbildung 13: Aufbringen dünner Kohlenstoffschichten auf Silicium, Titan und Wolfram. Dargestellt sind XPS-Spektren ohne Untergrundabzug. Man findet für Silicium und Wolfram Kohlenstoffbedeckungen von weniger als einer Monolage, bei Titan sind es etwa zwei Monolagen. Alle Spektren zeigen Intensität bei den für die Carbide charakteristischen Bindungsenergien.

für die Carbide charakteristischen Bindungsenergiebereichen. Anscheinend kommt es an den Stellen, an denen der Kohlenstoff direkten Kontakt mit dem Substrat hat, zur Ausbildung einer derartigen Ladungsdichteverteilung um das Kohlenstoffatom, wie man sie im zugehörigen Carbid findet. Ein solches Verhalten beobachtet man auch für die Systeme Kohlenstoff/Molybdän [Reinke und Oelhafen (1999)] und Kohlenstoff/Beryllium [Goldstraß (2000)]. Zusammen mit diesen Hinweisen kommt man zu der Annahme, daß es dort zur Verbindungsbildung zwischen Kohlenstoff und Substrat kommt, wo sie einander direkt berühren. Die Grenzfläche zwischen Kohlenstoff und Substrat reagiert bei der Kohlenstoffpräparation zu Carbid, weiterer Kohlenstoff wird dann elementar abgeschieden. Das kann man schon nach der Präparation der zwei Monolagen Kohlenstoff auf Titan und im Kapitel 4, in dem in der Abbildung 8 gezeigten Beispiel für die Kohlenstoffpräparation auf Wolfram, beobachten.

5.3 Vergleich des Carbidisierungsverhaltens verschiedener Elemente

In der weiteren Betrachtung wird das temperaturabhängige Reaktionsverhalten von Kohlenstoff auf Silicium, Titan und Wolfram untersucht und miteinander verglichen. Dazu benötigt man Kohlenstoffschichten, die ausreichend Intensität liefern, um eine eindeutige Interpretation des C 1s-Signals bezüglich der Bindungsenergieverschiebung bei der Carbidbildung vorzunehmen, es aber gleichzeitig noch zulassen, das Substratsignal zu analysieren. Dies erreicht man mit der Präparation von Kohlenstoffschichten einiger Nanometer Dicke. Anschließend werden die so präparierten Proben in 100 K Schritten für jeweils 30 min geheizt und zwischenzeitlich mit XPS analysiert. Die Aufheizphase

dauert dabei jeweils 10 min. Heizschritte bis 970 K können direkt in Analyseposition ausgeführt werden, für höhere Temperaturen erfolgt ein Transfer in die Präparationskammer und die Verwendung der Elektronenstoßheizung.

5.3.1 Kohlenstoff auf Silicium

Die Temperaturabhängigkeit der Carbiddbildung von Kohlenstoff auf Silizium wird anhand einer 1,6 nm dicken Kohlenstoffschicht untersucht. In der Abbildung 14 sind die dazu gehörenden XPS-Messungen gezeigt. Die C 1s-Spektren enthalten neben den als

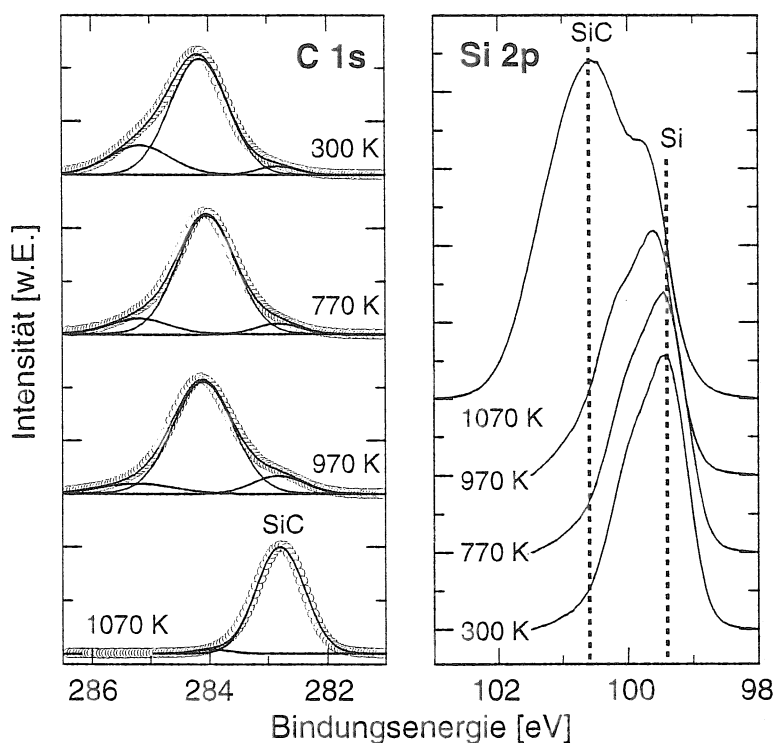


Abbildung 14: XPS-Spektren einer 1,6 nm Kohlenstoffschicht auf Si(111) als Funktion der Ausheiztemperatur. Der C 1s Bereich enthält neben den als Kreise dargestellten Meßdaten die jeweilige Anpassung des Spektrums, in den Si 2p Spektren ist zur besseren Übersicht der Temperaturverlauf in umgekehrter Reihenfolge dargestellt.

Kreisen gezeichneten Meßdaten die Anpassung des Spektrums mit jeweils drei Bindungszuständen. Nach der Präparation des Kohlenstoffs erkennt man das bereits in Kapitel 4 erläuterte Erscheinungsbild mit den beiden Anteilen elementaren Kohlenstoffs bei 284,2 eV und 285,2 eV Bindungsenergie. Daneben sieht man bei 282,8 eV einen zusätzlichen Beitrag zur Gesamtintensität des C 1s-Signals, der mit der Kenntnis des Abschnitts 5.2 als bereits mit dem Silicium reagierter Kohlenstoff interpretiert werden kann. Die Bindungsenergie steht wiederum in gutem Einklang mit dem aus der Literatur bekann-

ten Wert für SiC von 282,8 eV [Contarini et al. (1991); Kusunoki und Igari (1992)]. In den XPS-Signalen des Si 2p-Bindungsenergiebereiches zeigt sich eine Asymmetrie, die auf das Si 2p_{1/2}/Si 2p_{3/2} Dublett zurückzuführen ist. Dieses kann mit der verwendeten Meßapparatur nicht aufgelöst werden. In dem nach der Präparation der Kohlenstoffschicht aufgenommenen Spektrum liegt das dem Si 2p_{3/2} zuzuordnende Signalmaximum bei 99,4 eV, was dem Literaturwert für elementares Silicium entspricht [Kusunoki und Igari (1992)]. Ein carbidischer Anteil ist aus diesem Spektrum nicht zu extrahieren. Heizschritte bis 770 K verursachen im C 1s-Spektrum eine Reduktion der Halbwertsbreite des Gesamtsignals, was auf den Übergang des ungeordneten Kohlenstoffs in die graphitartige Struktur zurückzuführen ist. Die Carbidmenge aus dem C 1s-Signal steigt von 3 % nach der Präparation auf 6 %. Das Si 2p-Spektrum läßt nach Heizen auf 770 K keine signifikanten Änderungen erkennen. Bei 970 K steigt der Carbidanteil im C 1s-Signal auf 11 % und im Si 2p-Signal entsteht eine Schulter bei höherer Bindungsenergie. Heizen der Probe auf 1070 K ändert die XPS-Spektren grundlegend. Das Maximum des C 1s-Signals verschiebt sich auf 282,8 eV, dem Bindungsenergiewert für SiC und die Intensität sinkt auf etwa 50 % des ursprünglichen Wertes. Nur ein geringer Anteil von 3 % der C 1s-Intensität verbleibt als elementarer Kohlenstoff. Im Si 2p-Signal erfährt das Maximum eine Verschiebung um 1,2 eV zu höherer Bindungsenergie. Nachdem der Kohlenstoff vollständig zu Siliciumcarbid reagiert hat, beobachtet man oberhalb von 1070 K bis zum Schmelzen des Substrats keine wesentlichen Veränderungen mehr in den Spektren. Das zeigen zusätzliche Messungen. Dieses für kovalente Carbide charakteristische Verhalten ist eine Konsequenz aus den entstehenden starken Bindungen zwischen Kohlenstoff und Silicium.

5.3.2 Kohlenstoff auf Titan

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Kohlenstoff auf Titan dient eine 1,0 nm dicke Kohlenstoffschicht. Die XPS-Spektren der C 1s- und Ti 2p_{3/2}-Bindungsenergiebereiche nach verschiedenen Heiztemperaturen sind in der Abbildung 15 gezeigt. Das C 1s-Spektrum nach der Probenpräparation zeigt neben dem bereits ausführlich erläuterten Signal des elementaren Kohlenstoffs ein zusätzliches Signal von reagiertem Kohlenstoff bei einer Bindungsenergie von 281,8 eV. Dies kann wieder als die Carbidbildung an der Grenzfläche von Kohlenstoff und Titan interpretiert werden. Die gemessene Bindungsenergie steht in Einklang mit dem in der Literatur angegebenen Wert für TiC von 281,7 eV [Miller et al. (1997a); Ramquist et al. (1969)]. Das Einfügen eines weiteren Bindungszustands mit einer Bindungsenergie von 282,6 eV zwischen der von elementarem Kohlenstoff und TiC führt zu einer besseren Anpassung des Spektrums. Dieser Anteil signalisiert das Vorhandensein von einem Subcarbid, welches in der Literatur schon

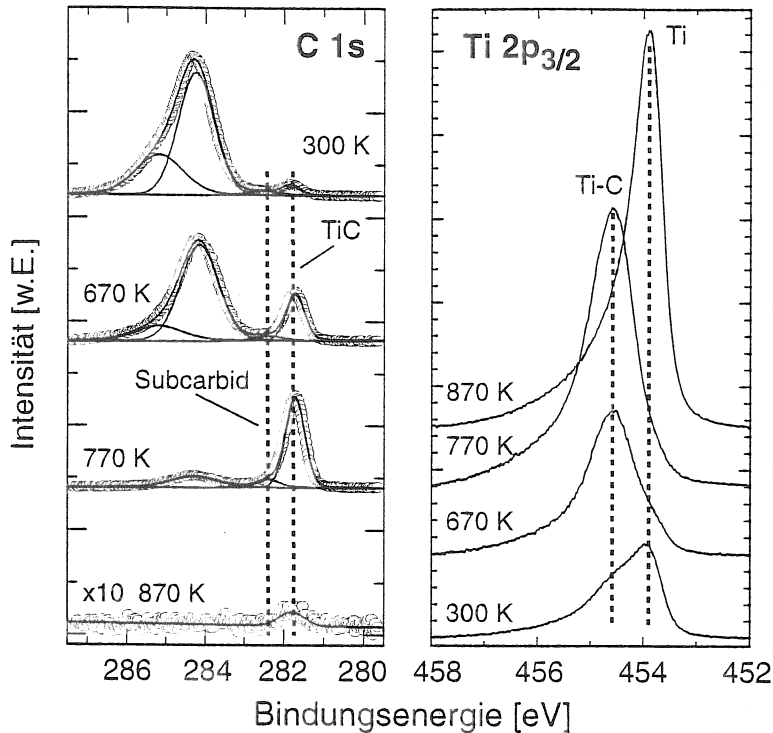


Abbildung 15: XPS-Spektren einer 1,0 nm Kohlenstoffschicht auf Titan als Funktion der Ausheiztemperatur. Der C 1s-Bereich enthält neben den als Kreisen dargestellten Meßdaten die jeweilige Anpassung des Spektrums. In den Ti 2p_{3/2} Spektren ist zur besseren Übersicht der Temperaturverlauf in umgekehrter Reihenfolge dargestellt.

Gegenstand diverser struktureller Untersuchungen war [Goretzki (1967); Khaenko et al. (1980); Dzhalabadze et al. (1998)]. In diesen Arbeiten werden Stöchiometrien angegeben, die nahe bei Ti₂C liegen, welches auch im Ti-C Phasendiagramm erscheint [Massalski et al. (1996)]. Aus den Ti 2p_{3/2}-Spektren können hierzu keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden, weil die betreffenden Bindungsenergien so dicht zusammenliegen, daß die verwendete Apparatur sie nicht aufzulösen vermag. Eine weitere ausführliche Diskussion zur Frage nach den Subcarbiden beim Titan erfolgt in Kapitel 8 im Rahmen der Untersuchung der ionenstrahlinduzierten Carbidgebildung. Im Ti 2p_{3/2}-Spektrum sieht man einen Beitrag von metallischem Titan bei 453,9 eV und einen zweiten Anteil bei 454,5 eV, der zum Titancarbid gehört. Während des Heizens der Probe reagiert der elementare Kohlenstoff weiter zu Carbide. Die Carbidge menge im C 1s-Signal steigt von 5 % bei Raumtemperatur, auf 19 % nach Heizen der Probe bei 670 K. Im Ti 2p_{3/2}-Spektrum verschiebt sich das Intensitätsmaximum zur Bindungsenergie des Carbids. Bei höheren Temperaturen nimmt die Gesamtintensität des Kohlenstoffs deutlich ab. Im 770 K-Spektrum findet man nur noch 38 % der ursprünglichen C 1s-Intensität. Das Maximum ist zum Bindungsenergie wert für TiC verschoben, wobei auch der Anteil des Subcar-

bids ansteigt. Heizen auf 870 K führt dann zu einem fast vollständigen Verschwinden des Kohlenstoffs aus dem mit XPS zugänglichen Analysebereich. Das Signal im C 1s-Bereich ist zehnfach überhöht dargestellt, die noch vorhandene Intensität liegt bei der Bindungsenergie von TiC, das Ti 2p_{3/2} Signal zeigt metallisches Titan bei 453,9 eV. Oberhalb von 670 K sammelt sich eine erhebliche Sauerstoffkontamination an und am Ende dieser Meßreihe beträgt der Sauerstoffanteil der Oberflächenschicht 20 %. Wie bereits erläutert, gehört Titancarbid zu den Einlagerungscarbiden, die durch Besetzung der Oktaederlücken des Metallgitters mit Kohlenstoff entstehen. Die substöchiometrischen Carbide erklären sich durch eine teilweise Besetzung der Oktaederplätze. Um das Titanmonocarbid zu erhalten, muß jedem Titanatom im Gitter ein Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Das heißt, alle Oktaederlücken in der hexagonalen Kugelpackung sind besetzt. In Wirklichkeit existiert allerdings kein exakt stöchiometrisches TiC, es verbleiben stets Kohlenstoffleerstellen im Gitter. Die in diesem System sichtbare drastische Abnahme der C 1s-Intensität kommt durch Diffusion von Kohlenstoffatomen auf den Zwischengitterplätzen im Volumen der Titan-Probe zustande.

5.3.3 Kohlenstoff auf Wolfram

Ein weiteres Beispiel für die Klasse der metallischen Carbide stellt das Wolframcarbidgebiet dar. In diesem Fall dient eine 1,5 nm dicke Kohlenstoffschicht zur Analyse des temperaturabhängigen Reaktionsverhaltens. In der Abbildung 16 sind wieder für den C 1s-Bindungsenergiebereich die Meßdaten mit der dazugehörigen Anpassung dargestellt. Die Raumtemperaturspektren zeigen ein ähnliches Erscheinungsbild wie in den beiden zuvor gezeigten Beispielen. Das C 1s-Spektrum wird mit den beiden Bindungszuständen für den elementaren Kohlenstoff und einem zusätzlichen Carbidgebiet bei einer Bindungsenergie von 281,9 eV angepaßt. Dieser gehört wiederum zu einer Carbidgebiet, die sich direkt an der Grenzfläche ausbildet. Im W 4f_{7/2}-Spektrum liegt das Intensitätsmaximum bei 31,4 eV, dem Wert für elementares Wolfram. Heizen der Probe in 100 K Schritten bis 870 K führt lediglich zur Ordnung des elementaren Kohlenstoffs. Bei 970 K setzt die chemische Reaktion zwischen Kohlenstoff und Wolfram ein. Zur Anpassung des C 1s-Spektrums benötigt man einen zusätzlichen Bindungszustand mit 283,4 eV. Das Bindungsenergiemaximum des W 4f_{7/2}-Signals verschiebt sich zu 31,8 eV, was einer carbidgebietartigen Bindung entspricht [Moulder *et al.* (1995)]. Die C 1s-Gesamtintensität beginnt abzunehmen. Bei 1070 K Heiztemperatur ist das C 1s-Intensitätsmaximum zu 283,4 eV verschoben. Nach wie vor gibt es in dem Spektrum noch den Bindungszustand bei 281,9 eV sowie eine Restmenge elementaren Kohlenstoffs. Das W 4f_{7/2}-Spektrum zeigt komplementär zur Abnahme des C 1s-Signals einen deutlichen Intensitätszuwachs, die Lage des Intensitätsmaximums

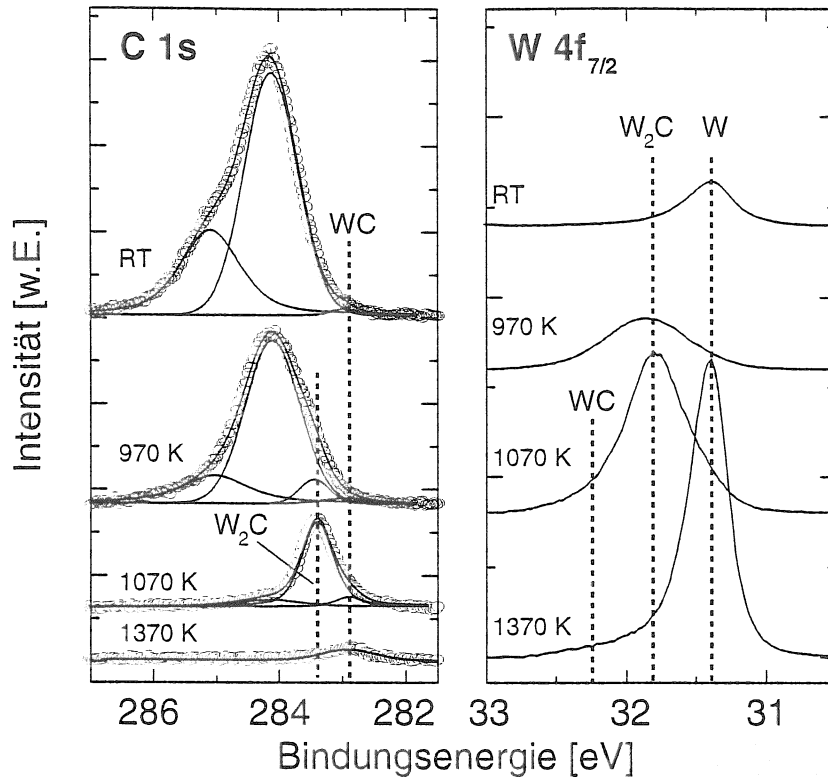


Abbildung 16: XPS-Spektren einer 1,5 nm dicken Kohlenstoffschicht auf Wolfram als Funktion der Ausheiztemperatur. Der C 1s-Bereich enthält neben den als Kreisen dargestellten Meßdaten die jeweilige Anpassung des Spektrums.

bleibt unverändert. Nach Heizen der Probe auf 1370 K ändern sich die XPS-Signale noch einmal signifikant. Die C 1s-Intensität hat nochmals deutlich abgenommen, und das Maximum liegt nun bei einer Bindungsenergie von 281,9 eV. Im Wolframspektrum findet man ein scharfes Signal mit dem Maximum bei der Bindungsenergie für elementares Wolfram. Kohlenstoff ist in erheblichem Maße ins Volumen diffundiert. Es verbleibt im wesentlichen das Signal des Substrates.

Zur Interpretation der gezeigten Messungen muß zunächst eine Zuordnung der beiden verschiedenen Bindungsenergiezustände erfolgen. Aus dem Phasendiagramm sind sowohl das Wolframsubcarbide W_2C wie auch das Wolframcarbide WC und eine als Hochtemperaturmodifikation bezeichnete WC_{1-x} -Phase bekannt [Massalski et al. (1996)]. In der XPS-Literatur finden sich zur Identifikation der Bindungszustände keine verlässlichen Quellen. Zumeist waren die apparativen Voraussetzungen bezüglich der Energieauflösung des verwendeten Analysesystems nicht vergleichbar, so daß nur allgemein von carbidischer Bindung gesprochen wird [Colton und Rabalais (1976); Monteiro et al. (1997)] oder Auswertung und Experimentführung lassen keine eindeutigen Schlüsse auf die verschie-

denen Bindungszustände zu [Giraudon et al. (1998)]. Informationen ergeben sich aus Röntgendiffraktionsuntersuchungen (XRD) an W-C Pulvermischungen. Diese wurden dann in Wasserstoffatmosphäre geheizt [McCarty et al. (1987); Vaskevich et al. (1985)]. Die Autoren beschreiben die schrittweise Carbidisierung von Kohlenstoff und Wolframpartikeln. Zunächst wird W_2C gebildet, das dann weiter zu WC reagiert. Diese Experimente wurden bei 1400 K innerhalb von 100 min ausgeführt, wobei die Partikelgröße $1,3 \mu\text{m}$ betrug. Um aufzuklären, ob die zweimalige Verschiebung des Bindungsenergiemaximums im C 1s-Signal gerade eine solche schrittweise Phasenbildung anzeigt, erfolgt ein Vergleich von XPS- und XRD-Messungen. Selbst bei Messung unter streifendem

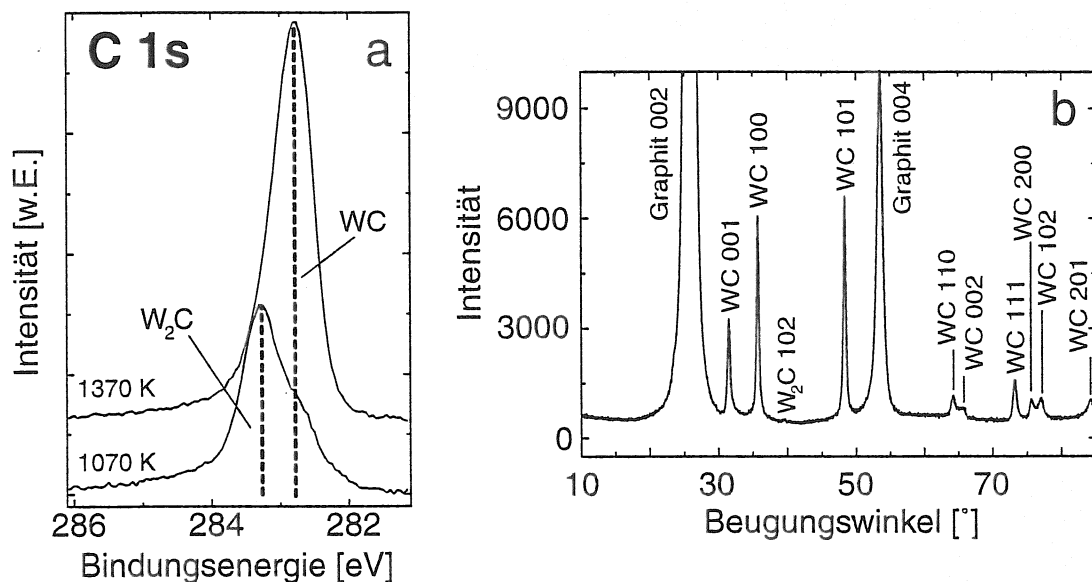


Abbildung 17: C 1s-Spektren einer 100 nm Wolframschicht auf Graphit nach Heizen der Probe auf 1070 K und 1370 K (a). Man erkennt anhand der Bindungsenergieverschiebung die Reaktion von W_2C zu WC. Im Teil b der Abbildung ist das Ergebnis einer XRD-Analyse der auf 1370 K geheizten Schicht gezeigt. Verwendet wird die $Cu K_{\alpha}$ Linie, der Einfallswinkel beträgt 2° zur Oberfläche.

Einfach kann eine XRD-Untersuchung der oben präparierten Schichten keine Resultate liefern. Die zu erwartende Intensität würde im Untergrundsignal verschwinden. Aus diesem Grund wird für den Vergleich von XPS und XRD eine Probe von 100 nm Wolfram auf Graphit verwendet. Heizen dieser Probe auf 1070 K liefert das in der Abbildung 17a gezeigte Spektrum. Das Intensitätsmaximum liegt bei 283,4 eV, der zweite Bindungszustand bei 282,9 eV ist deutlich als Schulter zu erkennen. Nach dem Heizen der Probe auf 1370 K verschiebt sich das Intensitätsmaximum zu 282,9 eV. Eine XRD-Analyse soll

nun diesen Bindungszustand identifizieren. Das dazu gehörende Beugungsdiagramm ist in der Abbildung 17b gezeigt. Neben den intensitätsstarken Graphitlinien des Substrats erscheinen eine Reihe von Linien des Wolframcarbids. Die stärkste Linie des W_2C liefert nur ein sehr kleines Signal. Mit dieser Messung wird der Bindungszustand von 282,9 eV dem Wolframcarbidgebiet zugewiesen. Da im Beugungsdiagramm die Reflexe des Graphitsubstrats an Intensität überwiegen, läßt sich ableiten, daß die gesamte Carbidsschicht erfaßt wird und hauptsächlich aus WC besteht. Das bestätigt sich auch nach Abtragung eines erheblichen Teils der Carbidsschicht durch Edelgaszerstäubung. Man erhält stets das XPS-Signal bei der Bindungsenergie von 282,9 eV. Der zweite Bindungszustand von 283,4 eV gehört folglich zum W_2C . Diese Interpretation wird durch die in der Abbildung 18 abzulesenden Mengenverhältnisse der einzelnen Phasen, des in der Abbildung 16 gezeigten Experiments, bestärkt. Aufgetragen ist die Zusammensetzung innerhalb der XPS-Analysetiefe in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Carbidbil-

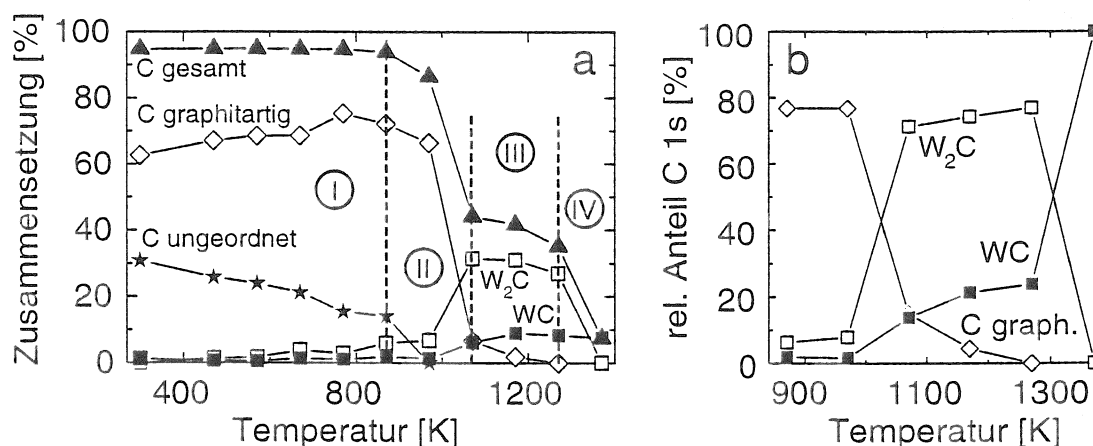


Abbildung 18: Auftragung der Kohlenstoffmenge in Abhängigkeit von der Heiztemperatur und Zusammensetzung des C 1s-Signals. Die gestrichelten Linien trennen die vier Phasen des Carbidbildungsprozesses von Kohlenstoff auf Wolfram (a). Im Teil b der Abbildung sind die relativen C 1s-Anteile für den Temperaturbereich aufgetragen, in dem größere Mengen Carbid gebildet werden.

dungsprozeß von Kohlenstoff auf Wolfram kann in vier Phasen unterteilt werden. In der Phase I existiert nur das bereits bei der Präparation bei Raumtemperatur gebildete Carbid. Der Beginn der Phase II liegt zwischen 870 K und 970 K. Ein Teil des elementaren Kohlenstoffs reagiert mit dem Wolframsubstrat zu W_2C . Die Kohlenstoffmenge innerhalb der XPS-Analysetiefe nimmt deutlich ab. Bei 1070 K beobachtet man den Übergang zwischen Phase II und Phase III des Carbidisierungsprozesses. Die dritte Phase ist dominiert von W_2C , dies wird besonders in der Auftragung der relativen Anteile am C 1s-Signal in der Abbildung 18b deutlich. Das W_2C wird, wie im Abschnitt 5.1

bereits erläutert, durch Kohlenstoffatome gebildet, die die Oktaederlücken einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von Wolframatomen besetzen. Dazu ist der Transport des Kohlenstoffs auf diese Plätze erforderlich, was die starke Abnahme der C 1s-Intensität erklärt. Neben dem W_2C entsteht auch WC, bei dem die Kohlenstoffatome in trigonalen Prismen einer hexagonal primitiven Kugelpackung von Wolframatomen sitzen müssen. Nach der Bildung des W_2C schreitet die weitere Abnahme der Kohlenstoffmenge bis zum Übergang der Phase III zur Phase IV bei 1270 K nur langsam voran. In der Phase IV liegt der gesamte Kohlenstoff als Wolframcarbide (WC) vor. Die Kohlenstoffkonzentration im XPS-Analysebereich hat sich nochmals stark vermindert. Beim Titan kann der Kohlenstoff beliebige äquivalente Plätze des Titankristallgitters besetzen, ohne daß sich die Anordnung der Titanatome deutlich ändert. Damit kann auch substöchiometrisches Carbide entstehen. Im Unterschied dazu müssen beim Wolfram auch die Metallatome eine andere Konfiguration annehmen. Daher kommt es zum Carbidebildungsprozeß in zwei Schritten über W_2C zu WC. Eine detaillierte atomistische Betrachtung erfolgt im Kapitel 6 mit Hilfe zusätzlicher Untersuchungen.

5.4 Diskussion der Carbidebildung von Silicium, Titan und Wolfram

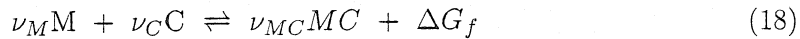
Aus den drei gezeigten Beispielen erkennt man deutlich, wie die Bindungsverhältnisse und die atomare Struktur des Substrats Einfluß auf den Carbidebildungsprozeß nehmen. Alle hier untersuchten Elemente (Si, Ti, W) reagieren schon bei Raumtemperatur, wobei die entstehende Carbide Schicht auf die direkte Kontaktfläche von Kohlenstoff und Substrat beschränkt ist. Die ausschlaggebende Größe bei diesen Reaktionen stellt die freie

Verbindung	freie Bildungsenthalpie ΔG_f
TiC	-1,87 eV
SiC	-0,73 eV
W_2C	-0,23 eV
WC	-0,40 eV

Tabelle 2: Freie Bildungsenthalpien ΔG_f für die in dieser Arbeit untersuchten Carbide bei Raumtemperatur [Barin (1995)].

Bildungsenthalpie des betreffenden Carbide dar. Die Werte für die verschiedenen Verbindungen sind in der Tabelle 2 angegeben. Alle freien Bildungsenthalpien (Gibbssche freie Enthalpien) der hier studierten Materialien sind negativ. Das heißt, die Reaktionen laufen auch bei Raumtemperatur freiwillig ab. Bei der Bildung des Carbide wird Energie frei (exergonischer Vorgang). Die Carbideisierungsreaktion kann man als generische

Reaktionsgleichung schreiben:



Die großen Buchstaben geben das jeweilige Element an ($M = \text{Metall, Si}$), das ν steht für den Stöchiometriefaktor. Das Massenwirkungsgesetz für die Reaktionsgleichung (18) zeigt, daß ein negativerer Wert von ΔG_f die Konzentration des jeweilig gebildeten Carbids $[MC]$ erhöht (Gleichung (19)).

$$[MC]^{\nu_{MC}} = [M]^{\nu_M} [C]^{\nu_C} e^{-\frac{\Delta G_f}{k_B T}} \quad (19)$$

TiC ist das thermodynamisch stabilste Carbid, gefolgt von SiC und den Wolframcarbiden (W_2C und WC). Aus der Gleichung (19) geht weiterhin hervor, daß die Konzentration des Carbids von der Konzentration des Elements $[M]$ und der des Kohlenstoffs $[C]$ abhängt. Bei Raumtemperatur reagieren in den hier untersuchten Systemen nur die an der Grenzfläche unmittelbar in Kontakt tretenden Atome. Beim Heizen der Proben beobachtet man die weitere Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Substrat, offenbar verursacht durch eine erhöhte Mobilität des Kohlenstoffs. Beim Silicium entsteht eine stöchiometrische Siliciumcarbidschicht, die auch bei hohen Temperaturen stabil bleibt. Das liegt, wie bereits erwähnt, an der Ausbildung direkter kovalenter Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und Siliciumatomen, die nur sehr schwierig wieder aufzubrechen sind. Im Fall von Titan und Wolfram spielt auch nach der Bildung der Carbide die Diffusion eine wichtige Rolle. Dieses Verhalten läßt sich in der Abbildung 19 deutlich erkennen. Zum Vergleich sind auch die Daten des Goldexperiments aus Kapitel 4 eingetragen. Gold ist inert und reagiert nicht mit Kohlenstoff. Weiterhin kann sich Kohlenstoff auch nicht in Gold lösen [Massalski et al. (1996)]. Daher beobachtet man keine diffusiven Verluste des C 1s-Signals. Diffusion im Titansubstrat führt zur kompletten Auflösung der Titancarbidsschicht. Beim Wolfram bleibt bei hohen Temperaturen nur ein geringer Carbidanteil stabil. Dieses unterschiedliche Verhalten hängt eng mit der atomaren Struktur des jeweiligen Carbids zusammen. Im Titan bilden sich zunächst die schon angesprochenen Subcarbide, die dadurch zustande kommen, daß Kohlenstoffatome zwischen den äquivalenten Zwischengitterplätzen des hexagonalen Titangitters wandern können. Aber auch im Titancarbid TiC findet man stets eine große Anzahl von Kohlenstoffleerstellen, es wird maximal $TiC_{0,95}$ gebildet. Damit stehen immer eine Anzahl von unbesetzten Plätzen für die Bewegung von Kohlenstoffatomen zur Verfügung. Die ausreichende Zufuhr thermischer Energie führt zu einer Gleichverteilung des Kohlenstoffs im Titan, wobei der Kohlenstoff grundsätzlich eine carbidische Bindung zeigt, sobald er in eine Titanumgebung eingebettet ist. Diese Interpretation wird durch die Experimente von Miller et al. (1997b) untermauert. Es wurden etwa 20 nm dicke Titanschichten auf

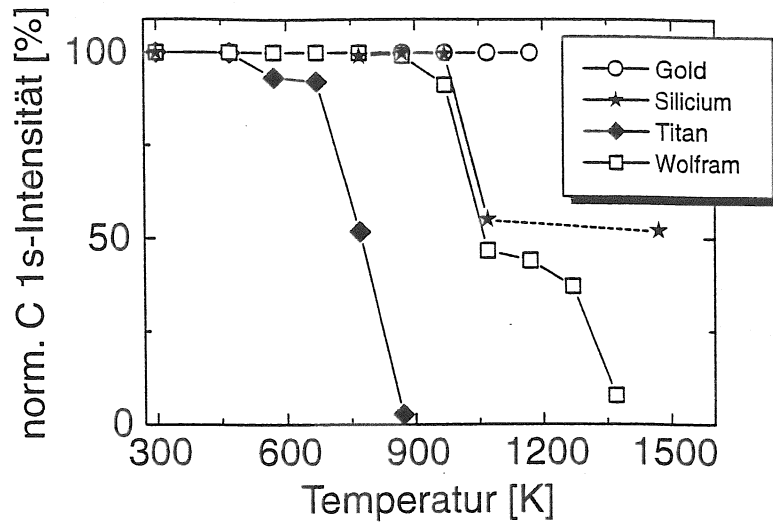


Abbildung 19: Auftragung der normierten C 1s-Intensitäten für Kohlenstoff auf Gold, Silicium, Titan und Wolfram zur Illustration des Diffusionsverhaltens von Kohlenstoff in den verschiedenen Substraten, in Abhängigkeit von der Temperatur. Der letzten Meßpunkt für die Siliciumprobe stammt aus einer separaten Messung, deswegen ist die Verbindungslinie gestrichelt gezeichnet.

Graphit und Diamant untersucht. Der Carbidbildungsprozeß resultiert bei 1170 K in einer nicht exakt stöchiometrischen $TiC_{0,93}$ Schicht. Höhere Temperaturen veränderten die Verhältnisse nicht mehr. Auch hier stellt der Kohlenstoff den mobilen Reaktionspartner dar, der in die Titanschicht diffundiert und mit den Ti-Körnern reagiert. Nach Abschluß des Carbidsierungsvorgangs reichert sich elementarer Kohlenstoff in der Probe an. Verglichen mit dem hier gezeigten Experiment dünner Kohlenstoffschichten auf Titansubstrat kann man folgern, daß die Carbidsierungsreaktion durch die Mobilität des Kohlenstoffs im Titan gesteuert wird. Auch beim Wolfram stellt die Diffusion des Kohlenstoffs den für die Reaktion ausschlaggebenden Parameter dar, jedoch sind die Verhältnisse dahingehend unterschiedlich, daß sich die ursprüngliche Anordnung der Wolframatome bei der Bildung der beiden Carbide ändert und man somit den schrittweisen Carbidsierungsprozeß über W_2C zu WC beobachtet. Zu einem detaillierteren Verständnis des Reaktionsverhaltens von Kohlenstoff auf Wolfram werden im nächsten Kapitel zusätzliche Experimente dargestellt.

6 Carbiddbildung von Kohlenstoff auf Wolfram

Wolfram und seine Carbide stellen im Hinblick auf die Fragestellungen der Plasma-Wand-Wechselwirkung die wichtigsten der im vorhergehenden Kapitel 5 untersuchten Substanzen dar. Dort zeigte sich, daß die treibende Kraft für den Carbiddbildungsprozeß bei den metallischen Carbiden die Beweglichkeit von Kohlenstoffatomen auf den Zwischengitterplätzen des Metalls darstellt. Beim Wolfram entstehen nacheinander die Stöchiometrien W_2C und WC , was gemäß der Literatur jeweils zu einer Änderung der Anordnung der Wolframatome führt [Eckerlin und Kandler (1991); Müller (1992)]. Hinzu kommt die Abnahme des XPS-Kohlenstoffsignals bei hohen Temperaturen, die nicht allein auf die Verbindungsbildung zurückgeführt werden kann. Auch nach der Bildung von WC können die Kohlenstoffatome Platzwechsel im Kristallgitter ausführen. Zunächst wird aufgeklärt, welchen Einfluß die ursprünglich aufgebrauchte Kohlenstoffmenge auf den Carbiddbildungsprozeß hat. Sie stellt das Kohlenstoffreservoir und damit den begrenzenden Faktor für die auftretenden Reaktionen dar. In der Abbildung 18 im Kapitel 5 ist die Zusammensetzung des C 1s-Signals beim Carbiddbildungsprozeß dargestellt. Nun stellt sich die Frage nach einer Vergleichsmessung, bei der sich die ursprünglich präparierte Kohlenstoffmenge unterscheidet. Aufgrund der besseren Analysierbarkeit wird hier eine dünnere Kohlenstoffschicht gewählt. Das Ergebnis dieser ansonsten analog durchgeführten Messung zeigt die Abbildung 20. Neben den C 1s-Spektren im Teil a der Abbildung findet man im Teil b die Zusammensetzung des C 1s-Signals. Man erkennt, daß bereits bei 970 K der größte Teil des Kohlenstoffs zu Carbidd reagiert hat. Im wesentlichen tritt die Reaktion zu W_2C auf. Die geringere Gesamtmenge an Kohlenstoff führt dazu, daß nach der Bildung des W_2C die weitere Reaktion zu WC schon bei geringeren Temperaturen sichtbar wird. Das liegt an der verminderten Abschwächung des WC Signals durch die dünnere darüberliegende Schicht. Die Grenzfläche von Kohlenstoff und Wolfram ist in der Messung im vorhergehenden Kapitel nicht so gut detektierbar. Das grundsätzliche Reaktionsverhalten unterscheidet sich bei den beiden Proben nicht. In der Abbildung 20 sind zum Vergleich wieder die vier Phasen des Carbiddbildungsprozesses gekennzeichnet. Um zu einem genaueren Verständnis der auftretenden Mechanismen zu gelangen, müßten die einzelnen Schritte der temperaturabhängigen Reaktionen getrennt einer detaillierten Betrachtung unterzogen werden. Allerdings wird in der gezeigten Messung auch deutlich, wie sich die verschiedenen Reaktionen überlagern. In einer Phase dominiert zwar eine Reaktion aber sie findet nicht nur alleine statt. Das erschwert die genaue Analyse der einzelnen Reaktionen. Trotz dieser Schwierigkeit wird im folgenden, nach einer kurzen allgemeinen Betrachtung über Reaktionskinetik und die Diffusion, der Reaktionsschritt von elementarem Kohlenstoff zu carbiddischem Kohlenstoff in einer

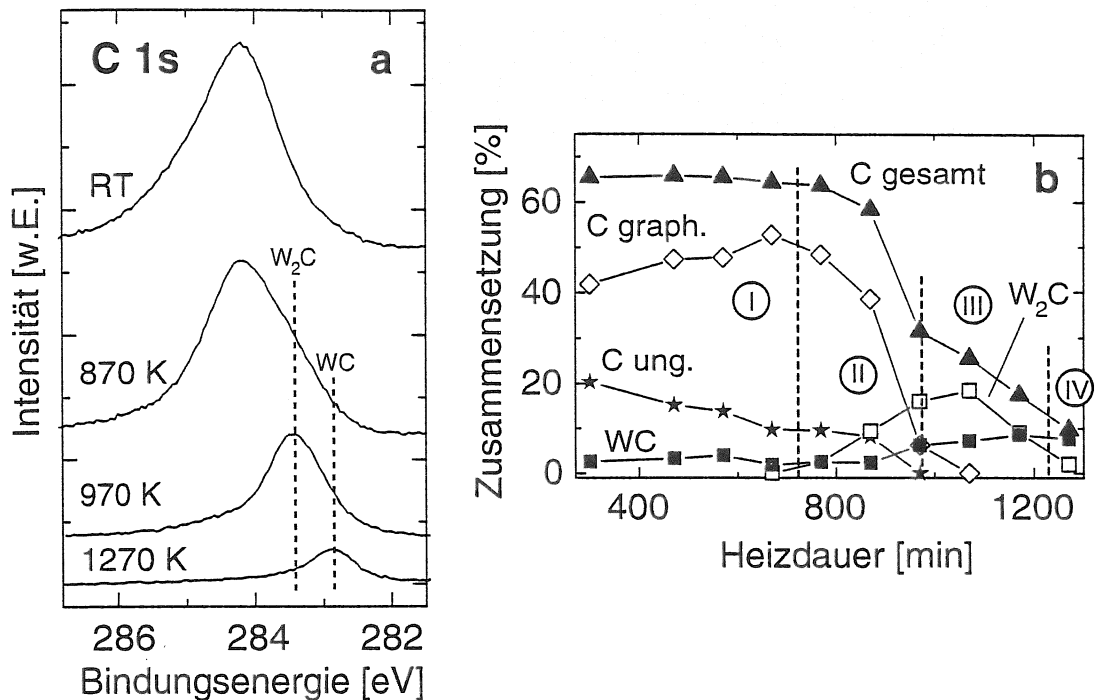


Abbildung 20: Untersuchung einer 1,2 nm Kohlenstoffschicht auf Wolfram als Funktion der Ausheiztemperatur. Neben den C 1s-Spektren (a) ist die Zusammensetzung des C 1s-Signals bezüglich der verschiedenen Kohlenstoff-Bindungs Zustände dargestellt (b).

W₂C Umgebung detailliert betrachtet. Es erfolgt die Abschätzung einer Aktivierungsenergie für diese Reaktion und es wird eine Interpretation der Vorgänge auf atomarer Skala vorgeschlagen.

6.1 Reaktionskinetik bei der Carbiddbildung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente der temperaturabhängigen Reaktionen, wie sie in der Abbildung 20 und im vorhergehenden Kapitel gezeigt sind, beinhalten zwei wesentliche Parameter, die bei der Aufklärung des Reaktionsverhaltens Berücksichtigung finden müssen. Das sind die für die Reaktion beziehungsweise Diffusion zur Verfügung stehende Zeit und die Temperatur. Weiterhin stellt die aufgebrachte Kohlenstoffmenge den reaktionsbegrenzenden Faktor dar. Das Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktanden wieder. Es lautet für die Reaktion eines Reaktanden im einfachsten Fall:

$$v = \frac{dn}{dt} = -k \cdot n \quad (20)$$

Wobei n für die hier betrachteten Experimente die Menge der Kohlenstoffatome darstellt. Weiter bezeichnet man k als Raten- oder Geschwindigkeitskonstante, deren Wert

unabhängig von n ist. Der Zusammenhang in Gleichung (20) charakterisiert einen sogenannten Prozeß erster Ordnung, wie zum Beispiel eine chemische Reaktion, bei der ein Reaktionspartner proportional zu seiner Konzentration abnimmt. Durch Umformung und Integration des Geschwindigkeitsgesetzes erhält man die Gleichung (21), welche die Zeitabhängigkeit der reagierenden Spezies n darstellt.

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-kt} \quad (21)$$

Diese einfache exponentielle Zeitabhängigkeit findet sich in vielen experimentellen Situationen wieder und ist nicht nur bei klassischen chemischen Reaktionen beobachtbar [Sharp et al. (1966)]. Sie läßt sich auf eine Vielzahl von Vorgängen ausweiten und findet auch Gültigkeit bei der Beschreibung von Diffusionsprozessen [Borg und Dienes (1988); Fromm und Gebhardt (1976)]. Ob es sich bei einer zu beschreibenden Reaktion um einen Prozeß erster Ordnung handelt, bedarf einer vorhergehenden experimentellen Überprüfung. Dabei muß die Auftragung von $\ln(n(t))$ in Abhängigkeit von der Zeit t eine Gerade ergeben, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion angibt. Die Geschwindigkeitskonstante k ändert sich mit der absoluten Temperatur T gemäß der Arrhenius-Gleichung.

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (22)$$

In dieser Gleichung ist die Konstante k_0 charakteristisch für die jeweilige Reaktion und k_B steht für die Boltzmannkonstante. Durch E_A wird die Aktivierungsenergie für den betrachteten Prozeß ausgedrückt. Bei einer einstufigen Reaktion entspricht der Faktor $e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$ dem Anteil der Teilchen, deren Energie groß genug ist, die Aktivierungsbarriere zu überwinden.

Damit man aus XPS-Untersuchungen die Aktivierungsenergie einer Reaktion extrahieren kann, müssen einige Vorüberlegungen erfolgen. Zunächst stellt die Separation verschiedener Prozesse eine große Schwierigkeit dar. So kommt es im hier betrachteten System durch Transport von Kohlenstoff in das Wolframsubstrat zunächst zur Bildung von W_2C und bevor dieser Prozeß vollständig abgeschlossen ist, erfolgt bereits die Weiterreaktion zu WC. Es kann Diffusion von elementarem Kohlenstoff entlang von Korngrenzen auftreten und in Kombination mit einer Sauerstoffkontamination ist eine Desorption von Kohlenstoff denkbar. Diese Möglichkeit wird im folgenden Kapitel 7 noch näher untersucht. Gleichfalls kann die fortlaufende Graphitisierung des elementaren Kohlenstoffs Einfluß auf den Reaktionsverlauf nehmen (siehe Kapitel 4). Um eine Bestimmung von Aktivierungsenergien für die auftretenden Reaktionen durchzuführen, ist eine Beschränkung auf jeweils enge Temperaturbereiche notwendig.

Dies geschieht unter der Annahme, daß die jeweils betrachtete Reaktion den dominierenden Vorgang darstellt und die anderen Prozesse darauf nur geringen Einfluß haben. Es stehen jeweils nur wenige Datenpunkte zur Verfügung, was in die Unsicherheit der erhaltenen Resultate eingeht. Dazu kommt die Berücksichtigung experimenteller Besonderheiten von XPS. Bei der Bestimmung der reagierten Kohlenstoffmenge muß die exponentielle Abnahme des Signals mit der Tiefe eingehen. Unter der Annahme, daß sich der unreaktierte Kohlenstoff auf der Oberfläche der Probe befindet, kann der zur Menge proportionale Wert der Schichtdicke errechnet werden (siehe Kapitel 2) und damit eine weitere Auswertung erfolgen. Die maximale Ausdringtiefe der Photoelektronen stellt die Begrenzung für den analysierbaren Bereich eines Systems dar. Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie liefert also für die quantitative Bestimmung von Aktivierungsenergien keine optimalen Voraussetzung hinsichtlich der Mengenbestimmung der Reaktanden. Sie bietet aber den großen Vorzug der chemischen Information und in dieser Kombination die Möglichkeit, Abschätzungen bezüglich der Aktivierungsenergie einzelner Reaktionsschritte durchführen zu können.

Im folgenden Abschnitt erfolgt eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k(T_i)$ für die Reaktion von Kohlenstoff zu Carbid für den Temperaturbereich, in dem die W_2C Bildung den dominierenden Prozeß darstellt. Dazu wird die Zeitabhängigkeit der Reaktion für zwei Temperaturen über eine längere Heizperiode bestimmt. Derartige Messungen sind sehr aufwendig und apparativ bedingt nicht für alle Temperaturbereiche möglich. Wie auch aus einem üblicherweise durchgeführten Heizprofil eine Abschätzung der Aktivierungsenergie durchgeführt werden kann, zeigt die weitere Betrachtung. Zur Illustration des Experimentverlaufs mit dem schrittweisen Heizen der Proben dient die Abbildung 21. Darin sind die 30-minütigen Heizschritte gezeichnet, während denen der

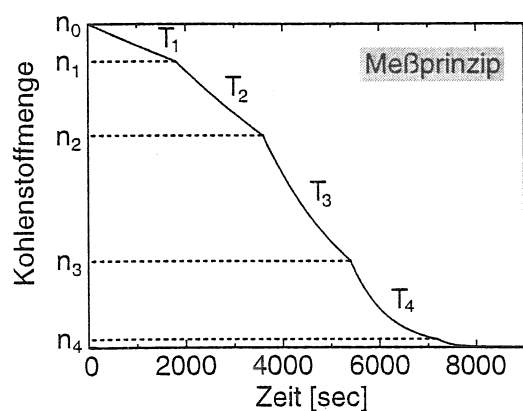


Abbildung 21: Illustration zur Durchführung eines Heizprofils bei der Untersuchung der Carbidbildung. Gezeichnet sind die 30-minütigen Heizschritte während denen der Kohlenstoff reagieren kann. Dabei bezeichnet n_{i-1} die Anfangsmenge und n_i die nach der Reaktion noch zur Verfügung stehende Menge an Kohlenstoff.

Kohlenstoff reagiert. Bei Reaktionen erster Ordnung gibt es für die einzelnen Heizschritte eine exponentielle Abnahme des zur Reaktion zur Verfügung stehenden Kohlenstoffs

gemäß der Gleichung (21). Die Geschwindigkeitskonstante $k(T_i)$ kann hier lediglich aus dem Verhältnis $n(T_i)$, der Menge des nach der Reaktion noch zur Verfügung stehenden Kohlenstoffs, und $n(T_{i-1})$, der Anfangsmenge, bestimmt werden (Gleichung 23).

$$\frac{n(T_i)}{n(T_{i-1})} = e^{-k(T_i) \cdot t} \quad (23)$$

Aus den verschiedenen Reaktionsabschnitten bei den Temperaturen T_i setzt sich der Gesamtprozeß zusammen. Da für die Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstante $k(T_i)$ jeweils nur noch ein Wertepaar zur Verfügung steht, muß für diese Art der Analyse zuvor sichergestellt sein, daß es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Diese Art der Auswertung birgt zudem noch ein grundsätzliches Problem. Damit die Gleichung (23) exakt gilt, müßte die untersuchte Probe instantan die gewünschte Temperatur erreichen und auch wieder auf Raumtemperatur zurückkehren. Das ist im Experiment nicht der Fall. Die XPS-Messungen erfolgen bei Raumtemperatur und zu den 30-minütigen Heizschritten bei der jeweiligen Temperatur T_i kommt die Aufheiz- und Abkühlzeit hinzu. Währenddessen reagiert bereits Kohlenstoff entsprechend der Gleichung (21). Die Geschwindigkeitskonstante stellt eine Funktion der Temperatur dar, die die erst zu bestimmende Aktivierungsenergie enthält. Eine direkte quantitative Erfassung der beim Aufheizen beziehungsweise Abkühlen reagierten Kohlenstoffmenge ist somit nicht möglich. Bei der Auswertung ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante aus dem Vergleich der Kohlenstoffmengen jeweils im Anschluß an zwei aufeinanderfolgenden Heizschritte. Die Aufheiz- und Abkühlphasen führen bei zwei aufeinanderfolgenden Heizschritten zum näherungsweise gleichen Einfluß auf die Reaktion des Kohlenstoffs. Praktisch bedeutet das für jeden Heizschritt eine effektiv längere Reaktionszeit als die 30 min bei der eingestellten Temperatur T_i . Unterschiedlich ist bei den verschiedenen Heizschritten der Zeitraum währenddessen die Proben temperatur von T_{i-1} auf T_i steigt. Die in dieser Zeit reagierende Kohlenstoffmenge ist gering gegenüber der während des gesamten Heizschritts reagierenden Menge und wird bei der Auswertung nicht extra betrachtet. Den experimentellen Verhältnissen trägt das Anfügen eines konstanten Faktors c_0 im Exponenten der Gleichung (23) Rechnung.

$$\frac{n(T_i)}{n(T_{i-1})} = e^{-c_0 k(T_i) \cdot t} \quad (24)$$

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Gleichung (22) bedeutet dies keine Einschränkung. In den folgenden Abschnitten finden die hier erläuterten Vorüberlegungen ihre Anwendung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie im Carbidbildungsprozeß.

6.2 Reaktion von Kohlenstoff zu W_2C

Es erfolgt nun eine explizite Untersuchung der Bildung von W_2C , wobei die Umwandlung des elementar gebundenen Kohlenstoffs in den des Subcarbids gemessen wird. Wie die Abbildung 20 verdeutlicht, geschieht das im wesentlichen im Temperaturbereich von 770 K bis 970 K. Jeweils an den Grenzen dieses Temperaturbereiches sollen nun die Geschwindigkeitskonstanten $k(T_i)$ bestimmt werden. Voraussetzung für die oben geschilderte Art der Auswertung ist jedoch die Tatsache, daß es sich bei dem auftretenden Prozeß um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Dies ist im folgenden zu zeigen. Als erstes wird eine 1,6 nm Kohlenstoffschicht präpariert und bei 770 K für insgesamt 2400 min geheizt. Zwischenzeitlich erfolgen XPS-Messungen, die in der Abbildung 22 dargestellt sind. Aus der Abbildung wird sofort deutlich, daß die Geschwindigkeit der

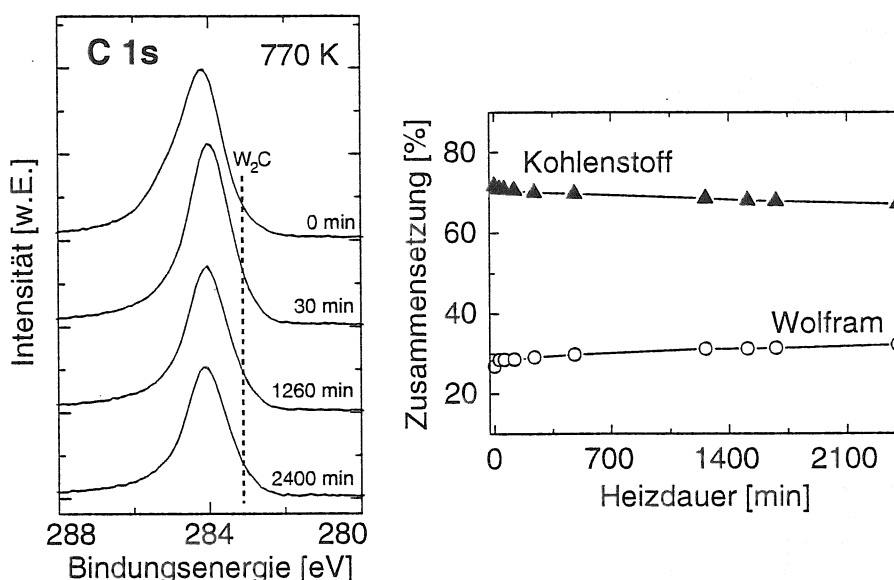


Abbildung 22: Langzeit-XPS-Untersuchung einer 1,6 nm Kohlenstoffschicht auf Wolfram bei 770 K. Im linken Teil der Abbildung sind die C 1s-Photoelektronenspektren dargestellt, der rechte Teil zeigt die aus dem XPS-Signal erhaltenen Anteile für Kohlenstoff und Wolfram.

auftretenden Reaktion sehr klein ist, weil sowohl in den C 1s-Spektren, wie auch in der Auftragung der Zusammensetzung des XPS-Signals, nur geringe Änderungen im Zeitverlauf sichtbar sind. In den Spektren erkennt man das bekannte Schmalwerden des Signals aufgrund der Umwandlung des elementaren Kohlenstoffs bereits nach 30 min bei 770 K. Heizen für insgesamt 2400 min verursacht nur eine geringe Intensitätsabnahme und ein leichtes Anwachsen der Schulter im niederenergetischen Teil des C 1s-Spektrums. Diese wird dem W_2C zugeordnet. In der Zusammensetzung des XPS-Signals erhält man eine Abnahme des Kohlenstoffanteils von 72 % im Anschluß

an die Präparation auf 67 % nach 2400 min Heizen. Für die Aufklärung der Ordnung des Reaktionsprozesses und zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des Kohlenstoffs zu W_2C dienen die aus der Anpassung der C 1s-Spektren erhaltenen Intensitäten. Aus ihnen wird dann die Schichtdicke des unreaktierten Kohlenstoffs bestimmt. Man erhält eine Verringerung der ursprünglich 1,6 nm dicken Schicht elementaren Kohlenstoffs auf 0,9 nm. Die Auftragung des Logarithmus der Schichtdicke

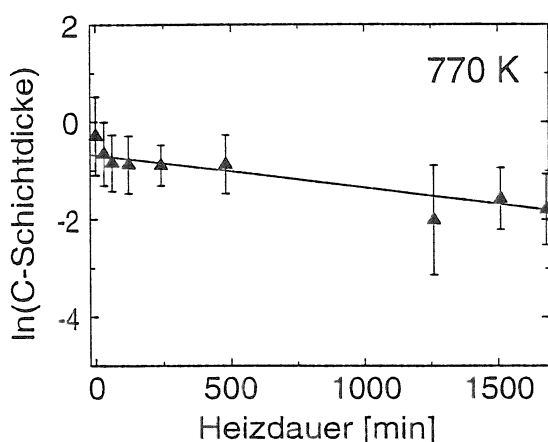


Abbildung 23: Auftragung des Logarithmus der Schichtdicke elementaren Kohlenstoffs als Funktion der Heizdauer zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k(770\text{ K})$. Die Abnahme der Schichtdicke verhält sich proportional zur Abnahme der Kohlenstoffmenge.

als Funktion der Heizdauer zeigt die Abbildung 23. Bei diesen Temperaturen werden nur geringe Mengen W_2C gebildet. Daher resultieren relativ große Fehler aus der Anpassung der Spektren. Die Auftragung zeigt jedoch, daß sich die bestimmten Werte mit einer Gerade beschreiben lassen. Das muß als notwendige Bedingung für eine Reaktion erster Ordnung gelten. Aus der Steigung läßt sich nun mit der Gleichung (21) die Geschwindigkeitskonstante zu $k(770\text{ K}) = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmen.

Eine analoges Experiment erfolgt bei 970 K zur Bestimmung von $k(970\text{ K})$. Dazu wird eine 2,2 nm Kohlenstoffschicht für insgesamt 1170 min geheizt. Diese Messung mußte aus apparativen Gründen zweimal für einige Stunden unterbrochen werden. Während sich die Probe bei Raumtemperatur befand, kam es zur Kontamination der Oberfläche mit Sauerstoff und Kohlenstoff aus dem Restgas. Dadurch kann eine Veränderung bei der Messung der Reaktionsparameter auftreten, weil die reagierenden Mengen in der Größenordnung der Kontaminationen sind. Aus diesem Grund wird für die folgende quantitative Analyse nur der erste Abschnitt der Heizprozedur herangezogen. Dieser wurde ohne Unterbrechung gemessen. Die zu diesem Experiment gehörende XPS-Messung stellt die Abbildung 24 dar. In den C 1s-Spektren sieht man die Verschiebung der Bindungsenergie des Intensitätsmaximums von 284,2 eV, dem Wert des graphitartigen Kohlenstoffs, zu 283,4 eV, was der Bindungsenergie des W_2C entspricht. Das Verhältnis von Kohlenstoff und Wolfram innerhalb des XPS-Analysebereiches ändert sich erheblich. Das Kohlenstoffsignal mit einem Anteil von 82,2 % an der gesamten XPS-Intensität nach

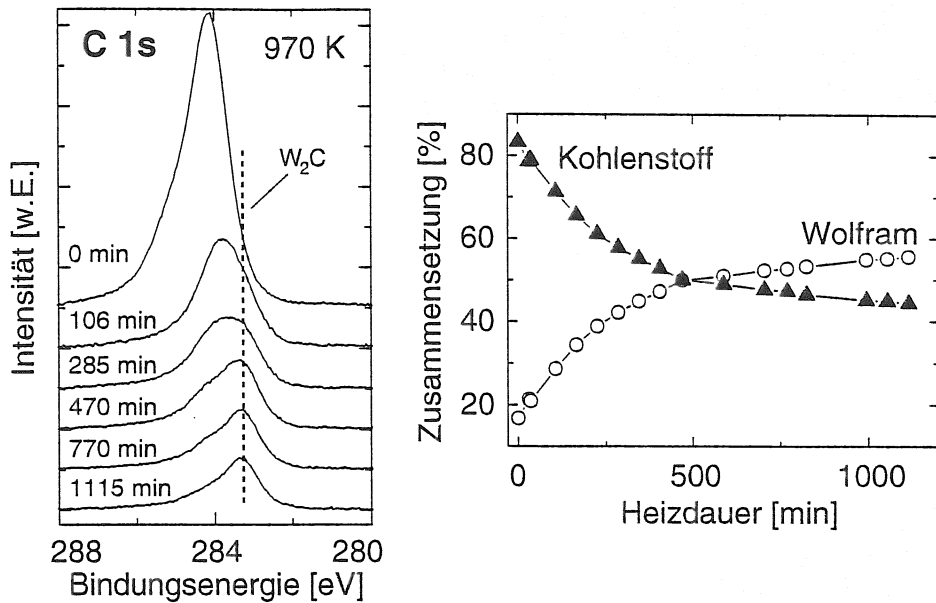


Abbildung 24: Langzeit-XPS-Untersuchung einer 2,2 nm Kohlenstoffschicht auf Wolfram bei 970 K. Im linken Teil der Abbildung sind die C 1s-Photoelektronenspektren dargestellt. Der rechte Teil zeigt die aus dem XPS-Signal erhaltenen Anteile für Kohlenstoff und Wolfram.

der Präparation verringert sich auf 44,3 % nach 1170 min bei 970 K. Zur Beurteilung des Reaktionsverhaltens und der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k(970\text{ K})$ erfolgt in der Abbildung 25 wieder die halblogarithmische Auftragung der Kohlenstoffschichtdicke als Funktion der Heizdauer. Die Schichtdicke des elementaren Kohlenstoffs nimmt von den ursprünglich 2,2 nm auf 0,2 nm nach 470 min und auf weniger als 0,1 nm nach 1170 min Heizen ab. Für die Berechnung von $k(970\text{ K})$ wird nur die bis zum

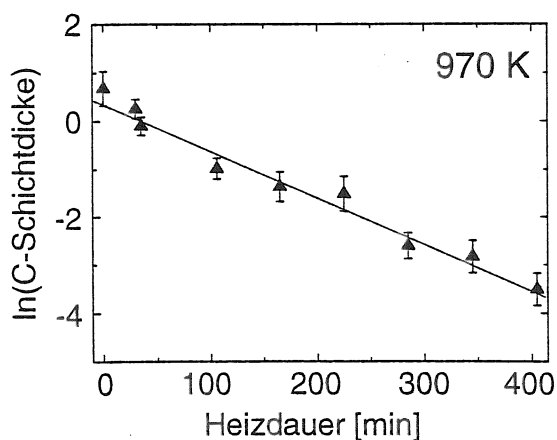


Abbildung 25: Auftragung des Logarithmus der Schichtdicke des elementaren Kohlenstoffs als Funktion der Heizdauer zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k(970\text{ K})$. Die Auftragung zeigt, daß die Annahme einer Reaktion erster Ordnung in diesem Falle gerechtfertigt ist.

Experimentende wirklich reagierte Menge an Kohlenstoff in Betracht gezogen. Durch Kontaminationen sowie die Ausbildung einer WC-Schicht von mehr als einer ML an der Oberfläche der Probe kommt es zu einer nicht zu W_2C reagierenden Restmenge Kohlen-

stoffs im XPS-Signal. Diese gilt es, aus der Analyse des Reaktionsschritts zu eliminieren. Aus diesem Experiment ergibt sich nun für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von elementarem Kohlenstoff zu Kohlenstoff in einer W_2C -Umgebung bei 970 K: $k(970\text{ K}) = (1,6 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aus der Gleichung 22 erhält man den Zusammenhang für die Berechnung der Aktivierungsenergie aus den Geschwindigkeitskonstanten $k(T_i)$.

$$E_A = \ln \left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)} \right) \times \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \times k_B \quad (25)$$

Einsetzen in die Gleichung (25) liefert eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ für die Reaktion von elementarem Kohlenstoff auf einer polykristallinen Wolframoberfläche zu carbidischem Kohlenstoff in einer W_2C -Bindung.

Im Abschnitt 6.1 ist mit der Gleichung (24) die Möglichkeit gezeigt, auch aus den Heizprofilen, die nach dem Prinzip der Abbildung 21 durchgeführt werden, eine Aktivierungsenergie für die Reaktion des Kohlenstoffs zu ermitteln. Daraus muß sich der gleiche Wert ergeben wie aus der expliziten Messung der Zeitabhängigkeit bei konstanter Temperatur. Um das zu überprüfen, wird die in Abbildung 20 gezeigte Meßreihe verwendet. Allerdings kann man mit dieser Art der Experimentführung zunächst lediglich das $c_0 k(T_i)$ aus der Reaktion ermitteln. Die errechneten Werte sind in der Tabelle 3 angegeben. Mit

Temperatur T_i [K]	Geschwindigkeitskonstante $k(T_i)$ [s^{-1}]
770	$1,2 \pm 0,4 \times 10^{-5}$
870	$3,0 \pm 1,1 \times 10^{-5}$
970	$1,4 \pm 1,2 \times 10^{-4}$

Tabelle 3: Errechnete Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von elementarem Kohlenstoff auf einer polykristallinen Oberfläche zu carbidischem Kohlenstoff in W_2C als Funktion der Temperatur.

Hilfe der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus der Zeitabhängigkeit folgt für den Faktor $c_0 = 8,4 \pm 0,1$. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgt nun eine Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k(T_i)$ als Funktion der Temperatur T gemäß der Gleichung (22). Das zeigt die Abbildung 26. Aus der Steigung der Geraden kann dann die Aktivierungsenergie E_A berechnet werden. Bei dieser Art der Auswertung erhält man eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ für den Prozeß der Reaktion eines Kohlenstoffatoms auf einer polykristallinen Wolframoberfläche in ein Kohlenstoffatom in einer W_2C -Bindung. Aus den verschiedenen Experimenten bekommt man also übereinstimmende Ergebnisse. Auch eine Auswertung der Heizprofile gemäß der Abbildung 21 ermöglicht die Abschätzung von Aktivierungsenergien. Das ist

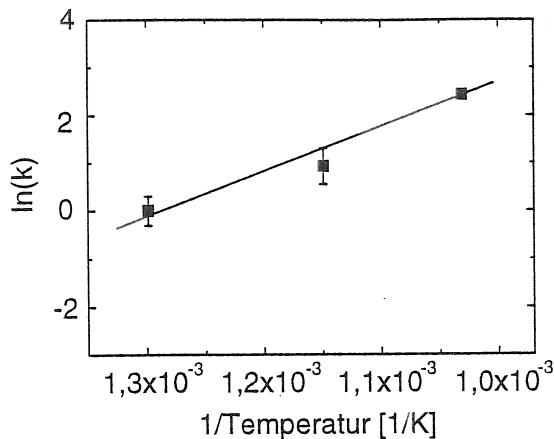


Abbildung 26: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k(T_i)$ als Funktion des Kehrwertes der Temperatur T . Aus der Steigung der Geraden erhält man die Aktivierungsenergie E_A .

insbesondere wichtig im Hinblick auf den enormen experimentellen Aufwand, den die Messung von $k(T_i)$ aus der Zeitabhängigkeit von n erfordert. Mit der hier gewonnenen Erkenntnis beschränkt sich die Bestimmung der Aktivierungsenergie im nächsten Abschnitt auf die Errechnung aus den Verhältnissen nach der Gleichung (24). Mit dem aus dem bisherigen Studium der Carbiddbildung erzielten Verständnis beschreibt diese Aktivierungsenergie die Energiebarriere für ein Kohlenstoffatom, auf einen interstitiellen Platz im Wolframtgitter zu gelangen. Dieser Vorgang setzt sich aus mehreren Schritten zusammen: Das Kohlenstoffatom muß seinen Platz auf der Oberfläche des Wolframs verlassen. Die Bewegung in das Kristallgitter erfordert einen Platzwechsel von einer stabilen Ausgangslage über ein Energiemaximum in eine neue stabile Gleichgewichtslage. Sollten alle beachtbaren Zwischengitterplätze besetzt sein, geht auch noch die Bewegung des Kohlenstoffatoms zwischen den gefüllten Wolframschichten bis zum nächsten freien Oktaederplatz in den Reaktionsprozeß ein. Das Kohlenstoffatom beansprucht mehr Raum als ein Zwischengitterplatz anbieten kann und verursacht daher eine Verzerrung des Metallgitters [Beshers (1965); Fromm und Gebhardt (1976)]. Eine detaillierte Diskussion der damit verbundenen atomistischen Vorgänge sowie eine Beurteilung des erhaltenen Zahlenwertes für die Aktivierungsenergie folgt am Ende dieses Kapitels. Da der Carbiddbildungsprozeß im wesentlichen durch den Transport von Kohlenstoffatomen im Wolframtgitter bestimmt ist, gilt es, die Diffusionsvorgänge noch genauer zu untersuchen. Bei den polykristallinen Proben muß die Korngrenzendiffusion Einfluß auf den Reaktionsverlauf nehmen [Yeh et al. (1996); Borg und Dienes (1988)]. Aus diesem Grund folgt im nächsten Abschnitt die Messung mit einem W(111)-Einkristall. Dort gibt es keine Korngrenzendiffusion.

6.3 Carbiddbildung auf einem W(111)-Einkristall

Für die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen dient eine 2,5 nm Kohlenstoffschicht, die auf einem W(111)-Einkristall deponiert wird. Der Verlauf des Experiments in Abhängigkeit von der Heiztemperatur entspricht wieder dem in der Abbildung 21 illustrierten Schema. Die aufgenommenen XPS-Spektren sind in der Abbildung 27 von

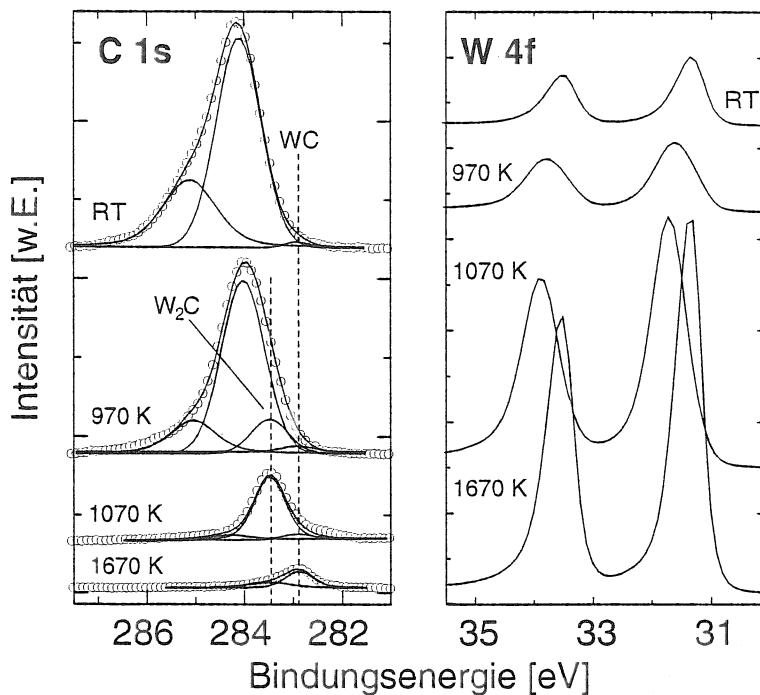


Abbildung 27: Carbiddbildung einer 2,5 nm dicken Kohlenstoffschicht auf einem Wolfram(111)-Einkristall. Die Abbildung zeigt die C 1s-Spektren mit den angepaßten Kurven für die verschiedenen Bindungszustände. Zusätzlich ist der W 4f-Bindungsenergiebereich mit dem W 4f_{5/2}- und dem W 4f_{7/2}-Signal dargestellt.

Raumtemperatur bis 1670 K dargestellt. Neben dem C 1s- ist der gesamte W 4f-Bindungsenergiebereich gezeigt. Man erkennt die Signale der W 4f_{7/2}- und W 4f_{5/2}-Rumpfniveaus. Die Raumtemperaturspektren nach der Probenpräparation liefern das gewohnte Erscheinungsbild, auch auf der Einkristalloberfläche sieht man neben den beiden Bindungszuständen des elementaren Kohlenstoffs die an der Grenzfläche von Kohlenstoff und Wolfram entstehende Carbidschicht. Weiterhin sind die Spektren nach dem Heizen dargestellt, bei denen die wesentlichen Effekte auftreten. Bei 970 K hat eine Reaktion zu W₂C stattgefunden. Das erkennt man aus dem entsprechenden Anteil bei der Anpassung des C 1s-Spektrums und der Verbreiterung der Intensitätsmaxima im W 4f-Bindungsenergiebereich zu höherer Energie. Die fast vollständige Umwandlung des elementaren Kohlenstoffs in W₂C spiegeln die 1070 K-Spektren wider. In beiden

Bindungsenergieregionen sind die Intensitätsmaxima zu den Werten von W_2C verschoben, wobei in der Anpassung des C 1s-Spektrums bereits eine leichte Zunahme von WC sichtbar wird. Die Veränderung der Zusammensetzung des XPS-Signals wird besonders in der Abbildung 28 deutlich. Es setzt sich bei 1070 K aus 65 % Wolfram und 35 %

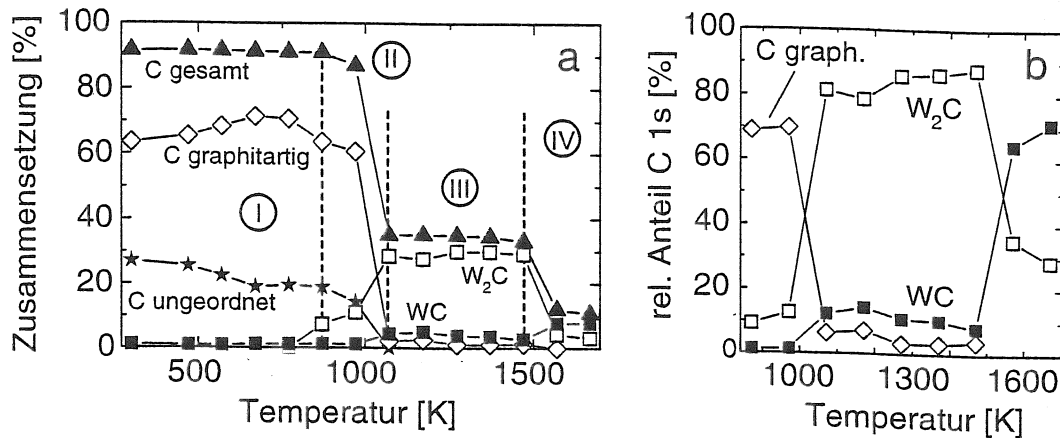


Abbildung 28: Zusammensetzung des C 1s-Signals bei der Carbidbildung einer 2,5 nm dicken Kohlenstoffschicht auf einem Wolfram(111)-Einkristall. Im Teil a der Abbildung sind die absoluten Mengen aufgetragen und die Phasen der Carbidbildung gekennzeichnet. Teil b zeigt zur Verdeutlichung der Reaktionsschritte die relativen Anteile des C 1s-Signals für den Temperaturbereich, in dem der Carbidbildungsprozeß stattfindet.

Kohlenstoff zusammen, wobei sich dieser in 29 % W_2C , 4 % WC und 2% elementaren Kohlenstoff aufteilt. Bis zu einer Heiztemperatur von 1470 K ändert sich dieses Verhältnis nur geringfügig. Im Gegensatz zu den Messungen mit den polykristallinen Substraten findet man in diesem Temperaturbereich praktisch keine Abnahme der Kohlenstoffintensität. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß noch elementarer Kohlenstoff bei 1470 K vorliegt. Alle Spektren der Carbidbildungsphase III weisen eine zusätzliche Besonderheit auf: Bei niedrigerer Bindungsenergie als der des WC findet sich Intensität, die weder in der Phase II noch in der Phase IV erkennbar ist. Eine einfache Erklärung dafür liegt nicht auf der Hand, dieser Effekt tritt nur auf dem Einkristall auf. In der Abbildung 28 ist diese Intensität in der WC-Menge enthalten. Das Heizen auf 1570 K führt zu einer Abnahme des C 1s-Signals auf etwa 10 % des Gesamtsignals und einer weiteren Reaktion zu WC, erkennbar durch die nochmalige Bindungsenergieverschiebung des Intensitätsmaximums. Im Unterschied zu den Messungen an den polykristallinen Proben sieht man bis zu 1670 K noch immer W_2C in den Spektren. In der Abbildung 28 wird das schrittweise Reaktionsverhalten noch einmal besonders gut deutlich. Die Phasen III und IV des Carbidbildungsprozesses sind klar getrennt und während einer Phase ändern sich die Verhältnisse praktisch nicht. Mit dem der Gleichung (24) zugrunde lie-

Temperatur T_i [K]	Geschwindigkeitskonstante $k(T_i)$ [s^{-1}]
770	$1,7 \times 10^{-6}$
870	$8,3 \times 10^{-6}$
970	$17,1 \times 10^{-6}$
1070	$28,6 \times 10^{-5}$

Tabelle 4: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k(T_i)$ für die Reaktion von elementarem Kohlenstoff auf einer W(111)-Oberfläche zu carbidischem Kohlenstoff in W_2C als Funktion der Temperatur.

genden Zusammenhang erfolgt wieder eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für die W_2C -Bildung von Kohlenstoff auf dem Wolfram(111)-Einkristall. Die Werte für $k(T_i)$ bei den verschiedenen Temperaturen stehen in der Tabelle 4. Analog zur Auswertung für das polykristalline Substrat zeigt die Abbildung 29 wieder die Arrheniusauftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Reaktion zu W_2C . Die aus der Gera-

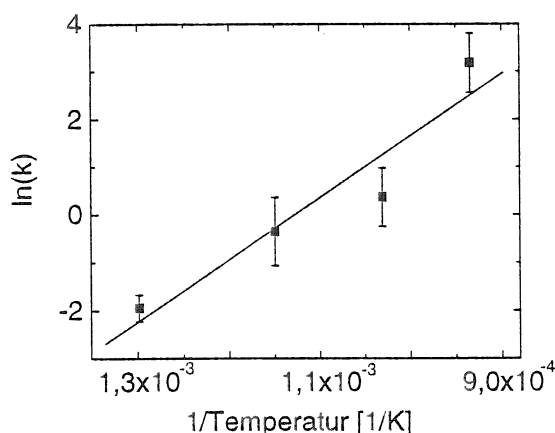


Abbildung 29: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k(T_i)$ als Funktion des Kehrwertes der Temperatur T . Aus der Steigung der Geraden erhält man die Aktivierungsenergie E_A .

densteigung bestimmte Aktivierungsenergie beträgt $E_A = 1,1 \pm 0,2$ eV und liegt damit höher als der für das polykristalline Substrat bestimmte Wert. Damit kann es als ausgesprochen wahrscheinlich angesehen werden, daß der Transport von Kohlenstoffatomen entlang von Korngrenzen den Carbidbildungsprozeß fördert. Gerade die Einkristallmessung zeigt, daß eine bestimmte Aktivierungsenergie notwendig ist, um den Kohlenstoff in das Wolframkristallgitter einzubauen.

6.4 Diskussion der Reaktionsmechanismen im System C/W

Mit den zur Untersuchung der Carbidbildung von Kohlenstoffschichten auf Wolfram durchgeführten Messungen ergibt sich das folgende Bild: Nach der Kohlenstoffabscheidung bei Raumtemperatur (300 K) bildet sich an der Kontaktfläche von Kohlenstoff und Wolfram Carbid. Allerdings ist diese Menge auf den Bereich begrenzt, in dem

Kohlenstoff- und Metallatome unmittelbar benachbart sind. Bei vollständiger Bedeckung der Wolframoberfläche mit Kohlenstoff erhält man für die C 1s-Bindungsenergie in den XPS-Spektren Werte, wie man sie auch für ein Volumen-Wolframmonocarbide findet. Die Ladungsdichteverteilung im Bereich der Kohlenstoffatome wirkt auf das C 1s-Rumpfniveau als befänden sie sich in einer WC-Bindung. Von der thermochemischen Seite betrachtet, muß die Bildungsenthalpie für die Carbiddbildung bei Raumtemperatur negativ sein, damit eine Reaktion stattfinden kann. Das gilt sowohl für W_2C ($\Delta G_f = -0,23$ eV), wie auch für WC ($\Delta G_f = -0,40$ eV), wobei der kleinere Wert für WC diese Reaktion als thermodynamisch günstiger kennzeichnet [Barin (1995)]. Eine vollständige Bedeckung der Wolframoberfläche gibt die WC-Stöchiometrie vor. Durch die Zufuhr von thermischer Energie bis 670 K Heiztemperatur (das ist die Phase I des Reaktionsmechanismus) kommt es zu keiner signifikanten Carbiddbildung. Lediglich die bereits diskutierte und vom Substrat unabhängige Umwandlung von ungeordnetem in graphitartigen Kohlenstoff verändert die XPS-Spektren. Sie stellt das Anfangsstadium des Graphitisierungsprozesses dar. Im Temperaturbereich um 770 K setzt die Carbiddbildung ein (Phase II). Dazu müssen sich Kohlenstoffatome auf interstitielle Plätze im kubisch raumzentrierten (bcc) Kristallgitter des Wolframs bewegen. Die Abbildung 30a zeigt das Wolframkristallgitter. Darin gibt es sowohl

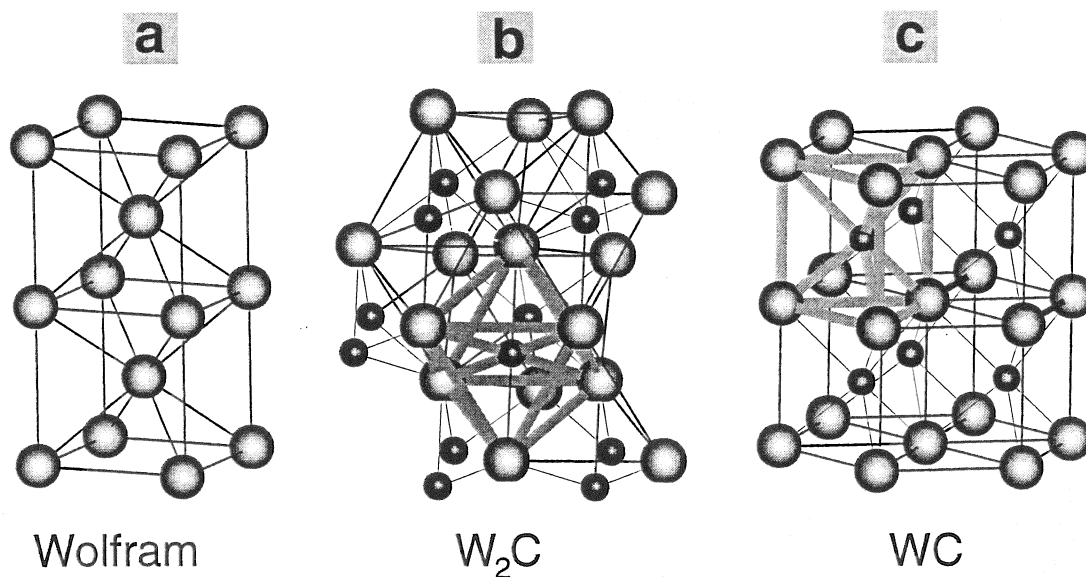


Abbildung 30: Die Abbildung zeigt die kubisch raumzentrierte Kristallstruktur von elementarem Wolfram (a), die hexagonal dichteste Kugelpackung von W_2C (b), wobei ein Oktaederplatz, in dem sich ein Kohlenstoffatom befindet, besonders hervorgehoben ist und die WC-Struktur mit den Kohlenstoffatomen in den trigonalen Prismen der hexagonal-primitiven Kugelpackung (c).

oktaedrische als auch tetraedrische Lücken, die jedoch beide zu klein sind, um einem Kohlenstoffatom ausreichend Platz zu bieten. Daher muß es zu einer Änderung der Anordnung der Metallatome kommen. Das führt beim Einbau einzelner Kohlenstoffatome zu einer lokalen Verzerrung des Kristallgitters [Fromm und Gebhardt (1976)]. Um in diesen Zustand zu gelangen, muß sich ein Kohlenstoffatom an einen passenden Platz bewegen und dann in die neue stabile Gleichgewichtslage kommen. Für diesen Prozeß ist die Aktivierungsenergie E_A erforderlich. Sie beträgt für Kohlenstoff, der sich auf einer polykristallinen Oberfläche befindet, $0,8 \pm 0,1$ eV und für Kohlenstoff auf einer W(111)-Oberfläche $1,1 \pm 0,1$ eV. Das zeigt deutlich, daß der Transport des Kohlenstoffs an den Ort, wo er die stabile W_2C -Konfiguration einnehmen kann, wesentlicher Bestandteil des Reaktionsmechanismus ist. Als Vergleich für die Größe des erhaltenen Aktivierungsenergiewertes sei hier das klassische Lehrbuchbeispiel für die Diffusion über Zwischengitterplätze zitiert: der Transport von Kohlenstoff in bcc-Eisen [z.B. Kittel (1991)]. Dabei findet man über einen großen Temperaturbereich ein Arrheniusverhalten und bestimmt die Aktivierungsenergie für die Bewegung des Kohlenstoffs im Eisengitter zu $E_A = 0,87$ eV. Der Mechanismus gleicht der anfänglichen Situation für den Transport des Kohlenstoffs im bcc-Wolfram. Im Einkristall kann eine Bewegung der Kohlenstoffatome nur zwischen den Oktaederplätzen erfolgen. Bei den polykristallinen Substraten kann der Transport zusätzlich entlang von Korngrenzen stattfinden, was eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Carbidbildung zur Folge hat. Hat das Kohlenstoffatom einen Oktaederplatz eingenommen, behält es diesen trotz weiterer Erhöhung der Heiztemperatur zunächst bei. Das wird besonders in der Abbildung 28 deutlich. Dort geschieht nach der Reaktion zu W_2C trotz Erhöhung der Heiztemperatur um 400 K nichts (Phase III des Carbidbildungsprozesses). Bei einem stöchiometrischen W_2C entsteht eine hexagonal dichteste Packung der Metallatome, bei der die Kohlenstoffatome in den oktaedrischen Lücken der hcp-Struktur sitzen (Abbildung 30b). Kristallographisch ist diese Position ausgezeichnet, weil sie von allen denkbaren Konfigurationen das größte Volumen im Zwischengitter bietet [Beshers (1965)]. Durch weitere Temperaturerhöhung können die Kohlenstoffatome diese Plätze wieder verlassen. Das geschieht bei dem Einkristall oberhalb von 1470 K und im Falle der polykristallinen Proben bereits bei niedrigeren Temperaturen, wofür wiederum die Korngrenzen verantwortlich sein müssen.

Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Reaktion von W_2C zu WC läßt sich aus den für diese Arbeit durchgeführten Messungen nicht ermitteln. Die Reaktion findet in einem zu schmalen Temperaturbereich statt, so daß nur wenige Datenpunkte vorliegen. Sie ist begleitet von einem Transport des Kohlenstoffs aus dem Analysebe-

reich. Daher ist die Bestimmung der am Reaktionsschritt beteiligten Kohlenstoffmenge aus den XPS-Messungen unmöglich. Um für diese Reaktion die Aktivierungsenergie zu bestimmen, muß die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion W_2C zu WC an einem W_2C -Kristall gemessen werden. Die dazu notwendigen Heizprozeduren (einige Stunden bei sehr hohen Temperaturen) sind aus technischen Gründen mit der hier verwendeten Apparatur nicht durchführbar. Daher kann der letzte Reaktionsschritt nur qualitativ diskutiert werden. Die Wolframatome nehmen die schon angesprochene Struktur einer hexagonal-primitiven-Kugelpackung ein, in deren trigonalen Prismen sich die Kohlenstoffatome positionieren müssen. Diese Kristallstruktur (WC-Struktur) zeigt die Abbildung 30c (Pase IV der Carbiddbildung).

Aus der durchgeführten Untersuchung wird deutlich, daß der Bildungsprozeß von Wolframcarbid durch die Bewegung der Kohlenstoffatome im Wolframgitter gesteuert wird. Diese ist begleitet von der erläuterten Umordnung der Wolframatome, für die bestimmte Energiebarrieren zu überwinden sind und erklärt den schrittweisen Carbiddbildungsprozeß. Aus der Literatur sind einige Arbeiten bekannt, die sich mit der Diffusion von Kohlenstoff in Wolfram beschäftigen und die mit dem nun erlangten Wissen neu interpretiert werden können. Die jeweiligen Untersuchungen wurden bei Temperaturen oberhalb von 1470 K durchgeführt [*Aleksandrov und Shchelkonogov (1964)*; *Nakanechnikov et al. (1966)*; *Shchelkonogov et al. (1972)*; *Rawlings et al. (1981)*]. Die Autoren bestimmen Aktivierungsenergien für die Diffusion von Kohlenstoff in Wolfram in der Größenordnung von 1,6-2,3 eV. Aus den in dieser Arbeit gezeigten Messungen wird deutlich, daß gerade oberhalb von 1470 K der Kohlenstoff zu WC reagiert. Daher wurde in den zitierten Arbeiten eigentlich die Diffusion von carbidisch gebundenem Kohlenstoff, beziehungsweise je nach Experimentführung, die Diffusion von Kohlenstoffatomen in Wolframcarbid untersucht. Zur Erklärung dieser Verhältnisse dient ein zusätzliches Experiment. Es wird eine 100 nm Wolframschicht auf Graphit präpariert und zunächst bei 1270 K für 36 Stunden geheizt. Die XPS-Analyse dieser Probe zeigt die Bildung von WC. Auf dem Wolframcarbid wird dann eine 1,4 nm Kohlenstoffschicht abgeschieden und die Probe für insgesamt 200 min geheizt. Die C 1s-Spektren und die Konzentrationen von Wolfram und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur finden sich in der Abbildung 31. Nach der Präparation erkennt man in den Spektren das Signal des WC und dazu den elementaren Kohlenstoff der aufgetragenen Schicht. Auch hier beobachtet man im Zeitverlauf die Verminderung des Anteils von ungeordnetem zugunsten des graphitartig gebundenen Kohlenstoffs. Das Verhältnis von Kohlenstoff und Wolframsignal bleibt nahezu unverändert über die gezeigten 200 min Heizdauer. Das unterscheidet sich grundsätzlich von der Beobachtung

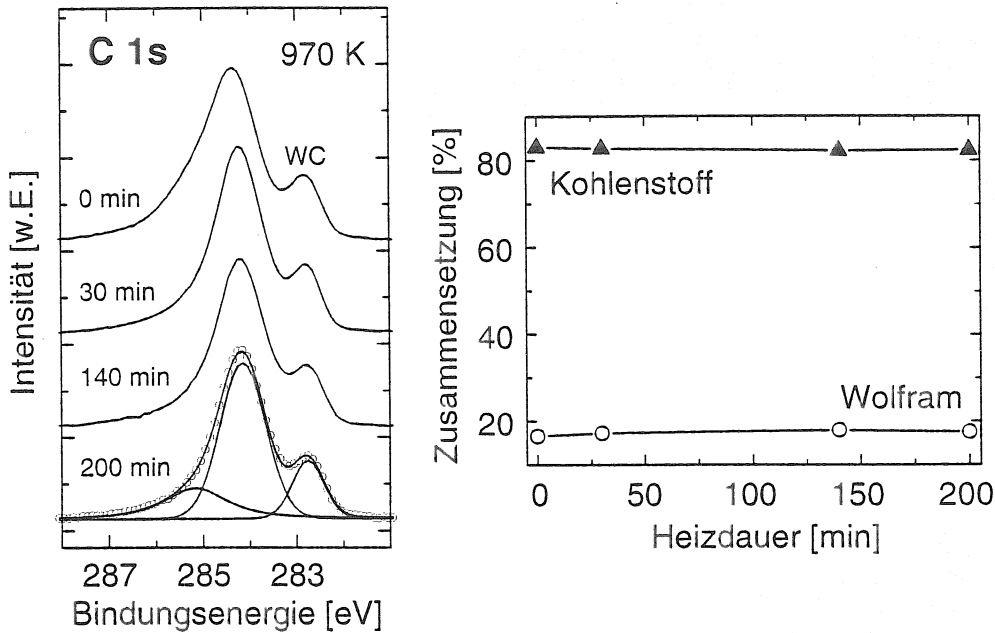


Abbildung 31: C 1s-Spektren und die Zusammensetzung des XPS-Analysebereichs in Abhängigkeit von der Heizdauer bei 970 K nach Präparation einer 1,4 nm Kohlenstoffschicht auf Wolframcarbid. Für das letzte C 1s-Spektrum ist neben den Meßdaten, als Kreise dargestellt, die Anpassung mit drei Kurven angegeben.

der Kohlenstoffschicht auf elementarem Wolfram in der Abbildung 24. Dieses Verhalten läßt sich verstehen, wenn man die Kristallstruktur des Wolframcarbids aus der Abbildung 30c vor Augen hat. Nachdem sich die WC-Struktur bei hohen Temperaturen gebildet hat, sind die Zwischengitterplätze besetzt. Weiterer Kohlenstoff kann nicht mehr diffundieren, womit auch keine weitere Carbidbildung stattfindet. Weder vom Kohlenstoffsubstrat noch von der aufgetragenen Schicht können sich Kohlenstoffatome in das WC-Gitter bewegen. Da die oben zitierten Untersuchungen alle bei hohen Temperaturen stattfanden, muß von einer sofortigen Carbidbildung ausgegangen werden. Dies führt zur Bildung von WC-Diffusionsbarrieren, die dann die Bewegung noch nicht gebundenen Kohlenstoffs hemmen. Weiterer Transport des Kohlenstoffs kann höchstens noch über Gitterfehlstellen erfolgen. Nun könnte man vermuten, daß auch die bei Raumtemperatur entstehende Schicht carbidisch gebundener Kohlenstoffatome bei der Kohlenstoffbeschichtung von Wolfram eine Diffusionsbarriere darstellt. Jedoch ist diese Schicht auf den Monolagenbereich beschränkt und somit finden sich in den direkt darunter liegenden Wolframatomlagen die unbesetzten interstitiellen Gitterplätze, über die dann der Transport der Kohlenstoffatome erfolgen kann. Die Plätze an der Grenze zum Wolframmetall werden bei der Diffusion der Kohlenstoffatome bei erhöhter

Temperatur aus den darüber liegenden Schichten nachbesetzt.

Als Resümee dieser Untersuchung läßt sich feststellen, daß es sich bei einem Kohlenstoffatom in einer Matrix aus Wolframatomen, um ein carbidisches Kohlenstoffatom handelt. Anders gesprochen gibt es keine einzelnen Kohlenstoffatome in einem Wolframmetall, die nicht carbidisch sind. Damit stellt die Beweglichkeit der Kohlenstoffatome im Wolframgitter den eigentlich bestimmenden Faktor für den Carbidbildungsprozeß dar. Ein solches Verhalten bezeichnet man auch als „reaktive Diffusion“ [*Philibert (1991)*].

7 Einfluß von Sauerstoff auf die Carbiddbildung von Wolfram

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der Carbiddbildungsprozeß von Kohlenstoff auf Wolfram detailliert betrachtet wurde, soll nun der Einfluß eines zusätzlichen Elements auf den Reaktionsablauf untersucht werden. Sauerstoff stellt in den meisten Systemen eine der Hauptverunreinigungen dar. Das gilt grundsätzlich, nachdem sich eine Oberfläche an Luft befunden hat. Aber auch durch Kontaminationen aus dem Restgas einer UHV-Apparatur oder durch Plasmaverunreinigung eines Fusionsexperiments können Oberflächen mit Sauerstoff wechselwirken. In diesem Kapitel wird gezeigt, inwieweit der Sauerstoff den zuvor untersuchten Carbiddisierungsprozeß verändern kann. Beim Studium eines solchen ternären Systems (C-O-W) sind eine große Anzahl möglicher Reaktionspfade denkbar [Brillo *et al.* (1998)]. Zunächst kommt die Messung des Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Sauerstoff auf Wolfram. Dann wird der Einfluß des Sauerstoffs bei der Kohlenstoffabscheidung näher untersucht. Abschließend erfolgt eine Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Kohlenstoff auf Wolframoxidschichten in Abhängigkeit von der Temperatur.

7.1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit reinen Wolframoberflächen

Der erste Abschnitt soll dazu dienen, das Wissen aus der Literatur, bezüglich des Reaktionsverhaltens von Sauerstoff und Wolfram, auf das hier untersuchte System zu übertragen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse finden dann zur Auswertung der auftretenden Wechselwirkungen im ternären System C-O-W Anwendung. In der Literatur finden sich bereits eine große Anzahl von Publikationen zur Adsorption von Sauerstoff auf Wolframoberflächen. Dabei kann man eine Unterscheidung bezüglich der Bedeckung mit Sauerstoff treffen. So spricht man von chemisorbiertem Sauerstoff, wenn sich weniger als eine halbe Monolage auf der Oberfläche befindet. Bei 0,5 bis 1,1 Monolagen bezeichnen die Autoren die stattgefundenene Wechselwirkung als zweidimensionale Oxidation. Alle darüberliegenden Bedeckungen betrachtet man als Volumenoxidation [Engel *et al.* (1975); Bauer und Engel (1978)]. Exponiert man eine Wolframoberfläche bei Raumtemperatur mit molekularem Sauerstoff, kommt es zu dissoziativer Chemisorption des Sauerstoffs, der dann einen dreifach koordinierten Platz auf der Wolframoberfläche einnimmt [Feydt *et al.* (1999)]. W $4f_{7/2}$ -Photoemissionsstudien zeigen, daß sauerstoffinduzierte Zustände, für Bedeckungen von weniger als einer Monolage, Photoemissionslinien hervorrufen, die bei etwa 0,3 eV höherer Bindungsenergie als das Volumensignal des Wolframs liegen [Riffe und Wertheim (1998); Peden und Shin (1994)].

Adsorption von Sauerstoff

Um das Erscheinungsbild von Sauerstoffadsorbatschichten in den XPS-Spektren der hier verwendeten Apparatur zu studieren, wurde eine zunächst gereinigte Oberfläche eines polykristallinen Wolframsubstrates unter verschiedenen Bedingungen mit Sauerstoff exponiert. Es handelt sich um ein Substrat, wie es auch für die Untersuchung der Carbidbildung Verwendung fand. Die zugehörigen Messungen sind in der Abbildung 32 gezeigt. Für die jeweiligen Proben ist neben dem W 4f- und O 1s- auch

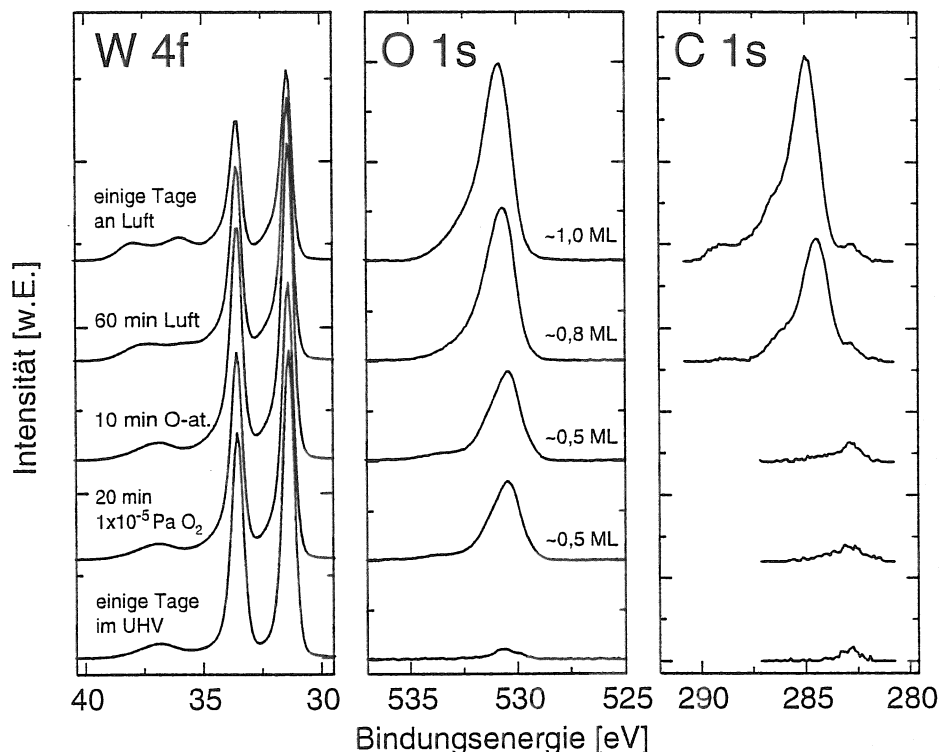


Abbildung 32: Exposition von Wolframoberflächen mit Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen: Lagerung an Luft für einige Tage bzw. 60 Minuten, Exposition mit Sauerstoffatomen und molekularem Sauerstoff sowie Restgaskontamination nach einigen Tagen im UHV ($\sim 5 \times 10^{-8}$ Pa).

der C 1s-Bindungsenergiebereich dargestellt. Im unteren Teil sieht man eine Probe, die zunächst nach Reinigung durch Ar^+ -Zerstäuben und Heizen keine Intensität in den O 1s und C 1s Bindungsenergiebereichen aufwies, aber nach einigen Tagen im UHV ($\sim 5 \times 10^{-8}$ Pa) durch das Restgas geringe Kontaminationen von Sauerstoff und Kohlenstoff zeigt. Im darüberliegenden Spektrum sieht man eine Probe nach 20 min bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-5} Pa. Die Sauerstoffbedeckung beträgt etwa 0,5 ML. Weitere Experimente zeigen, daß eine Variation der Expositionsdauer von 5-60 min die Sauerstoffbedeckung nicht beeinflusst, man findet immer $\sim 0,5$

ML. Mit der im Kapitel 3 erwähnten Sauerstoffquelle lassen sich Sauerstoffatome mit Hilfe einer Mikrowellenentladung erzeugen. Man findet auch für eine derartig beaufschlagte Oberfläche eine vergleichbare Sauerstoffbedeckung. Dies illustriert noch einmal die bereits oben erwähnte dissoziative Adsorption von molekularem Sauerstoff [Linsmeier und Wanner (2000)]. Die gemessene O 1s-Bindungsenergie liegt jeweils bei 530,4 eV und die W 4f-Signale zeigen eine Verbreiterung. Man erhält auch in den C 1s-Spektren Intensität, was auf Kontaminationen durch den ansteigenden Hintergrunddruck während der Sauerstoffexposition zurückgeführt wird. Um eine größere Sauerstoffbedeckung zu erzielen, muß man entweder zu höheren Temperaturen übergehen oder höhere Sauerstoffdrücke verwenden [Daimon et al. (1998)]. Das läßt sich durch Ausschleusen der Probe aus dem UHV-System und Exposition an Luft erreichen. XPS-Spektren nach 60 min, beziehungsweise einigen Tagen an Luft, sind ebenfalls in der Abbildung 32 eingezeichnet. Die W 4f-Spektren zeigen neben einer Verbreiterung des Intensitätsmaximums zusätzliche Struktur bei höherer Bindungsenergie, die durch die Bildung von Wolframoxid entsteht. Signifikant für das W 4f-Rumpfniveau ist eine Bindungsenergieverschiebung zu höherer Bindungsenergie als Funktion der Oxidationszahl [Himpsel et al. (1984)]. Das Intensitätsmaximum der O 1s-Spektren verschiebt sich zu höherer Bindungsenergie und zusätzlich deutet eine Schulter auf einen weiteren Bindungszustand hin. In den C 1s-Spektren erkennt man die durch die Luft entstehende Kohlenstoffkontamination, die aus mehreren möglichen C-H und C-O-H Bindungen bestehen kann [Moulder et al. (1995)]. Eine ausführliche Diskussion der Bindungszustände im Wolframoxid erfolgt im Abschnitt 7.3.

Desorption von Sauerstoff

Im Hinblick auf die spätere Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf den Carbiddbildungsprozeß, wird nun die Sauerstoffdesorption genauer betrachtet. Dazu findet eine Wolframprobe Verwendung, die nach Reinigung 60 min lang einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-5} Pa ausgesetzt war. Anschließend erfolgt das schrittweise Heizen der Probe in 100 K Schritten bis 1370 K. Die Abbildung 33 zeigt den Verlauf der Wolfram- und Kohlenstoffkonzentration im XPS-Analysebereich als Funktion der Temperatur. Heizen der Probe auf 970 K führt zu keiner Veränderung des

Wolfram/Sauerstoff-Verhältnisses. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Sauerstoffkonzentration bis 1170 K ab. Bei noch höheren Temperaturen kann allenfalls noch eine leichte Mengenreduktion festgestellt werden. Bei 1370 K beträgt der O 1s-Anteil im XPS-Signal noch 10 %. Eine Veränderung des Analysewinkels zeigt, daß sich dieser Sauerstoff im Wesentlichen an der Probenoberfläche befindet. In der weiteren Untersu-

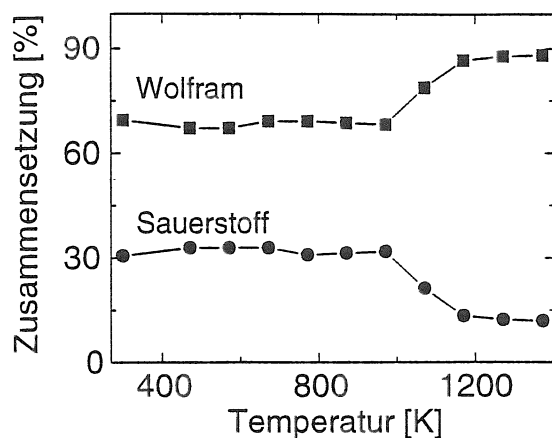


Abbildung 33: Heizprofil einer für 60 min einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-5} Pa ausgesetzten Wolfram-Probe. Die Sauerstoffdesorption tritt bei Temperaturen oberhalb 970 K auf. Auf der Wolframoberfläche verbleibt bei 1370 K noch eine Sauerstoff-Restbedeckung.

chung muß also ab einer Temperatur von 970 K mit einer Reaktion des bis dahin an das Wolfram gebundenen Sauerstoffs gerechnet werden. Es kommt zur Desorption von Teilchen. Oberhalb 1170 K verbleibt eine Restmenge Sauerstoffs die anscheinend in einer besonders stabilen Oberflächenkonfiguration gebunden ist.

7.2 Einfluß von Sauerstoff bei der Probenpräparation

Um den Einfluß von Sauerstoff auf die Präparation der Kohlenstoffschichten zu untersuchen, sind eine Reihe von experimentellen Möglichkeiten denkbar. So kann man die Kohlenstoffschichten auf eine Wolframoberfläche aufbringen, die mit einer Sauerstoffadsorbatschicht dekoriert ist und anschließend das temperaturabhängige Reaktionsverhalten studieren. Eine weitere Möglichkeit stellt die Präparation der Kohlenstoffschicht in einer Sauerstoffatmosphäre dar. Das wird im folgenden gezeigt. Während der Präparation des Kohlenstoffs beträgt der Sauerstoffpartialdruck in der Präparationskammer 1×10^{-5} Pa. Da dieser vor Beginn der Kohlenstoffabscheidung eingestellt wird, muß davon ausgegangen werden, daß sich zunächst eine Sauerstoffadsorbatschicht bildet. Damit ist das erste vorgeschlagene Experiment hier gleich impliziert.

Nach der Probenpräparation erfolgt das übliche Heizverfahren mit zwischenzeitlicher

XPS-Analyse (Abbildung 34). Die gezeigten XPS-Spektren in der linken Hälfte der Abbildung 34 überdecken einen Temperaturbereich von 870 K bis 1670 K. Rechts ist die Zusammensetzung innerhalb des XPS-Analysebereiches aufgetragen. Nach der Präparation der Kohlenstoffschicht in Sauerstoffatmosphäre enthält die analysierte Schicht 10 % Sauerstoff, etwa 70 % Kohlenstoff und die restliche Intensität rührt vom Wolframsubstrat her. Mit steigender Heiztemperatur nimmt das Sauerstoffsignal ab, bis bei 870 K nur noch einige Prozent vorhanden sind. Diese Abnahme hat zur Folge, daß die Intensität des C 1s-Signals zunimmt, was aber nicht bedeutet, daß auch die Menge anwächst. Es kommt zum Übergang des ungeordneten Kohlenstoffs

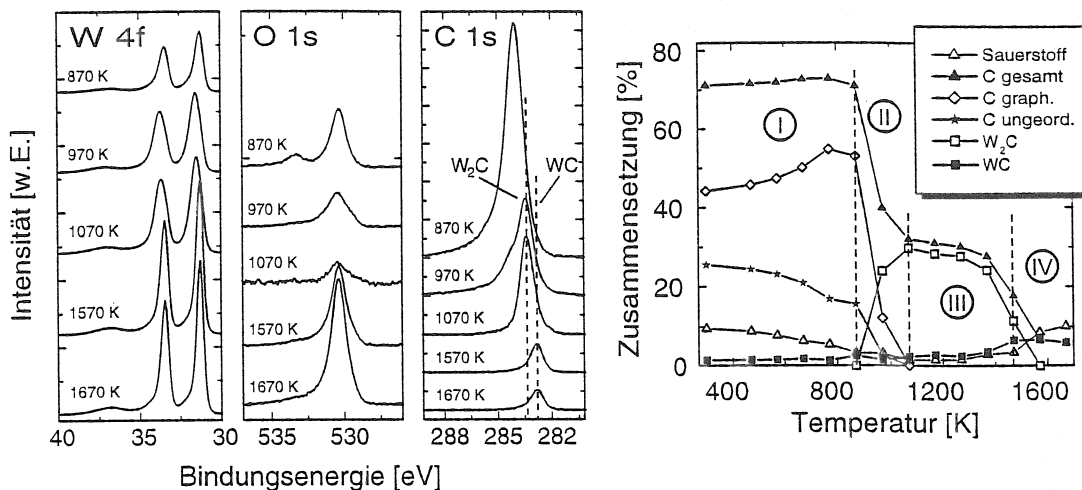


Abbildung 34: Heizprofil einer Kohlenstoffschicht auf Wolfram. Die Kohlenstoffabscheidung wird in einer Sauerstoffatmosphäre von $p_{O_2}=1 \times 10^{-5}$ Pa durchgeführt. Die XPS-Spektren sind im linken Teil der Abbildung in einem Temperaturbereich von 870 K bis 1670 K gezeigt. Im rechten Teil ist die Zusammensetzung der mit XPS analysierten Schicht aufgetragen.

in die graphitartige Modifikation, wie er auch im binären System C/W auftritt. Das W 4f-Spektrum bei 870 K erscheint deutlich breiter als das Spektrum von elementarem Wolfram und gleicht dem im Abschnitt 7.1 in Abbildung 32 gezeigten Signal von adsorbiertem Sauerstoff. Im O 1s-Signal treten zwei Bindungszustände auf: einer bei 530,5 eV und ein zweiter bei 3 eV höherer Bindungsenergie. Der erste Zustand wird von einer Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Wolfram verursacht, so wie man es bei der Sauerstoffadsorption beobachtet hat. Die zweite Bindungsenergie könnte auf eine Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung hindeuten. Dies müßte gleichzeitig ein Signal im C 1s-Spektrum in einem Bindungsenergiebereich von 285-290 eV hervorrufen [Meyer et al. (1994); Chamberlain et al. (1994); Pohl und Otto (1998); Andersson et al. (1998)], was in diesen Messungen jedoch nicht eindeutig verifizierbar ist. Der nächste Heizschritt auf 970 K verändert die XPS-Signale grundlegend. Im W 4f-Bereich verschiebt sich das Intensitätsmaximum auf 31,8 eV zum Bindungsenergiebereich der Carbide. Ebenso erfährt das Maximum des C 1s-Spektrums eine Bindungsenergieverschiebung zu 283,4 eV, dem Wert für W_2C , und die Intensität nimmt deutlich ab. Dazu hat auch die Intensität im O 1s-Signal weiter abgenommen. Der höherenergetische Anteil ist verschwunden. In der Auftragung der Zusammensetzung des XPS-Signals kann man das Reaktionsverhalten mit zunehmender Temperatur gut verfolgen. Bei 1070 K hat der gesamte Kohlenstoff zu Carbid reagiert. Die Abnahme der C 1s-Intensität geht langsamer voran. Der Anteil des Sauerstoffsignals in der untersuchten Schicht liegt bei

nur noch einigen Prozent. Bei 1570 K liegt das W 4f-Signal beim Bindungsenergiewert elementaren Wolframs, das Intensitätsmaximum des C 1s-Signals hat sich auf den Wert für WC verschoben (282,9 eV). Das Sauerstoffspektrum zeigt eine deutliche Intensitätszunahme auf 9 % in der analysierten Schicht. Dieser Trend setzt sich auch bei 1670 K fort. Die W 4f- und C 1s-Spektren bleiben qualitativ gleich.

Bei Betrachtung dieser Meßserie muß man zunächst feststellen, daß der grundsätzliche Ablauf des Carbidbildungsprozesses von Kohlenstoff auf Wolfram unverändert bleibt. Auf der rechten Seite in der Abbildung 34 sind zum Vergleich wieder die vier Phasen der Carbidbildung eingezeichnet, wie sie schon im Kapitel 5 diskutiert wurden. Bis 870 K beobachtet man das in Kapitel 4 beschriebene Verhalten des elementaren Kohlenstoffs. Allerdings wird es hier durch die Abnahme der Sauerstoffmenge im analysierten Bereich begleitet. Der Verlustmechanismus für den Sauerstoff unterscheidet sich von dem im Abschnitt 7.1 beschriebenen Desorption von der Wolframoberfläche, da eine Abnahme bereits unterhalb von 970 K auftritt. Die Phasen II und III zeigen die Entstehung des W_2C -dominierten Regimes. Allerdings endet die Phase III hier erst bei 1470 K. Der Sauerstoffanteil steigt ab 1370 K wieder an und beträgt bei 1670 K 10 % der analysierten Schicht. Am Ende des Experiments verbleibt eine kleine Menge Wolframcarbide, die das Ende des Carbidbildungsprozesses repräsentiert. Aus den vorhergehenden Kapiteln geht hervor, daß der Transport des Kohlenstoffs in das Wolframgitter den Carbidbildungsprozeß steuert. Eine Einschränkung der Kohlenstoffbeweglichkeit verursacht dabei eine verlangsamte Reaktion. Solch ein Verhalten zeigte sich beim Einkristall, auf dem, verglichen mit den polykristallinen Substraten, die Reaktionen aufgrund der fehlenden Korngrenzendiffusion verlangsamt waren. Hier beobachtet man offenbar ebenfalls eine Reduktion der Beweglichkeit des Kohlenstoffs. Das kann durch das Ausbilden einer Diffusionsbarriere an der Grenzfläche zwischen Kohlenstoffschicht und Wolfram verursacht werden. Beim Desorptionsexperiment in der Abbildung 33 wird deutlich, daß auch oberhalb von 970 K eine bestimmte Sauerstoffmenge an der Wolframoberfläche gebunden zurückbleibt. Zwar nimmt auch in diesem Experiment die Sauerstoffmenge bis 970 K ab, aber es bleibt in den XPS-Messungen etwas Intensität erhalten. Diese kann gerade wieder durch eine stabile Schicht von an Wolfram gebundenem Sauerstoff hervorgerufen werden, die dann den Transport des darüberliegenden Kohlenstoffs in das Wolframsubstrat hemmt und den Carbidbildungsprozeß beeinflusst. In der Abbildung 34 fällt zudem auf, daß der Sauerstoff im Temperaturbereich bis 970 K kontinuierlich abnimmt. Dieser Unterschied zum einfachen Desorptionsverhalten, das wie in der Abbildung 33 gezeigt bei 970 K einsetzt, signalisiert eine zusätzlich stattfindende Reaktion, die durch das Vorhandensein des Kohlenstoffs verursacht wird. Im folgenden Abschnitt, bei der

Untersuchung des Verhaltens von Kohlenstoff auf massiven Oxidschichten, werden Reaktionen vorgeschlagen, die auch dieses Verhalten erklären können.

7.3 Reaktionen von Kohlenstoffschichten auf Wolframoxid

Der letzte Abschnitt hat gezeigt, daß die durch ein moderates Angebot von Sauerstoff entstehende Kontamination den Prozeß der Carbidbildung qualitativ nicht wesentlich beeinflusst. In diesem Abschnitt finden sich Messungen des temperaturabhängigen Reaktionsverhaltens von Kohlenstoffschichten auf dünnen Wolframoxidschichten, in denen der Sauerstoff nun über eine Tiefe von einigen Nanometern eine stabile chemische Bindung eingeht. Der Carbidisierungsvorgang wird hierbei durch die zusätzliche Wechselwirkung des Sauerstoffs grundlegend verändert. Bei den Wolframoxidschichten lassen sich verschiedene Stöchiometrien und damit Oxidationsstufen des Sauerstoffs einstellen. Im folgenden werden eine WO_{2+x} - und eine WO_2 -Schicht präpariert, anschließend Kohlenstoff darauf abgeschieden und das temperaturabhängige Verhalten untersucht.

7.3.1 System C/ WO_{2+x}

Als erstes wird das Reaktionsverhalten von Kohlenstoff auf einer WO_{2+x} -Schicht mit $x=0,4$ gemessen. Die Oxidschicht erhält man durch Heizen einer zuvor gereinigten Wolframprobe für 60 min bei 670 K an Luft. Das auf der Oberfläche gebildete Oxid zeigt eine signifikante zitronengelbe Färbung. Nach Einschleusen der Probe in das UHV-System findet man mit XPS ein Sauerstoff/Wolfram-Verhältnis von 2,4 ($WO_{2,4}$). Im Vakuum erfolgt ein weiterer Heizschritt für 10 min bei 470 K, um flüchtige Kontaminationen zu entfernen. Durch diesen Vorgang sinkt das Sauerstoff/Wolfram-Verhältnis auf 2,1. Aufgrund der höheren kinetischen Energie der W 4f-Photoelektronen (1450 eV) gegenüber denen des Sauerstoff 1s-Niveaus (953 eV) unterscheiden sich die maximalen Austrittstiefen, was bei einem direkten Vergleich zu einer Überschätzung des Wolframanteils führt. Daher gibt das O/W-Verhältnis nicht die tatsächliche Stöchiometrie wieder. Auf die so hergestellte Oxidschicht deponiert man dann bei Raumtemperatur eine etwa 1 nm dicke Kohlenstoffschicht. Die XPS-Spektren der Heizschritte bis zu 1670 K sind in der Abbildung 35 gezeigt. Nach der Präparation der Kohlenstoffschicht liegt das Intensitätsmaximum im W 4f_{7/2}-Spektrum bei 35,7 eV. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei abnehmender Oxidationszahl die Bindungsenergie geringer wird. Dabei findet man 35,8 eV für WO_3 und 32,8 eV für WO_2 [Jeong *et al.* (1996); Moulder *et al.* (1995)]. Für den O 1s Bereich liegt das Maximum bei 530,5 eV und im C 1s-Spektrum mißt man wiederum 284,2 eV für den graphitartigen Kohlenstoff. Heizen der Probe bis 970 K führt zu keiner Veränderung der detektierten Mengen, jedoch zeigt ein zweites Dublett im W 4f-

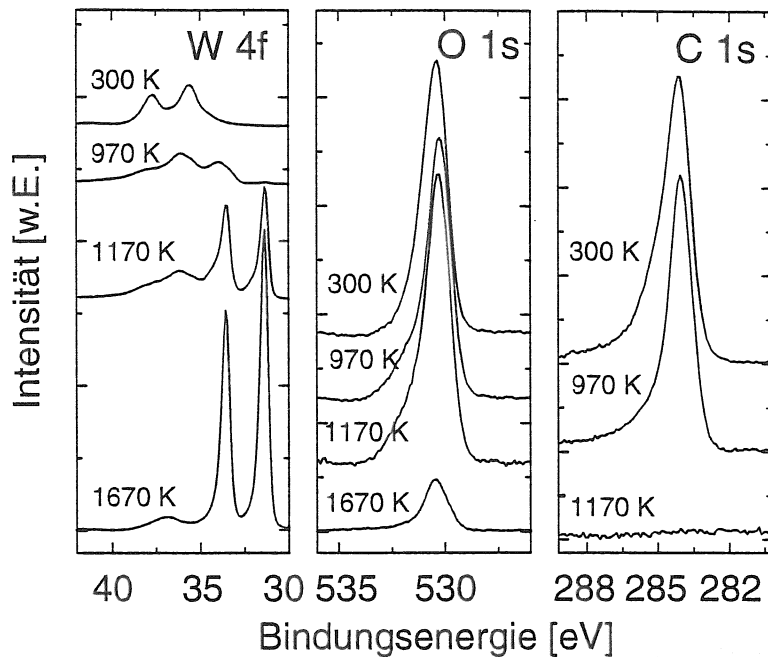


Abbildung 35: XPS-Rumpfniveauspektren von Kohlenstoff auf einer WO_{2+x} -Oberfläche ($x=0,4$) als Funktion der Heiztemperatur.

Spektrum, daß ein Teil des Wolframs reduziert ist. Im O 1s-Bindungsenergiebereich beobachtet man eine Schulter bei höherer Bindungsenergie. Heizen der Probe auf 1170 K führt zu grundsätzlichen Änderungen. Das Kohlenstoffsignal verschwindet vollständig, das Maximum der W $4f_{7/2}$ -Linie verschiebt sich zu 31,4 eV, dem Wert von metallischem Wolfram. Venables und Brown (1996a,b) haben gezeigt, daß die Reduktion von höheren Wolframoxiden über die Bildung von WO_2 zu W stattfindet. Dabei entstehen CO und CO_2 . Ein solches Verhalten könnte auch die Beobachtungen in diesem Experiment erklären. Jedoch muß noch eine zweite Reaktion den Verlust des weiteren Sauerstoffs oberhalb von 1170 K bewirken. Denn auch nachdem kein Kohlenstoff auf der Probe zurückbleibt, wird die Sauerstoffmenge weiter reduziert. Die auftretenden Reaktionen sind in der Auftragung der Zusammensetzung des XPS-Signals in Abbildung 36 noch einmal deutlich abzulesen. In massenspektrometrischen Untersuchungen der Desorption von Wolframoxidoberflächen findet man bei Temperaturen um 1200 K als wesentliche Desorptionsprodukte WO und WO_2 [King et al. (1971a,b)]. Von dieser Reaktion kann auch hier ausgegangen werden, wengleich nicht die experimentellen Möglichkeiten zum direkten Nachweis der desorbierenden Spezies bestehen. In der Abbildung 36 erkennt man deutlich, daß auch bei 1670 K nach wie vor ein Sauerstoffanteil von 10 % im Spektrum verbleibt. Dies ist genau die Menge, die auch im Sauerstoffdesorptionsexperiment im Abschnitt 7.1 bei dieser Temperatur zu finden ist. Nicht ausgeschlossen werden kann, daß dabei auch Kontaminationen der Oberfläche aus dem Restgas eine Rolle spielen, da

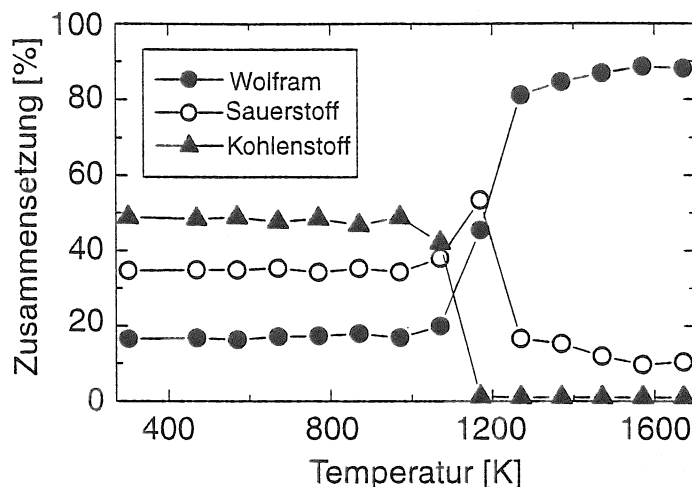


Abbildung 36: Zusammensetzung des XPS-Analysebereichs beim Heizen von Kohlenstoff auf einer WO_{2+x} -Oberfläche ($x=0,4$) als Funktion der Heiztemperatur.

der Druck in der Apparatur bei diesen Temperaturen des Heizers bis auf 1×10^{-6} Pa ansteigen kann. Bei 1670 K bildet sich möglicherweise ein Gleichgewicht zwischen dem Restgassauerstoff und der Wolframoxidoberfläche, welches zu dem beobachteten Effekt führen kann. In diesem Experiment wird schnell deutlich, daß ein zusätzliches Element das temperaturabhängige Reaktionsgeschehen auf der Wolframoberfläche erheblich kompliziert. Es finden gleichzeitig die Reduktion des Wolframoxids und damit verbunden die Desorption des Sauerstoffs in Verbindung mit dem Kohlenstoff statt. Dies führt dazu, daß in diesem Falle der auf der Wolframoxidschicht abgeschiedene Kohlenstoff kein Carbide mit dem Wolfram bildet.

7.3.2 System C/ WO_2

Um die zwei Schritte des im vorhergehenden Beispiel erläuterten Reaktionsmechanismus zu trennen, folgt jetzt die Messung an einer WO_2 -Schicht. Eine solche Schicht bekommt man durch Heizen eines zuvor gereinigten Wolframsubstrates für 15 min bei 820 K an Luft. Nach dieser Behandlung zeigt die Oberfläche eine violette Färbung. Vor der Präparation des Kohlenstoffs erfolgt ein zweiter Heizschritt für 60 min bei 970 K unter UHV-Bedingungen. Eine XPS-Analyse ergibt ein Sauerstoff/Wolfram-Verhältnis von etwas weniger als zwei. Aufgrund der oben bereits diskutierten unterschiedlichen Austrittstiefen der Photoelektronen von Sauerstoff und Wolfram kann von einer WO_2 -Stöchiometrie ausgegangen werden. Das bestätigt sich auch durch eine Bindungsenergie des W $4f_{7/2}$ -Signals von 32,8 eV, was dem Literaturwert von WO_2 entspricht (Abbildung 37). Heizen dieser Probe bis 970 K verursacht keine wesentlichen Unterschiede

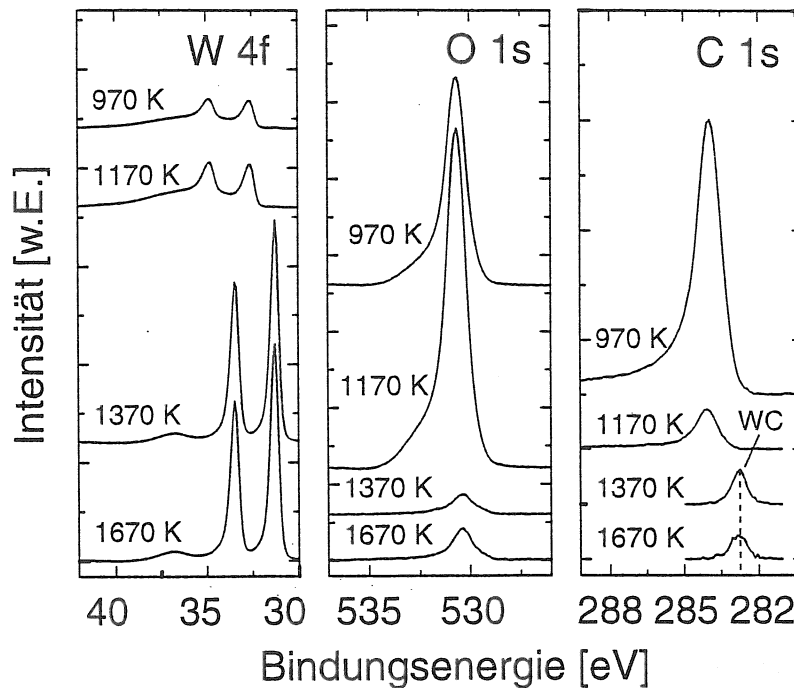


Abbildung 37: XPS-Rumpfniveauspektren von Kohlenstoff auf einer WO_2 -Oberfläche als Funktion der Ausheiztemperatur.

im Vergleich mit den XPS-Spektren nach der Probenpräparation. Bei 1170 K liegt das detektierbare Wolfram noch als WO_2 vor. Die Kohlenstoffintensität hat deutlich abgenommen. Auch hier kann wieder von der Bildung von CO und CO_2 ausgegangen werden. Im Unterschied zu der vorher analysierten $\text{WO}_{2,1}$ -Schicht, findet man hier noch 6 % graphitartigen Kohlenstoff nach Heizen auf 1170 K. Die Zusammensetzung des XPS-Signals von 970 K bis 1670 K findet sich in der Abbildung 38. Die nächsten Heizschritte führen zu einer weiteren Abnahme des Sauerstoffanteils, aber ohne Reduzierung des Kohlenstoffs. Offenbar desorbiert Sauerstoff oberhalb von 1170 K nicht als Kohlenstoffverbindung. Als Erklärung des beobachteten Vorgangs kann die Ersetzung des an das Wolfram gebundenen Sauerstoffs durch Kohlenstoff dienen. Diese Reaktion tritt bei der Reduktion von WO_2 mit CO auf [Venables und Brown (1997); Kodama et al. (2000)]. Bei 1370 K reagiert der gesamte detektierbare Kohlenstoff zu Wolframcarbid, was im C 1s-Signal durch eine Verschiebung der Bindungsenergie auf 282,9 eV deutlich wird. Heizen zu höheren Temperaturen ändert die Probenzusammensetzung nicht mehr wesentlich. Man findet am Ende der Meßreihe wieder den gleichen Sauerstoffanteil wie beim Desorptionsexperiment. Dazu kommt das gebildete Wolframcarbid.

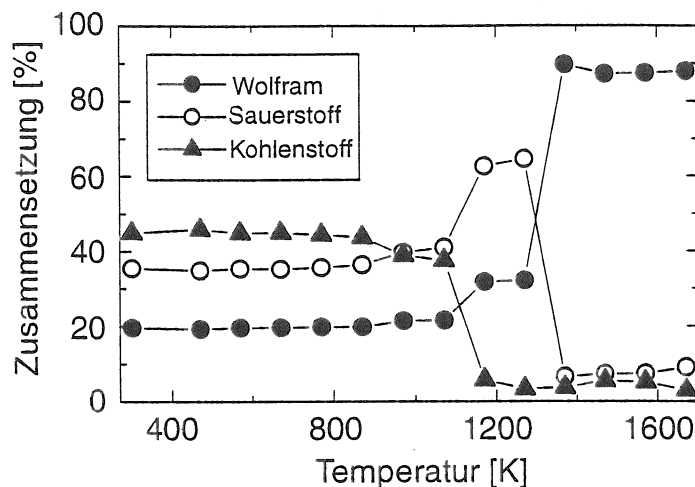


Abbildung 38: Zusammensetzung des XPS-Analysebereichs beim Heizen von Kohlenstoff auf einer WO_2 -Oberfläche als Funktion der Ausheiztemperatur.

7.4 Diskussion des Sauerstoffeinflusses auf die Carbidbildung

Die Beschreibung und Interpretation der auftretenden Reaktionen im ternären System C-O-W stellt ein komplexes Problem dar. Es können gleichzeitig mehrere konkurrierende Prozesse ablaufen, zu deren quantitativer Beschreibung die Meßergebnisse der XPS-Analyse nicht ausreichen. Insbesondere müßte ein Nachweis der desorbierenden Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt werden. Dazu ist ein Massenspektrometer in direkter Sichtlinie zur Probenoberfläche erforderlich. Weiterhin sind die auftretenden Effekte stark von der vorhandene Menge der reagierenden Spezies abhängig. Ungeachtet dessen kann man aber einige qualitative Schlüsse aus den durchgeführten Messungen ziehen. Von einer reinen Wolframoberfläche desorbiert Sauerstoff erst oberhalb von 970 K. Befindet sich neben dem Sauerstoff noch Kohlenstoff auf der Probenoberfläche, kommt es bereits bei niedrigeren Temperaturen zu einer Abnahme der Sauerstoffmenge. Das geschieht durch Desorption von Molekülen, die bei der Verbindungsbildung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff entstehen [Venables und Brown (1996a,b)]. Aus der thermodynamischen Sicht ist dieses Verhalten auch vorherzusehen. Die freien Bildungsenthalpien für die möglichen Verbindungen, die der Kohlenstoff in diesem System eingehen kann, sind in der Tabelle 5 angegeben. Damit ist die Bildung von C-O Verbindungen bevorzugt, vorausgesetzt, der erforderliche Reaktionspartner ist auch vorhanden. Bei der $WO_{2,4}$ -Oberfläche gibt es durch die Reduktion des Wolframs mit steigender Temperatur ein großes Sauerstoffangebot. Das eliminiert den Kohlenstoff vollständig von der Oberfläche. Dieses Verhalten findet man bei der WO_2 -Oberfläche nur in geringerem Maße. Oberhalb von 1170 K führt

Verbindung	freie Bildungsenthalpie ΔG_f
CO	-1,98 eV
CO ₂	-4,10 eV
W ₂ C	-0,37 eV
WC	-0,40 eV

Tabelle 5: Freie Bildungsenthalpien ΔG_f für die möglichen Reaktionen des Kohlenstoffs bei 900 K [Barin (1995)].

ein anderer Prozeß zur weiteren Sauerstoffdesorption. In der Literatur wird von der Ersetzungsreaktion $\text{WO}_2 \rightarrow \text{WC}$ berichtet [Venables und Brown (1997); Kodama et al. (2000)]. Sobald ein Kohlenstoffatom die Möglichkeit besitzt, mit einem Wolframatom bei Temperaturen >1170 K in Wechselwirkung zu treten, entsteht WC. Der Mechanismus, mit dem der Sauerstoff bei diesen Temperaturen die Oberfläche verläßt, kann nicht eindeutig aufgeklärt werden. In Frage kommt neben der Desorption atomaren Sauerstoffs [Madey et al. (1970); Madey (1972)] auch die Emission von WO und WO_2 , wozu sich jedoch in der Literatur keine eindeutigen Angaben finden [King et al. (1971a,b)]. Eine interessante, in gesonderten Messungen zu klärende Frage, stellt die Bindung des auch bei sehr hohen Temperaturen noch vorhandenen Sauerstoffs dar. Möglicherweise liegt hier ein zweidimensionales Oberflächenoxid vor [Jones et al. (1997)].

Das Fazit der in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen lautet damit: Chemisorbierter Sauerstoff beeinflusst den Carbidbildungsprozeß dünner Kohlenstoffschichten auf Wolfram qualitativ nicht wesentlich. Durch die Bildung von Diffusionsbarrieren kommt es lediglich zu einer Verschiebung der Reaktionen zu höheren Temperaturen. Kohlenstoff auf Wolframoxidschichten zeigt ein grundlegend verändertes Verhalten. Abhängig vom Oxidationszustand des Wolframs und den zur Reaktion zur Verfügung stehenden Mengen wird der Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt, bevor es zur Reaktion mit dem Wolfram kommen kann. Jedoch kann auch die Bildung von Wolframcarbid erfolgen, wenn bei hohen Temperaturen der Kohlenstoff noch nicht vollständig entfernt wurde. Die Reaktion zu W_2C wird bei Temperaturen größer als 1170 K nicht beobachtet, es entsteht gleich das Monocarbid. Eine Diskussion der Folgen derartiger Reaktionen für die Belange der Plasma-Wand-Wechselwirkung findet sich im Kapitel 9. In einem ternären System sind eine große Anzahl möglicher Prozesse zu berücksichtigen. Um die auftretenden Wechselwirkungen in einem solchen System vorhersagen zu können, sind eine sehr genaue Kenntnis des Ausgangszustandes und der wesentlichen Reaktionsparameter erforderlich.

8 Ionenstrahlinduzierte Carbiddbildung

Die in den vorhergehenden Kapiteln erläuterte Bildung von Carbiden durch Zufuhr von thermischer Energie stellt nicht den einzig möglichen Prozeß zur Erzeugung von Kohlenstoff-Mischmaterialien dar. So können auch durch Implantation von Kohlenstoff in ein anderes Element, oder durch Ionenbeschuß einer Grenzfläche von Kohlenstoff und einem weiteren Element, Mischphasen entstehen. Derartige Effekte treten auch beim Betrieb von Fusionsexperimenten auf. So kann ein Bombardement der Gefäßwand mit Teilchen aus dem Plasma zu einer Modifikation der inneren Oberflächen des Plasma-gefäßes führen. Erodierter Kohlenstoff aus dem Divertorbereich kann auf metallischem Wandmaterial des Hauptraumes oder der Divertorwände abgeschieden werden. Durch Teilchenbeschuß erfolgt eine Durchmischung der deponierten Schichten mit der Unterlage, so daß die verschiedenen Materialien miteinander wechselwirken können. Um einen Einblick in die durch Ionenstrahlen induzierten Reaktionen zu erhalten, erfolgt der Beschuß von Kohlenstoffschichten auf Wolfram und Titan mit 1,0 und 4,0 keV Ar^+ Ionen. Die bestrahlte Fläche beträgt dabei 40 mm^2 und die Ar^+ Ionen treffen die Oberfläche unter einem Winkel von 45° . Wie bereits in den vorangegangenen Kapitel steht nicht eine direkte Modellierung der Verhältnisse in den Fusionsexperimenten im Vordergrund, sondern die Untersuchung der grundlegenden Prozesse bei der Wechselwirkung. Daher werden hier nichtreaktive Edelgasionen als Projektile gewählt, um den Prozeß der Durchmischung einer deponierten Kohlenstoffschicht auf einem Metallsubstrat isoliert von einer möglichen chemischen Reaktion mit reaktiven Projektilionen (C^+ , O^+ , CO^+) zu untersuchen. In Kenntnis der Vorgänge bei der thermisch erzeugten Carbiddbildung in den Systemen Kohlenstoff/Titan und Kohlenstoff/Wolfram erfolgt nun das Studium der bei Ionenbeschuß auftretenden Reaktionen und ein diesbezüglicher Vergleich der beiden Einlagerungscarbide bildenden Elemente. Neben den für die Plasma-Wand-Wechselwirkung wichtigen Fragen klären diese Messungen auch eine für die Meßmethode XPS prinzipielle Problematik auf. Bei der Anfertigung von XPS-Tiefenprofilen zur Analyse der Probenzusammensetzung stellt sich stets die Frage, ob es bei der sukzessiven Abtragung der Probe durch Zerstäuben der Oberfläche mit Edelgasionen zu ionenstrahlinduzierten Effekten kommt. Zur Anfertigung von Tiefenprofilen werden in der Regel Edelgasionen von 0,5 keV bis 5,0 keV Ionenenergie verwendet. Mit Hilfe von XPS-Tiefenprofilen kann beispielsweise die Historie einer in einem Fusionsexperiment eingesetzten Langzeitsonde bezüglich der Erosion und Deposition untersucht werden [z.B. Maier *et al.* (1998)].

8.1 Ar⁺ Ionenbeschuß von Kohlenstoff auf Titan

Zunächst wird der Einfluß der Ionenbestrahlung von kohlenstoffbeschichtetem Titan mit Ar⁺ Ionen untersucht. Im Kapitel 5 zeigte sich, daß Titan bezüglich des Kohlenstoffs eine deutlich größere Reaktivität aufweist als Wolfram. Hinzu kommt, daß aufgrund der größeren Bindungsenergieverschiebung zwischen elementarem Kohlenstoff und Titancarbid an diesem System die chemische Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Metall besonders gut verifizierbar ist. Als erstes zeigt ein Übersichtsexperiment die grundsätzlich auftretenden Effekte. Auf die gereinigte Oberfläche eines polykristallinen Titansubstrates wird insgesamt 3,7 nm Kohlenstoff präpariert, wobei zwischenzeitlich XPS-Messungen erfolgen, um die Veränderungen der Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs zeigen zu können. In der Abbildung 39 sind die dazugehörigen C 1s-Spektren abgedruckt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in diesem Falle die Intensitäten normiert.

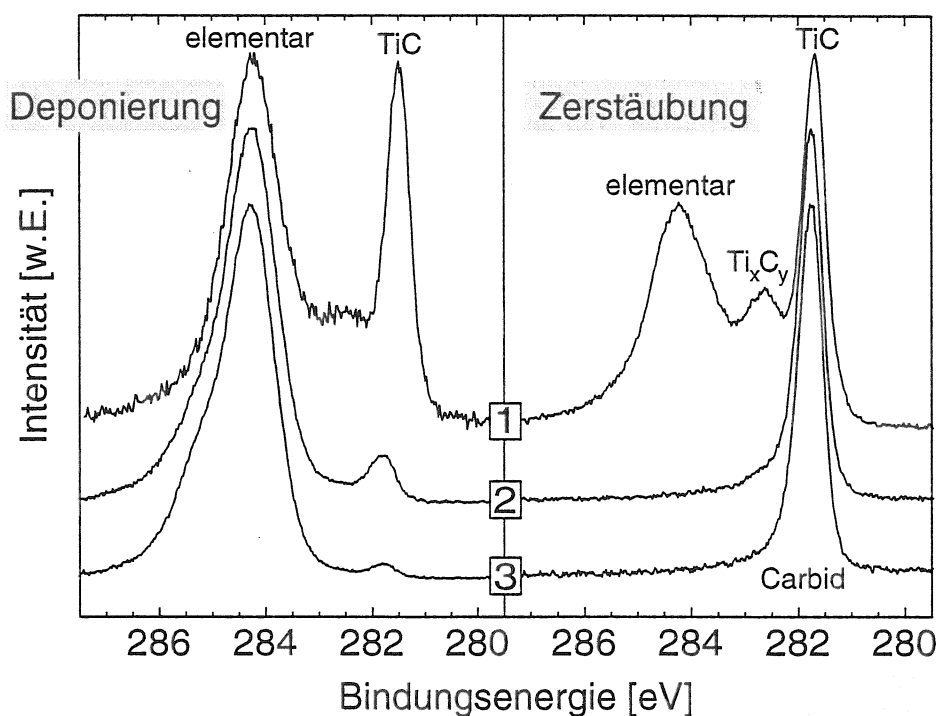


Abbildung 39: Vergleich der C 1s-Spektren während der Deponierung und Zerstäubung von Kohlenstoff auf polykristallinem Titan. Die in der Zeichnung angegebenen Nummern dienen der Identifikation der jeweiligen Messung in der Abbildung 40.

Nach Präparation von zwei Monolagen Kohlenstoff, in der Abbildung 39 im linken mit Deponierung bezeichneten Teil als Spektrum 1 gekennzeichnet, erkennt man deutlich zwei Intensitätsmaxima. Eines liegt bei 281,8 eV, der Bindungsenergie des TiC und ein weiteres kann dem elementaren Kohlenstoff zugeordnet werden. Dazu deuten sich weitere Bindungszustände durch Intensitäten zwischen diesen beiden Signalen an. Die

Raumtemperaturreaktivität von Kohlenstoff auf den verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Substraten wurde schon im Kapitel 5 nachgewiesen. Wie auch dort bereits erwähnt, kann man beim Titan die Bildung von Subcarbiden beobachten [Miller *et al.* (1997a)], und die zusätzlich detektierbare Intensität zwischen den beiden Signalen kann zu derartigen aus Strukturuntersuchungen bekannten Carbidphasen gehören. Das sind zum Beispiel Ti_8C_5 [Khaenko *et al.* (1980)] oder Ti_6C_5 [Dzhalabadze *et al.* (1998)]. Die Gesamtcarbidintensität entspricht etwa einer Monolage carbidischen Kohlenstoffs, womit deutlich wird, daß an der Kontaktfläche zwischen Kohlenstoff und Titan eine Reaktion stattgefunden hat. Weitere Kohlenstoffdeposition führt zu keiner weiteren Carbidbildung, sondern lediglich zur Abscheidung elementaren Kohlenstoffs. Die Abnahme des Carbidsignals rührt von der Abschwächung der Photoelektronen des Carbids durch den darüber deponierten elementaren Kohlenstoff her. Berücksichtigt man die exponentielle Abschwächung der Photoelektronen, so repräsentiert das Titancarbidsignal in den drei Spektren jeweils etwa eine Monolage. Beschießt man nun die so präparierte Probe mit 4,0 keV Ar^+ Ionen, so erhält man nach dem ersten Beschuß das, im rechten, mit Zerstäubung bezeichneten, Teil der Abbildung 39 als erstes gezeichnete, Spektrum. Deutlich erkennbar führt der Ionenbeschuß zu Veränderungen der Bindungszustände des Kohlenstoffs. Man beobachtet drei Intensitätsmaxima, von denen das bei 281,8 eV durch die Reaktion zu TiC hervorgerufen wird. Neben dem elementaren Kohlenstoff erscheint bei 282,6 eV ein zusätzlicher Bindungszustand, der sich schon im Spektrum 1 bei der Präparation andeutete. Aus den hier durchgeführten Messungen kann jedoch keine genaue Bestimmung der Stöchiometrie dieses zusätzlichen Bindungszustands erfolgen. Weiterer Beschuß mit 4,0 keV Ar^+ Ionen führt zu einer vollständigen Carbidisierung des Kohlenstoffs. Im Spektrum 2 nach einer Ar^+ -Fluenz von $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ erkennt man noch eine Schulter in der höherenergetischen Flanke des TiC-Signals. Nach etwas weniger als $4,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Ar^+ Ionen zeigt das XPS-Spektrum 3 TiC als einzig detektierbaren Bindungszustand. Bemerkenswert ist hier besonders die Schärfe des TiC-Signals mit einer Halbwertsbreite von nur 0,6 eV, was exakt dem Wert entspricht, den man im Kapitel 5 für das durch Zufuhr von thermischer Energie erzeugte TiC findet. In der Abbildung 40 sind die Zusammensetzungen des XPS-Analysebereiches für die Deponierung und die Zerstäubung aufgetragen. Diese ergeben sich aus der Anpassung der Spektren, wobei die Signale der verschiedenen Carbidbeiträge zusammengefaßt sind. Die Positionen, an denen die C 1s-Spektren der Abbildung 39 aufgenommen werden, sind durch die Nummern der Spektren gekennzeichnet. Man sieht im linken Teil der Abbildung (Deponierung) die Bildung von Titancarbid zu Beginn des Präparationsprozesses und die Abdeckung des Titansubstrats. Nach Abscheidung von insgesamt 3,7 nm Kohlenstoff auf dem Titansubstrat sind das Ti-Signal, sowie das carbidische C 1s-Signal

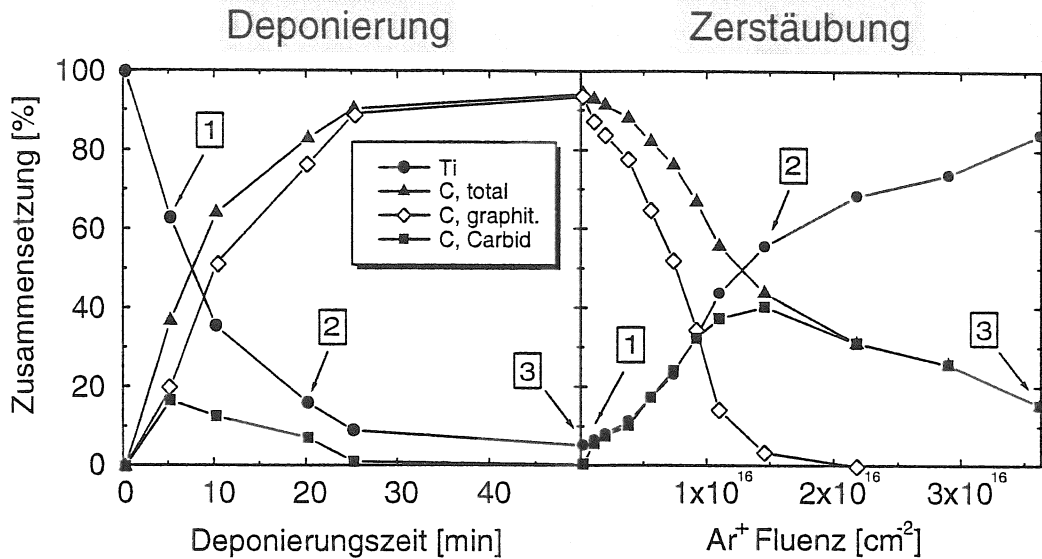


Abbildung 40: Vergleich der Zusammensetzung der C 1s-Spektren während der Deponierung und Zerstäubung von Kohlenstoff auf Titan. Die in der Zeichnung angegebenen Nummern dienen der Identifikation der jeweiligen Spektren in der Abbildung 39.

stark abgeschwächt. Ar^+ -Ionenbeschuss der Oberfläche mit $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ führt zur Abnahme der Intensität des elementaren Kohlenstoffs um 7 %, wobei nur ein kleiner Teil davon auf die Zerstäubung des Kohlenstoffs zurückgeht. Den wesentlichen Effekt stellt die entsprechende Zunahme des Carbidsignals dar. Durch fortgesetzten Ionenbeschuss kommt es zur weiteren Carbidbildung und Abtragung des Kohlenstoffs. Oberhalb einer Fluenz von $2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ liegt der gesamte noch vorhandene Kohlenstoff als Carbid vor. Die Abtragung des Kohlenstoffs verlangsamt sich mit zunehmender Carbidmenge. Der Beschuss der Kohlenstoffschichten auf Titan mit Edelgasionen führt neben dem Abtragen der Oberfläche also auch zu einem Transport von Atomen im Festkörper und somit zu einer Vermischung der verschiedenen Elemente, die dann miteinander reagieren können.

Um aufzuklären, ob die Durchmischung der wesentliche die Carbidbildung hervorrufende Effekt ist, oder inwieweit die Energiedeponierung durch die einfallenden Projektile noch eine Rolle spielt, werden nun Messungen bei zwei verschiedenen Energien miteinander verglichen. Die Abbildung 41 zeigt die C 1s-Signale einer 2,9 nm Kohlenstoffschicht unter 1,0 keV Ar^+ Beschuss und einer 4,0 nm Kohlenstoffschicht unter 4,0 keV Ar^+ Beschuss. Die Spektren zeigen jeweils von oben nach unten den Einfluß von fortgesetztem Ionenbeschuss auf die C 1s-Bindungsenergie des noch vorhandenen Kohlenstoffs bei der jeweilig angegebenen Projektilenergie. Man erkennt in beiden Fällen die oben schon beschriebenen Effekte. Jeweils wird TiC gebildet und die Spektren enthalten zusätz-

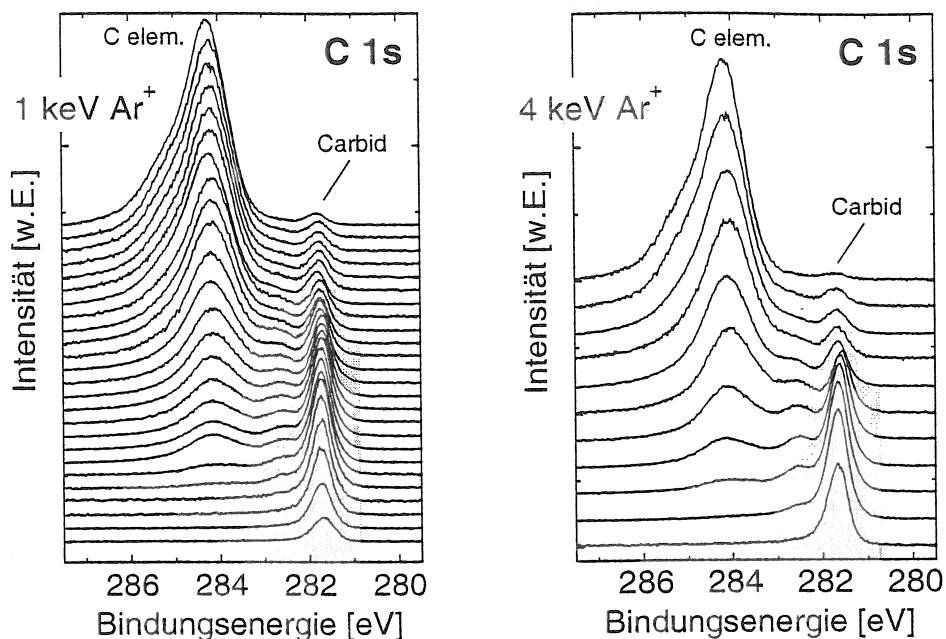


Abbildung 41: Vergleich des Beschusses von Kohlenstoff auf Titan mit 1,0 und 4,0 keV Ar^+ Ionen. Die Spektren zeigen jeweils von oben nach unten den Einfluß von fortgesetztem Ionenbeschuß auf die C 1s-Bindungsenergie des noch vorhandenen Kohlenstoffs. Der Bindungsenergiebereich für den carbidischen Kohlenstoff ist in der Abbildung grau unterlegt.

liche Intensität zwischen den Bindungsenergien von elementarem Kohlenstoff und TiC, die Subcarbid zugeordnet wird. Das prinzipielle Verhalten unterscheidet sich bei den verschiedenen Energien nicht. Die Zusammensetzung der XPS-Signale als Funktion der Ar^+ Fluenz enthält die Abbildung 42. Sie stellt ein typisches XPS-Tiefenprofil dar. Bei beiden Energien wird der nicht graphitartig gebundene, elementare Kohlenstoff schneller vollständig abgetragen beziehungsweise in Carbid umgewandelt als der Graphitartige. In der 4 keV-Auftragung erkennt man am Anfang noch eine Zunahme der Unordnung des Kohlenstoffs, wie sie bereits im Kapitel 4 beim Beschuß der Kohlenstoffschicht auf dem Goldsubstrat erläutert wird. Die unterschiedlichen Anfangsdicken der Kohlenstoffschichten müssen bei der Interpretation bezüglich der Ar^+ Fluenz Berücksichtigung finden. Klar sagen läßt sich, daß bei der niedrigeren Energie eine größere Ar^+ Fluenz notwendig ist, um die gleiche Menge an Material zu zerstäuben. Der maximale Anteil an carbidischem Kohlenstoff beträgt bei beiden Energien etwas mehr als 30 % der mit XPS analysierten Menge. Nachdem die Gesamtmenge an Kohlenstoff auf weniger als 30 % der atomaren Zusammensetzung des XPS-Analysebereiches abgenommen hat, gibt es nur noch carbidischen Kohlenstoff. Weiteres Zerstäuben führt dann zum fortgesetzten Abtrag der Mischschicht, wobei sich die Steigung, mit der die Kohlenstoffkurve abnimmt,

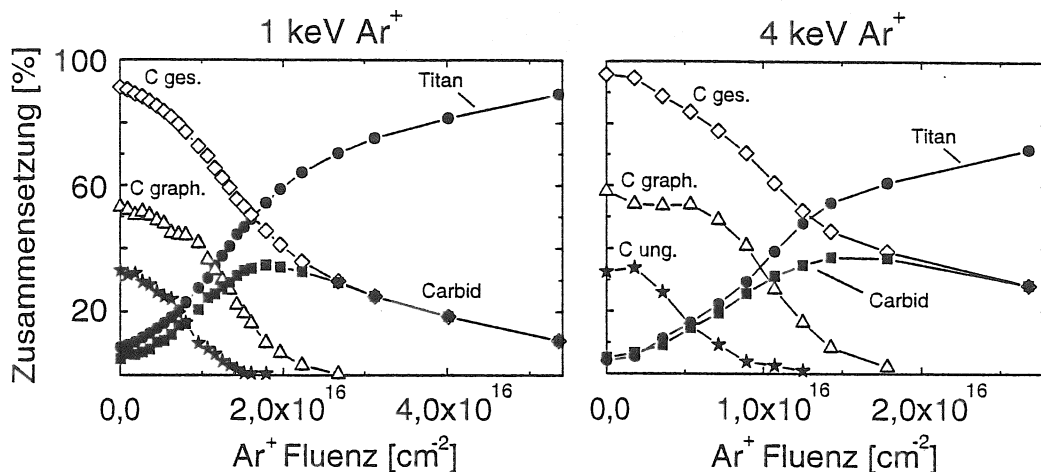


Abbildung 42: Vergleich der Zusammensetzung des C 1s-Signals bei 1,0 und 4,0 keV Ar^+ -Ionenbeschuss von Kohlenstoff auf Titan. Grau unterlegt ist die Fläche zwischen 16 % und 84 % des Titan-Signals.

reduziert. Der durch Ionenbeschuss hervorgerufene Transport an der Grenzfläche zweier Materialien, der zu einem Abflachen des ursprünglich kastenförmigen Konzentrationsverlaufs führt, wird in der Regel durch eine Fehlerfunktion beschrieben, deren Varianz zusammen mit der Ionendosis ein Maß für die ionenstrahlinduzierte Vermischung liefert [Neubauer (1997)]. Dementsprechend grau unterlegt ist in der Abbildung 42 die Fläche zwischen 16 % und 84 % des Titan- beziehungsweise Kohlenstoffsignals, gemäß der 2σ -Breite einer Fehlerfunktion. Man erkennt deutlich eine in diesem Fall auftretende Asymmetrie, links und rechts der Fluenz bei der das Kohlenstoff/Titan-Verhältnis 1:1 beträgt. Um weiteren Aufschluß über die Vorgänge beim Ar^+ Ionenbeschuss der Kohlenstoffschichten auf Titan zu erhalten, dient das bereits im Kapitel 2 beschriebene Monte-Carlo Programm TRYDYN [Möller et al. (1988); Eckstein (1991)], mit dem die durchgeführten Experimente modelliert werden. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in der Abbildung 43 enthalten. Bei der Modellierung werden die ursprüngliche Probenzusammensetzung, Ionenart, Einschußwinkel und Einschußenergie analog zu den Experimenten gewählt. Im Vergleich mit dem Experiment sieht man, daß die Ar^+ Fluenz, bei der Kohlenstoff und Titan zu je 50 % vorliegen, in der Rechnung für beide untersuchten Energien einen größeren Wert besitzt. Dies könnte auf Unsicherheiten bei der Strommessung, der Bestimmung der bestrahlten Probenfläche oder bei der Berechnung der Schichtdicke im Experiment zurückgeführt werden. Weiterhin fällt im Vergleich mit der Abbildung 42 auf, daß die Kurve für die Abnahme des Kohlenstoffs in der Rechnung steiler verläuft. Das kann neben der unterschiedlichen präferentiellen Zerstäubung für Kohlenstoff und Titan, der die Modellierung eigentlich Rechnung tragen sollte, durch die

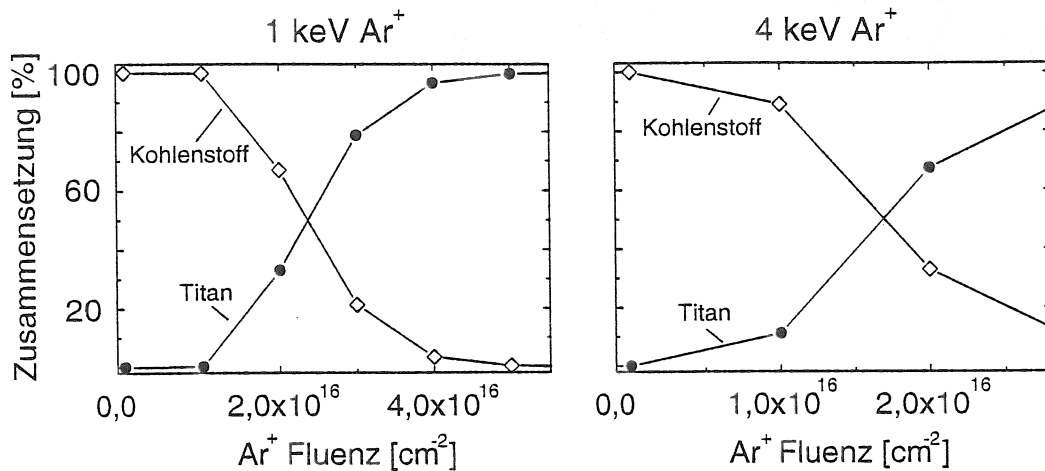


Abbildung 43: TRIDYN-Modellierung des Ar⁺ Ionenbeschusses von Kohlenstoff auf Titan. Dabei werden die ursprüngliche Probenzusammensetzung, Ionenart, Einschußwinkel und Einschußenergie analog zu den Experimenten gewählt. Die Rechnung beginnt mit einem Kohlenstoffanteil von 100 %.

Integration des XPS-Signals über den Detektionsbereich beeinflusst sein. Weiterhin kann es bedeuten, daß sich durch die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Titan die Verhältnisse bezüglich der Zerstäubung ändern. Offenbar verlangsamt sich mit zunehmendem Anteil carbidischen Kohlenstoffs der Materialabtrag. Wie in der Abbildung 39 zu sehen, bildet sich beim Ionenbeschuß letztlich anscheinend wohlstrukturiertes Titancarbid (TiC), für das man dann nach der Abbildung 40 eine geringere Zerstäubungsausbeute findet. Das hängt damit zusammen, daß sich durch den Einbau von Kohlenstoff in das Titangitter die Dichte stark erhöht und sich die Reichweite der einfallenden Ar⁺ Ionen vermindert. Um die auftretenden Effekte besser verstehen zu können, sind die mittleren Reichweiten der Ar⁺ Ionen in der Tabelle 6 angegeben. Die Berechnung erfolgt mit den bereits im Kapitel 2 angesprochenen Programmen TRIM und TRIM.SP für Ar⁺ Ionen in den verschiedenen Elementen beziehungsweise im Carbid [Biersack und Eckstein (1984); Eckstein (1991)]. Die Werte für die Zerstäubungsausbeuten sind Ergebnisse der TRIDYN-Modellierung. Damit erhält man nun das folgende Bild des Verhaltens unter Ar⁺ Ionenbeschuß: Bei 1 keV erreichen zunächst nur wenige Ar⁺ Ionen die Grenzfläche, weil deren mittlere Reichweite von 1,7 nm in Kohlenstoff deutlich kleiner als die 2,9 nm Schichtdicke ist. Durch Zerstäuben des elementaren Kohlenstoffs gelangen nach und nach mehr Ionen an die Grenzfläche und verlagern Kohlenstoffatome auf Zwischengitterplätze im Titan. Dort liegt dann der Kohlenstoff in einer carbidartigen Umgebung vor. Mit steigendem Titananteil in der analysierten Schicht verlangsamt sich die Abnahme der Kohlenstoffmenge. Das hängt damit zusammen, daß die Zerstäubungsausbeute

Target	Reichweite 1/4 keV Ar ⁺	Zerstäubungsausbeute 1/4 keV Ar ⁺
Kohlenstoff	1,7 nm / 4,2 nm	1,2 / 2,0
Titan	1,8 nm / 4,1 nm	2,4 / 4,0
Titancarbid	1,4 nm / 3,2 nm	-

Tabelle 6: Reichweite von Ar⁺ Ionen bei 1 keV und 4 keV Einschußenergie in Kohlenstoff, Titan und Titancarbid. Für den Beschuß der Elemente erfolgt die Berechnung mit TRIM, beim Carbid wird TRIM.SP verwendet. Die Werte für die Zerstäubungsausbeuten sind Ergebnisse der TRIDYN-Modellierung.

für das Titan doppelt so groß ist wie für den Kohlenstoff. Anscheinend führt die Verbindungsbildung zu einer Erhöhung der für die TRIDYN Modellierung als Parameter notwendigen Oberflächenbindungsenergie von Kohlenstoff und Titan. Bei Verwendung von 4,0 keV Ar⁺ Ionen ist die mittlere Reichweite in Kohlenstoff und Titan größer als die 4,0 nm Schichtdicke. Dadurch werden von Beginn des Ionenbeschusses an die Atome an der Grenzfläche durchmischt. Für den Carbidbildungsprozeß reichen niedrigere Fluenzen aus. Aus dem Erscheinungsbild der XPS-Spektren in der Abbildung 39 kann man annehmen, daß sich eine geordnete Struktur des Titancarbids einstellt. Dazu muß neben dem Transport von Kohlenstoff in das Titangitter die kristalline Ordnung wiederhergestellt werden, welche beim Ionenbeschuß Strahlenschäden erlitten hat. Dabei stellt sich die Frage welcher Vorgang die dafür notwendige Energie liefert. Eine dahingehende Interpretation erfolgt im letzten Abschnitt dieses Kapitels, nachdem als nächstes zum Vergleich der Ionenbeschuß von Ar⁺ auf Wolfram betrachtet wird.

8.2 Ar⁺ Ionenbeschuß von Kohlenstoff auf Wolfram

Für das System Kohlenstoff auf Wolfram zeigen analoge Messungen die durch Ar⁺ Ionen induzierten Reaktionen. Es werden jeweils etwa 8 nm Kohlenstoff auf polykristallinem Wolfram abgeschieden und mit 1,0 keV beziehungsweise 4,0 keV Ar⁺ Ionen beschossen. Die zwischenzeitlich aufgenommenen C 1s-Spektren sind in der Abbildung 44 gezeigt. Die zuoberst aufgetragenen Spektren sind direkt nach der Kohlenstoffpräparation aufgenommen. Man erkennt das typisch asymmetrische Erscheinungsbild. Der erste Zerstäubungsschritt führt zu einer deutlicheren Ausprägung der Schulter im höherenergetischen Teil des Spektrums, was auf eine Störung der Ordnung der graphitartig koordinierten Kohlenstoffatome schließen läßt. Dies wird bereits im Kapitel 4 erläutert und führt beim 4,0 keV-Beschuß sogar zu einer Zunahme der C 1s-Intensität. Die Ursache hierfür ist eine vergrößerte Oberflächenrauigkeit. Nach unten aufgetragen sind

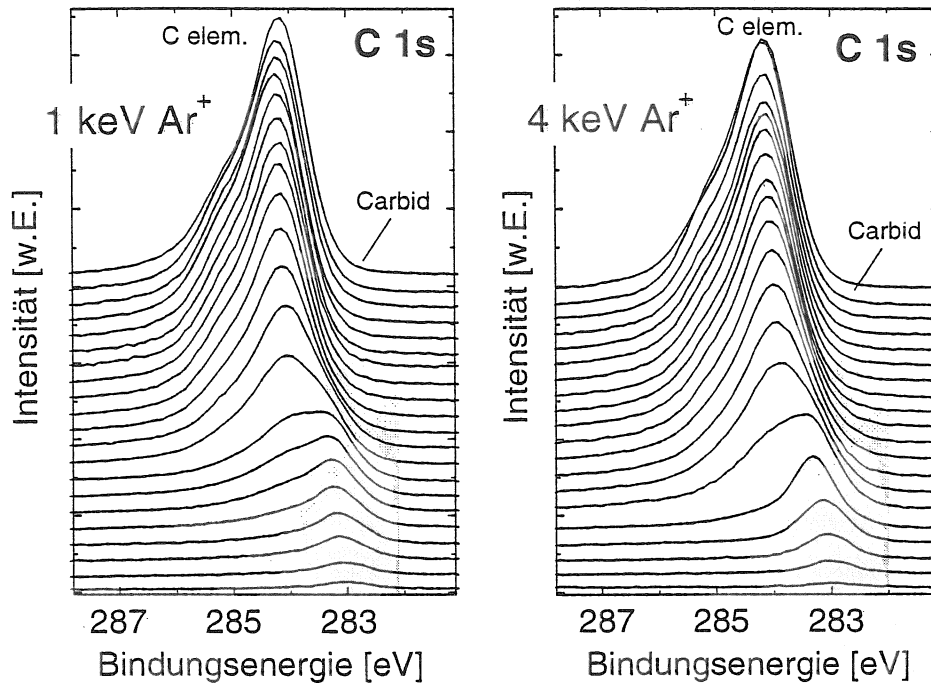


Abbildung 44: Vergleich des Beschusses von Kohlenstoff auf Wolfram mit 1,0 und 4,0 keV Ar^+ Ionen. Die Spektren zeigen jeweils von oben nach unten den Einfluß von fortgesetztem Ionenbeschuß auf die C 1s-Bindungsenergie des noch vorhandenen Kohlenstoffs.

die Spektren mit zunehmender Ar^+ Fluenz. Neben der Abnahme des C 1s-Signals wird eine Verschiebung des Intensitätsmaximums zu niedrigerer Bindungsenergie, sowohl bei der 1,0 keV als auch bei der 4,0 keV Messung, deutlich. Auch im Falle von Kohlenstoff auf Wolfram führt der Ionenbeschuß mit Ar^+ Ionen zu einer Durchmischung der Elemente an der Grenzfläche und der Bildung von carbidisch gebundenem Kohlenstoff. Im Unterschied zum Titan sind die Signale in diesem Falle sehr breit und lassen sich nicht mit den Anteilen von W_2C und WC anpassen, wie das bei den durch Zufuhr von thermischer Energie hergestellten Wolframcarbiden in Kapitel 6 der Fall war. Offenbar kommt es durch den Ionenbeschuß zu einer erheblichen Schädigung der kristallinen Anordnung der Wolframatomte, was sich dann durch eine große Halbwertsbreite im C 1s-Rumpfniveauspektrum äußert und eine Anpassung diskreter Bindungszustände unmöglich macht. In der Abbildung 45 ist das Tiefenprofil abgedruckt. Darin wird die C 1s-Intensität, die nicht bei den Bindungsenergien von elementarem Kohlenstoff lokalisiert ist, als carbidischer Kohlenstoff zusammengefaßt. Man erkennt in der Abbildung 45 zu Beginn des Ar^+ Beschusses für beide Energien eine Abnahme des Signals graphitartig gebundenen Kohlenstoffs, wobei die Gesamtintensität des C 1s-Signals zunächst praktisch konstant bleibt. Bei fortgesetztem Beschuß nimmt dann das Kohlenstoffsignal insgesamt ab. Bei 1,0 keV Ar^+ muß zur Abtragung der gleichen Menge Materials eine

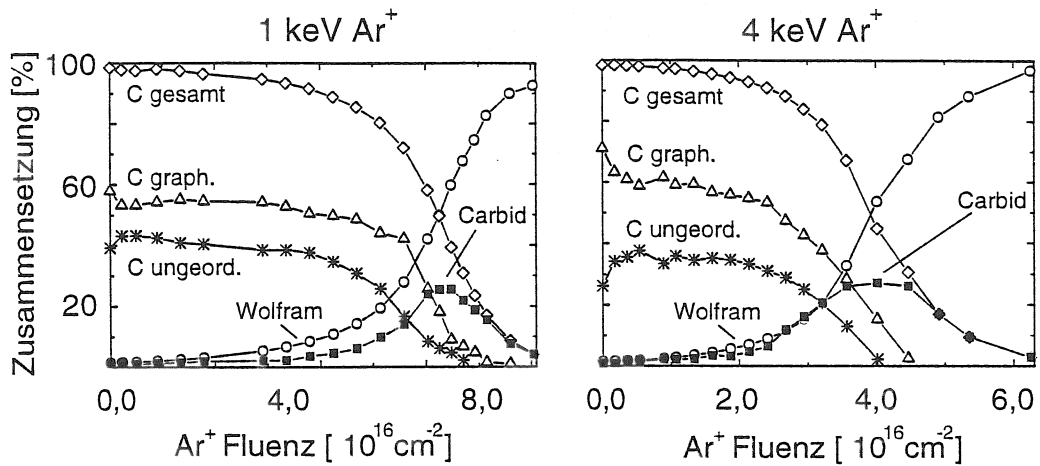


Abbildung 45: Zusammensetzung des C 1s-Signals bei 1,0 und 4,0 keV Ar⁺ Ionenbeschuss von Kohlenstoff auf Titan. Grau unterlegt ist die Fläche zwischen 16 % und 84 % des Titansignals, entsprechend der 2σ-Breite einer Fehlerfunktion.

höhere Fluenz auftreten. Als weiterer Unterschied zeigt sich, daß bei 1,0 keV Ionenenergie sehr schnell die gesamte Wolframmenge die von carbidartig gebundenem Kohlenstoff übersteigt. Für beide Experimente wird eine maximale Konzentration von carbidischem Kohlenstoff von knapp 30 % erreicht und letztlich gibt es nur noch carbidischen Kohlenstoff. Um auch hier einen Vergleich mit den Ergebnissen der TRIDYN-Rechnungen vorzunehmen, sind diese in der Abbildung 46 gezeigt. Beim Vergleich der Experimen-

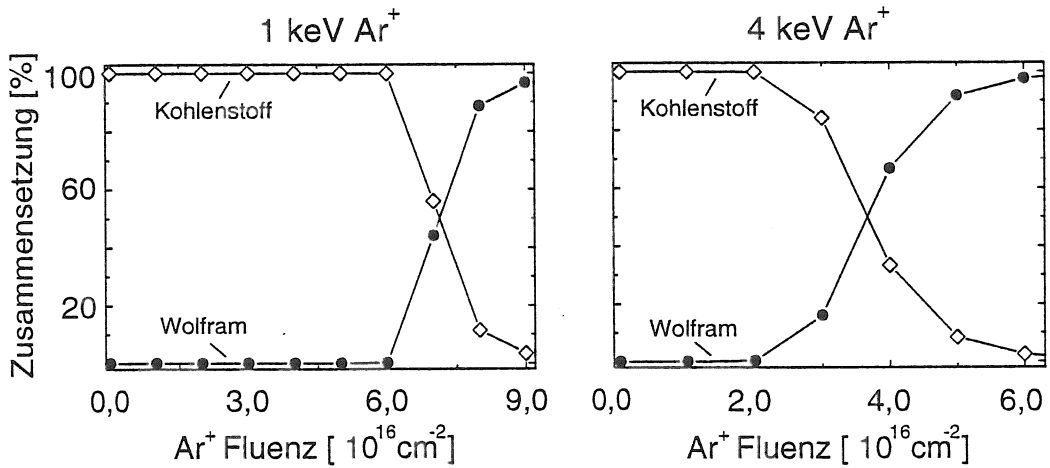


Abbildung 46: TRIDYN-Modellierung des Ar⁺ Ionenbeschusses von Kohlenstoff auf Wolfram. Die ursprüngliche Probenzusammensetzung, Ionenart, Einschußwinkel und Einschußenergie werden analog zu den Experimenten gewählt.

te mit der TRIDYN-Rechnung findet man für die beiden untersuchten Energien eine sehr gute Übereinstimmung bezüglich der zur Zerstäubung notwendigen Fluenz und der

Kurvenform. Beim 1 keV-Ionenbeschuss verläuft der Abfall der Kohlenstoffmenge in der Rechnung etwas steiler als im Experiment. Bei 4 keV stimmen die Kurven fast exakt überein. Wolfram und Kohlenstoff besitzen bezüglich des Beschusses mit Ar^+ Ionen im hier verwendeten Energiebereich sehr ähnliche Zerstäubungsausbeuten. Auch für den Beschuss von Wolfram werden wieder die Ar^+ Ionenreichweiten und Zerstäubungsausbeuten bestimmt. Sie sind in der Tabelle 7 eingetragen. Beim 1,0 keV Ar^+ Ionenbeschuss von 8 nm

Target	Reichweite 1/4 keV Ar^+	Zerstäubungsausbeute 1/4 keV Ar^+
Kohlenstoff	1,7 nm / 4,2 nm	1,1 / 2,5
Wolfram	1,6 nm / 3,4 nm	1,4 / 2,8
Wolframcarbid	1,2 nm / 2,4 nm	-

Tabelle 7: Reichweite von Ar^+ Ionen bei 1 keV und 4 keV Einschussenergie in Kohlenstoff, Wolfram und Wolframcarbid. Für den Beschuss der Elemente erfolgt die Berechnung mit TRIM, beim Carbid wird TRIM.SP verwendet. Die Zerstäubungsausbeuten sind Ergebnis der TRIDYN-Rechnungen.

Kohlenstoff auf Wolfram muß zunächst wieder die Schicht elementaren Kohlenstoffs abgetragen werden, bevor die Reichweite der Projektile ausreicht, um die Grenzfläche zu durchmischen. Man erkennt in dem grau unterlegten Bereich der Kohlenstoffmengenabnahme und Wolframmengenzunahme, bei Fluenzen unterhalb des C/W-Verhältnisses von 1:1, und darüber, einen fast symmetrischen Verlauf. Voraussetzung hierfür sind die sehr ähnlichen Zerstäubungsausbeuten für die beiden Elemente (Tabelle 7). Auch in der 4,0 keV-Messung erfolgt als erstes die Abtragung des elementaren Kohlenstoffs, bevor die Reichweite der Ar^+ Ionen ausreicht, um die Grenzfläche zu durchmischen. Die auch hier wieder beobachtete Symmetrie der Kurven für die Wolfram und Kohlenstoffmenge zeigt, daß in diesem System die Verbindungsbildung zwischen Kohlenstoff und Wolfram mit TRIYDYN richtig modelliert wird, beziehungsweise prinzipiell nur einen geringen Einfluß besitzt.

8.3 Diskussion der Ionenstrahlinduzierten Carbidbildung

Als grundlegendes Ergebnis aus den oben gezeigten Messungen läßt sich sagen, daß der Beschuss von Kohlenstoffschichten auf Titan und auf Wolfram zur Carbidbildung führt. Dazu sollte bereits das Durchmischen der Kohlenstoffatome mit den Atomen des Substrats aufgrund des ballistischen Transports [Sigmund und Gras-Marti (1980, 1981)] und gegebenenfalls der strahlungsinduzierten Diffusion, ausreichen. Wie im Kapitel 5 erläutert, besitzen die Bildungsenthalpien für die Carbidbildung beider

Substanzen einen negativen Wert und somit kann schon bei Raumtemperatur eine Reaktion erfolgen, sobald die Reaktionspartner in Kontakt treten. Für die Anfertigung von XPS-Tiefenprofilen bedeutet das eine Einschränkung der Interpretierbarkeit der gemessenen Bindungsenergien, weil durch das Abtragen chemische Reaktionen im Informationsbereich von XPS hervorgerufen werden können. Was die beiden hier verwendeten Modellsubstanzen für den Carbiddbildungsprozeß der metallischen Carbide, Titan und Wolfram, angeht, gibt es prinzipielle Unterschiede bei den ionenstrahlinduzierten Reaktionen. Im Fall des Titansubstrats entsteht TiC, das anscheinend eine kristalline Ordnung einnimmt. Im Gegensatz dazu führen Strahlenschäden zu einer bleibenden Störung der Struktur der Wolframatome, wodurch es keine geordneten Carbidphasen gibt. Auch beim Beschuß der Kohlenstoff/Titan-Proben muß es zu Strahlenschäden kommen. Es gibt jedoch bei diesem System einen Prozeß, um dieselben wieder auszuheilen. Aus der Literatur bekannte Effekte wie ionenstrahlinduziertes Kornwachstum [Atwater et al. (1988)] oder die Bildung lokal aufgeschmolzener Bereiche [Johnson et al. (1985); Bolse (1994)], die eine Wiederherstellung der kristallinen Ordnung herbeiführen könnten, sind bei den hier benutzten Ionenenergien ausgeschlossen.

Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt liefert die Thermochemie. In der Tabelle 2 im Kapitel 5 sind die freien Bildungsenthalpien bei Raumtemperatur (ΔG_f) für die verschiedenen Carbide angegeben. Sie betragen für W_2C -0,23 eV, für WC -0,40 eV und für TiC -1,87 eV [Barin (1995)]. Diese Energie wird bei der Verbindungsbildung frei. Eine Interpretation des beobachteten Vorgangs kann lauten, daß die Dissipation der bei der Reaktion zu Titancarbid freiwerdenden Energie zu einem Ausheilen der durch die Bestrahlung entstandenen Defekte führt. So kann eine wohlgeordnete Kristallstruktur entstehen. Im Gegensatz dazu findet ein solcher Prozeß beim Wolfram nicht statt, weil die hier bei der Reaktion zu Carbid freiwerdende Energie dazu nicht ausreicht. Um diese These zu beweisen, müßten Röntgenbeugungsuntersuchungen die tatsächlich resultierende Kristallstruktur zeigen. Dies ist jedoch aufgrund der geringen Dicke der in dieser Arbeit hergestellten Schichten nicht ohne weiteres möglich. Ein weiterer Zugang wäre die genaue Berechnung der auf atomarer Skala an die Umgebung eines verlagerten Kohlenstoffatoms abgegebenen Energie, die letztlich die Störung des Kristallgitters hervorruft. Diese sollte beim TiC unterhalb der durch die chemische Reaktion freiwerdenden Energie liegen, beim Wolframcarbidgegen darüber. Für eine derartige Beschreibung sind detaillierte Kenntnisse über die Wechselwirkung eines einfallenden Ions mit den Atomen des Targets erforderlich. Damit müßte man abschätzen wieviel Energie in einem aus einigen Atomen bestehenden Volumen deponiert wird. Die Möglichkeit einer solchen Berechnung stellt eine umfangreiche Problematik dar und bestand für diese Arbeit nicht. Abschließend

läßt sich sagen, daß die ionenstrahlinduzierten Effekte abhängig vom jeweiligen System nicht nur durch die Kinematik des Ionenbeschusses, sondern gegebenenfalls auch durch die Verbindungsbildung also letztlich die Thermodynamik bestimmt sind.

9 Gesamtdiskussion und Abschlußbetrachtung

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, die grundlegenden Wechselwirkungen von Kohlenstoff mit den reaktiven Unterlagen Silicium, Titan und Wolfram zu studieren. Mit Hilfe der daraus erzielten Ergebnisse gilt es, einen Beitrag für die Interpretation und Vorhersage der Plasma-Wand-Wechselwirkung in Fusionsexperimenten zu leisten. Im Vordergrund stand dabei das Reaktionsverhalten von Kohlenstoff auf Wolfram. Beide Elemente stellen favorisierte Wandmaterialien zukünftiger Experimente dar, so daß deren chemische Reaktionen bei der Plasma-Wand-Wechselwirkung Berücksichtigung finden müssen. Das Studium derartiger Reaktionen erfordert UHV-Bedingungen sowie Analysen mit einer hochauflösenden, elementspezifischen und auf chemische Reaktionen sensitiven Meßmethode wie der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. Zum Vergleich mit anderen Systemen wird Titancarbid als weiteres Einlagerungscarbid aufgrund seiner verglichen mit Wolfram unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften betrachtet und Siliciumcarbid als typischen Vertreter der kovalenten Carbide untersucht.

9.1 Bindungszustände in den deponierten Kohlenstoffschichten

Neben den für die Plasma-Wand-Wechselwirkung unmittelbar relevanten Resultaten erhält man zusätzliche Ergebnisse von allgemeinem Interesse für die Oberflächenphysik. Dazu gehört die Charakterisierung der temperaturabhängigen Reaktionen der durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellten Kohlenstoffschichten und deren Verhalten bei Ar^+ -Ionenbeschuß. Die Meßergebnisse dieser Arbeit zeigen dabei aufgrund der mit hoher Auflösung gemessenen C 1s-Photoelektronen-Spektren die Existenz von zwei verschiedenen Bindungszuständen. Das erklärt, warum viele Autoren von asymmetrischen Signalen solcher Kohlenstoffschichten berichten, beziehungsweise bestätigt die Annahme von zwei Bindungszuständen [Diaz *et al.* (1996)]. Die Zuordnung des einen Bindungszustands als sp^2 -hybridisierten graphitartigen Kohlenstoff kann aufgrund seiner π -Bindungen zweifelsfrei nachgewiesen werden [Schelz *et al.* (1996)]. Inwieweit der in dieser Arbeit als ungeordneter Kohlenstoff bezeichnete Bindungszustand sp^3 -artig ist, oder lediglich eine Störung des sp^2 -Netzwerks durch Unterschiede der C-C-Bindungslängen repräsentiert, läßt sich bisher nicht eindeutig klären. Es stellt sich die Frage, was mit dem im Graphit zum delokalisierten π -Bindungssystem gehörenden Elektron in einer nicht graphitartigen Bindung eines Kohlenstoffatoms geschieht. In a-C:H Schichten findet eine Absättigung der vierten Bindung des sp^3 -Kohlenstoffs durch ein Wasserstoffatom statt. Bisher kann jedoch keine Meßmethode sichere Aussagen darüber liefern, ob in den wasserstofffreien sogenannten a-C Schichten, sp^3 -Plätze existieren [Robertson (1986)]. Der häufig verwendete Begriff der amorphen Kohlenstoffschichten (a-C Schichten) muß also differenziert

betrachtet werden. Mit Hilfe der bereits vorhandenen Literatur kann man sagen, daß die aufgedampften Kohlenstoffschichten aus graphitartigen Kristalliten (max. ~ 2 nm) bestehen, in deren Randbereichen die graphitartigen Bindungen gestört sind. Heizen führt zu einem Übergang des ungeordneten in sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff durch das Wachsen der graphitartigen Bereiche. Ionenbeschuß zerstört die graphitartige Anordnung der Kohlenstoffatome. Für diese Arbeit war es wichtig, das Erscheinungsbild dieser Schichten im XPS-Signal zu kennen. Das Wissen um die mit einer Umwandlung der beiden Kohlenstoffphasen ineinander verbundenen Bindungsenergieverschiebungen im XPS-Signal ermöglicht nun die Unterscheidung dieses Vorgangs von den durch die chemischen Reaktionen des Kohlenstoffs mit anderen Elementen auftretenden Bindungsenergieverschiebungen.

9.2 Charakterisierung der Carbidbildung mit XPS

Bei der Kohlenstoffpräparation auf den reaktiven Elementen Silicium, Titan und Wolfram bildet sich bereits bei Raumtemperatur eine Carbidschicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und Kohlenstoff. Das geschieht, weil alle relevanten Carbide negative freie Bildungsenthalpien besitzen. Über der jeweils etwa eine Monolage dicken Carbidschicht erfolgt das weitere Abscheiden des Kohlenstoffs in elementarer Form. Durch Zufuhr von thermischer Energie findet in allen Fällen Carbidbildung statt. Dabei verbleibt der Kohlenstoff im kovalenten Siliciumcarbid an seinem einmal eingenommenen Bindungsplatz, die Carbidbildung der Metalle wird durch den fortlaufenden Transport von Kohlenstoff auf Zwischengitterplätze im Kristall bestimmt. Diese Resultate ergeben sich aus der Analyse der gemessenen XPS-Bindungsenergien und Intensitäten, aus denen die Berechnung der Zusammensetzung des XPS-Analysebereiches erfolgt. Die Zahlenwerte aller in dieser Arbeit relevanten Bindungsenergien finden sich in der Tabelle 8. Sofern vorhanden, sind auch die aus der Literatur bekannten Werte eingetragen. Für die beiden Bindungszustände in den Kohlenstoffschichten, die verschiedenen Phasen des Wolframcarbids und das beim Titan beobachtete Subcarbid gab es bisher noch keine verlässlichen Referenzen. Die Energiekalibrierung erfolgt mit Hilfe der drei in den ersten Zeilen angegebenen Linien [Seah (1989)], womit nicht nur die Kalibrierung an einem Eichpunkt, sondern auch die korrekte Steigung der Bindungsenergieskala gewährleistet ist. Die gewonnenen Bindungsenergiewerte können bei weiteren XPS-Untersuchungen auch komplexerer Systeme dazu dienen, Interpretationen aufgrund von Bindungsenergieverschiebungen vorzunehmen.

Bindungszustand	Rumpfniveau	BE [eV] *	BE [eV]	Referenz
Au elementar	Au 4f _{7/2}	84,0	83,98	<i>Seah (1989)</i>
Ag elementar	Ag 3d _{5/2}	368,3	368,27	<i>Seah (1989)</i>
Cu elementar	Cu 2p _{3/2}	932,7	932,67	<i>Seah (1989)</i>
HOPG	C 1s	284,47±0,06		
C graphitartig	C 1s	284,16±0,08		
C ungeordnet	C 1s	285,14±0,09		
SiC	C 1s	282,8	282,8	<i>Contarini et al. (1991)</i>
SiC	Si 2p _{3/2}	100,6	100,8	<i>Contarini et al. (1991)</i>
Si elementar	Si 2p _{3/2}	99,4	99,3	<i>Moulder et al. (1995)</i>
Ti _x C _y	C 1s	282,6		
TiC	C 1s	281,76±0,07	281,7	<i>Miller et al. (1997a)</i>
TiC	Ti 2p _{3/2}	454,49±0,08	454,9	<i>Miller et al. (1997a)</i>
Ti elementar	Ti 2p _{3/2}	453,87±0,05	453,8	<i>Johansson et al. (1977)</i>
W ₂ C	C 1s	283,4		
WC	C 1s	282,9		
W ₂ C	W 4f _{7/2}	31,8		
WC	W 4f _{7/2}	32,2		
W elementar	W 4f _{7/2}	31,40±0,05	31,4	<i>Moulder et al. (1995)</i>
O adsorbiert	O 1s	530,40±0,04		
WO ₂	O 1s	530,4	530,4	<i>Moulder et al. (1995)</i>
WO ₂	W 4f _{7/2}	32,80±0,05	32,8	<i>Jeong et al. (1996)</i>

Tabelle 8: Auflistung der in dieser Arbeit bestimmten Bindungsenergiewerte. Die Energiekalibrierung erfolgt mit Hilfe der drei in den ersten Zeilen angegebenen Linien [*Moulder et al. (1995)*]. Sofern bei den Bindungsenergiewerten ein Fehler nicht explizit angegeben ist, liegt er bei ~0,1 eV. In der ersten Spalte (*) stehen die Messungen aus dieser Arbeit, dahinter sind die Literaturwerte eingetragen. Die BE der Wolframcarbide sowie der verschiedenen Kohlenstoff-Phasen wurden erstmals in dieser Arbeit bestimmt.

9.3 Thermische Reaktionen von Kohlenstoff auf Wolfram

Eine anschauliche Darstellung der Reaktionen bei der schrittweisen Carbiddbildung von Kohlenstoff auf Wolfram zeigt die Abbildung 47. Dieses idealisierte Bild spiegelt den aktuellen Kenntnisstand wider, vernachlässigt aber Nebeneffekte, die durch die Rauigkeit der realen Oberfläche und Kontaminationen aus dem Restgas hervorgerufen werden können. Die Anordnungen der Atome im Bild entspricht den bei einem Kristall aus der y-Richtung betrachteten Verhältnissen. Das Aufbringen des Kohlenstoffs auf die Wolfra-

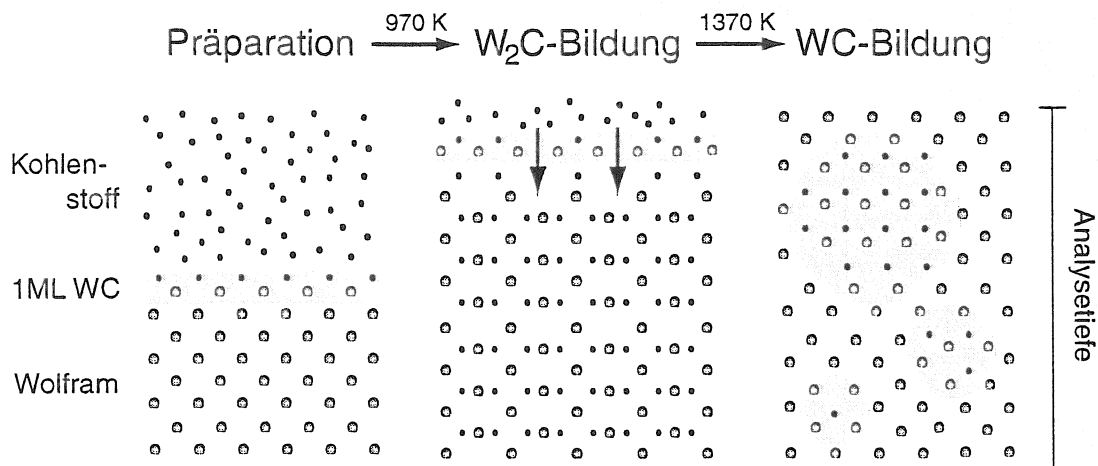


Abbildung 47: Illustration der schrittweisen Carbiddbildung von Kohlenstoff auf Wolfram bei Zufuhr von thermischer Energie. Nacheinander werden W_2C und WC durch die reaktive Diffusion des Kohlenstoffs im Wolfram gebildet. Die Anordnung der Atome entsprechen den tatsächlichen, aus der y -Kristallrichtung betrachteten Verhältnissen in einem Kristall. Wie die in der Abbildung als Kreise gekennzeichneten Bereiche von WC in der Realität aussehen, bleibt eine in weiteren Untersuchungen zu klärende Frage.

moberfläche führt zum Ladungstransfer zwischen den direkt benachbarten Wolfram- und Kohlenstoffatomen. Daher erhält man in der XPS-Analyse das Signal von etwa einer Monolage Wolframcarbide. Die Anordnung der Atome an der Grenzfläche geschieht offenbar dergestalt, daß jedem Wolframatom ein Kohlenstoffatom zuzuordnen ist. Ob die auf der Oberfläche befindlichen Kohlenstoffatome das XPS-Carbidsignal hervorrufen, oder ob dazu bereits ein Transport in die erste Schicht von Oktaederlücken des bcc-geordneten Wolframs stattfindet, kann hier nicht entschieden werden. Dazu sind Meßmethoden erforderlich, welche die Topologie der Oberfläche wiedergeben können. Bei ausreichend hoher Temperatur, im Bild angedeutet durch Heizen der präparierten Probe bei 970 K, bewegen sich Kohlenstoffatome in das Wolframgitter. An die Grenzfläche wird, solange vorhanden, Kohlenstoff nachgeliefert. Daher findet man in der XPS-Analyse stets Wolframcarbide an der Oberfläche. Darunter entsteht das W_2C , verbunden mit einer Umstrukturierung des Wolframgitters in eine hexagonal-dichteste Kugelpackung. Wie aus der Literatur bekannt [Müller (1992)], wird beim W_2C nur jede zweite Ebene von Oktaederlücken mit Kohlenstoffatomen besetzt. Dadurch besteht für die noch auf der Oberfläche vorhandenen Kohlenstoffatome die Möglichkeit, in größere Tiefe zu wandern und dort eine W_2C -Struktur einzunehmen. Für den Gesamtvorgang, bei dem ein Kohlenstoffatom von der Oberfläche in das Wolframgitter gelangt und die Wolframatomene in seiner Nachbarschaft eine W_2C -Anordnung einnehmen, beträgt die Aktivierungsenergie

gie bei einem polykristallinen Substrat $0,8 \pm 0,1$ eV. Aufgrund der fehlenden Diffusion entlang von Korngrenzen findet man bei einem W(111)-Einkristall mit $1,1 \pm 0,2$ eV eine höhere Aktivierungsenergie. Diese muß aufgebracht werden, um die in der Abbildung 48 gezeichnete Potentialbarriere zu überwinden. Durch die temperaturabhängige Analyse

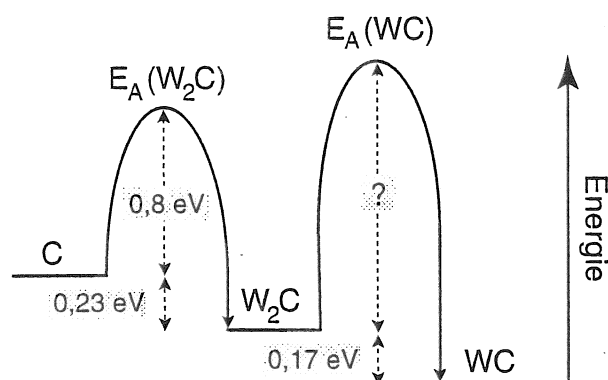


Abbildung 48: Darstellung der notwendigen Aktivierungsenergie für die Bildung von W₂C, wobei der E_A -Wert für eine polykristalline Wolframprobe angegeben ist. Die Bestimmung des Aktivierungsenergiewertes für die Reaktion zu WC kann aus den Messungen dieser Arbeit nicht extrahiert werden.

aufgedampfter Wolframschichten auf Graphit, erhält Schmid (2000) für die Diffusion von Kohlenstoffatomen aus dem Graphitsubstrat in die Wolframschicht eine vergleichbare Aktivierungsenergie von $\sim 0,8$ eV. Dazu dienten RBS-Tiefenprofile, die mit einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten angepaßt wurden. Das zeigt, daß der Transportprozeß des Kohlenstoffs im Wolframgitter den reaktionsbestimmenden Prozeß darstellt. Für die Bildung von W₂C beim Heizen aufgedampfter Wolframschichten auf Diamant finden Ohring und Yeh (2000) eine Aktivierungsenergie von 2,07 eV. Der deutlich höhere Wert muß in diesem Falle damit zusammenhängen, daß der Kohlenstoff zunächst Diamantbindungen besitzt. Bei der Verbindungsbildung zum Wolframcarbidgebiet wird wieder ein kleiner Energiebetrag frei. Die Bildung des Wolframmonocarbid wirft noch einige Fragen auf. Für eine Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Umwandlung von W₂C in WC reichen die apparativen Voraussetzungen nicht aus. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, wie das C 1s WC-Signal entsteht. Die C 1s XPS-Intensität nimmt bei der Bildung dieser Phase deutlich ab. Das bedeutet, daß die Kohlenstoffatome aus dem Analysebereich herausdiffundieren. Ob nun ein einzelnes Kohlenstoffatom in einer WC-artigen Umgebung von Wolframatom zur Emission eines Photoelektrons mit einer für WC charakteristischen BE ausreicht, das hieße, es hätte eine Gleichverteilung des Kohlenstoffs stattgefunden, oder ob dazu die Bildung eines größeren carbidischen Bereiches notwendig ist, stellt eine anspruchsvolle experimentelle Frage dar. Einen möglichen Zugang könnten Messungen mit magnetischer Kernresonanz (NMR) oder radioaktiven Sonden darstellen, die in der Lage sind, Informationen über die unmittelbare atomare Nachbarschaft der Sondenatome zu liefern [Schatz und Weidinger (1992)]. Weitere Hinweise hierzu können theoretische Betrachtungen zur Berechnung der

elektronischen Struktur liefern [Gubanov et al. (1987)].

9.4 Carbiddbildung und Kohlenstofftransport

Bei den metallischen Carbiden von Titan und Wolfram stellt den eigentlichen Carbiddbildungsprozeß die Diffusion des Kohlenstoffs in das Metallgitter dar. Ein Kohlenstoffatom in einer Matrix aus Titan- oder Wolframatomen ist ein carbidisches Kohlenstoffatom. Den zur Carbiddbildung notwendigen Kohlenstofftransport kann Sauerstoff signifikant beeinflussen. Die meisten Metalle bilden stabilere Oxide als Carbide. Zum einen wirkt eine Oxidschicht zwischen Wolfram und Kohlenstoff als Diffusionsbarriere und verhindert die Bewegung von Kohlenstoff in das Wolframgitter, zum anderen reagieren bei Temperaturen oberhalb von 900 K Sauerstoff- und Kohlenstoffatome und führen zur Desorption von CO und CO₂. Geht man zu Temperaturen um 1400 K kommt es nach Angaben aus der Literatur bevorzugt zur Desorption von Wolfram-Sauerstoff-Verbindungen. Erst dann kann auf der Oberfläche zurückgebliebener Kohlenstoff zu den Bindungsplätzen im Wolfram gelangen und es kommt zur Carbiddbildung. Im ternären System W-O-C können eine Vielzahl von Reaktionspfaden auftreten, deren Aufklärung durch Verwendung von ¹⁸O₂ zur Oxidation des Wolframs und dem massenspektrometrischen Nachweis der dann bei den thermischen Reaktionen desorbierenden Spezies erfolgen könnte.

Neben der Erhöhung der Mobilität des Kohlenstoffs durch Zufuhr von thermischer Energie und der damit verbundenen Verbindungsbildung führt auch das Durchmischen der Grenzfläche zwischen Kohlenstoff und Metall durch einfallende Ar⁺-Ionen zu einem Transport des Kohlenstoffs in das Substrat. Aus der Mischung von Kohlenstoff- und Metallatomen resultiert dann ebenfalls die Bildung von Carbidd. Je höher die Projektilenergie, desto effektiver verläuft der Mischungsprozeß. Das heißt, eine vollständige Carbiddisierung des Kohlenstoffs wird dann mit niedrigeren Fluenzen erreicht. Im Falle des Wolframs resultiert der Teilchenbeschuß prinzipiell nur darin, daß sich Kohlenstoffatome in einer Umgebung von Wolframatomen befinden. Aufgrund der Bestrahlung entsteht eine Schädigung des Kristallgitters, die sich in einer Verbreiterung der XPS-Signale dokumentiert. Beim Titan führt die mit -1,87 eV im Verhältnis große bei der Carbiddbildung freiwerdende Energiemenge offenbar zusätzlich zum Ausheilen der beim Ionenbeschuß entstandenen Strahlenschäden. Das erzeugt anscheinend eine wohlstrukturierte kristalline Anordnung. Da den wesentlichen Reaktionsschritt bei der Bildung der metallischen Carbide, die auch als Einlagerungscarbide bezeichnet werden, die Bewegung von Kohlenstoffatomen auf Zwischengitterplätze im Metall darstellt, bezeichnet man den Reaktionsmechanismus auch als reaktive Diffusion.

9.5 Konsequenzen für die PWW

Aus den hier dargestellten Ergebnissen der grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen bei der Bildung von Kohlenstoff-Mischsystemen lassen sich einige Schlüsse für die zu erwartenden Reaktionen an der Gefäßwand von Plasma-Fusionsexperimenten beim Einsatz von Wolfram als Wandmaterial ziehen. Wie im Kapitel 1 in der Abbildung 1 gezeigt, sollen im zukünftigen Großexperiment ITER die Divertorwände aus Wolfram gefertigt werden. Es gibt Designstudien nach denen der Divertor von ITER periodisch aktiv geheizt wird, um zurückgehaltenes Tritium auszutreiben [Federici (2000)]. Außerdem sind beim Betrieb des Experiments durch Strahlungsheizung im Bereich des Divertors hohe Oberflächentemperaturen zu erwarten. Wird auf den Divertorwänden Kohlenstoff deponiert, der an anderer Stelle erodiert wurde, kommt es bei Temperaturen um 1000 K zum Transport in das Wandmaterial und zur Carbidbildung, wobei eine fortgesetzte Akkumulation von Kohlenstoff die Materialeigenschaften der Oberfläche beeinflussen kann. Insbesondere tritt eine durch Carbidbildung verursachte Versprödung der Oberfläche auf [Cahn et al. (1994)]. Unterhalb von 1000 K kann die thermisch erzeugte Carbidbildung vernachlässigt werden. Die Bildung von chemischen Verbindungen kann auch durch Implantation reaktiver Ionen in Metalle hervorgerufen werden. Durch die Kohlenstoffverunreinigungen des Plasmas kommt es zum Beschuß der Gefäßwände mit Kohlenstoff. Goldstraß et al. (1999) haben nachgewiesen, daß der Beschuß von Beryllium mit C^+ die Entstehung von Berylliumcarbid verursacht. Dem Konzept der reaktiven Diffusion folgend bedeutet die Implantation von Kohlenstoff nichts weiter als den Transport auf Zwischengitterplätze im Metallgitter. Daher muß es bei der Implantation von Kohlenstoff in Wolfram zur Carbidbildung kommen [Schmid et al. (2001)]. Kohlenstoffionen, die aus der Verunreinigung von Fusionsplasmen herrühren, können zudem zur signifikanten physikalischen Zerstäubung von Wolframoberflächen führen [Tabasso et al. (1992)] und so Einfluß auf die Zusammensetzung der gebildeten Schichtsysteme nehmen.

Weiterhin stellt sich die Frage nach der Wechselwirkung von Wolfram-Kohlenstoff-Mischschichten mit Wasserstoff, hinsichtlich der Bildung chemischer Verbindungen, der Zerstäubung des Wandmaterials sowie der radiologischen Relevanz der Tritiumakkumulation. Im mit Wolfram ausgekleideten Divertorbereich ist mit Deuteriumflüssen von $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu rechnen. Die Energien der Teilchen liegen bei 50 bis 100 eV, wobei die Schwelle für die physikalische Zerstäubung von Wolfram durch Deuterium ~ 200 eV beträgt [Garcia-Rosales (1994)]. Wolfram bildet keine Hydride und kann nur geringe Tritiummengen aufnehmen [Causey et al. (2001)]. Alimov et al. (2001a) berichten von

mindestens zwei Arten der Rückhaltung von Deuterium in Wolfram. Zum einen bilden sich kleine Blasen von D_2 , zum anderen stellen Gitterversetzungen Aufenthaltsplätze für Deuteriumionen dar. Befindet sich deponierter Kohlenstoff in elementarer Form auf der Wolframoberfläche, kommt es zu starken Erosionsprozessen aufgrund der bereits sehr detailliert untersuchten Erosion durch chemische Zerstäubung [Roth et al. (1976); Braganza et al. (1978); Smith und Meyer (1987); Yamada et al. (1980)] und die strahlungsinduzierte Sublimation [Roth et al. (1982); Philipps et al. (1982)]. Wie am Beispiel von Argon gezeigt, führt Teilchenbeschuß zur Vermischung von deponiertem Kohlenstoff mit einer Wolframunterlage. Das verursacht die Bildung von Carbid. Deuteriumbeschuß von Wolframcarbid führt zur Rückhaltung einer gewissen Deuteriummenge in der Schicht. Aufgrund chemischer Zerstäubung kann Deuteriumbeschuß von WC auch zum Entfernen von Kohlenstoff [Wang et al. (1997a)] führen. Mit steigender Temperatur verläßt Deuterium das Wolframcarbid wieder [Horikawa et al. (1998)]. Bei der Rückhaltung von Wasserstoff spielt das Vorhandensein des Kohlenstoffs in den untersuchten Schichten die entscheidende Rolle. Im Gegensatz zu reinem Wolfram kann Wolframcarbid größere Konzentrationen Wasserstoff aufnehmen, wobei aber die Diffusion in größere Tiefen stark unterdrückt ist [Alimov et al. (2001b)]. Befinden sich kodeponierte Schichten (a-C:H) auf Wolfram, wird die Verbindungsbildung zu Carbid gleichzeitig Wasserstoff freisetzen.

Grundsätzlich führen erhöhte Temperaturen zur Mobilisierung der Kohlenstoffatome, was neben der Verbindungsbildung mit Wolfram durch die reaktive Diffusion gleichzeitig zur Bildung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen und damit chemischen Erosion führt. Eine weitere bis jetzt wenig diskutierte Möglichkeit für den Kohlenstoff, die Wolframoberfläche zu verlassen, stellt die Reaktion mit Sauerstoff dar. Je nach Menge und Bindung der beiden Substanzen desorbieren CO und CO_2 . Eine Wolframoxidschicht auf der Oberfläche des Wandmaterials unterdrückt den Transport von Kohlenstoff in das Metall und verhindert dadurch die Bildung von Carbid und als Konsequenz daraus die Aufsammlung von Wasserstoff. Als wichtige Abschlusßaussage läßt sich festhalten: Um präzise Vorhersagen über die auftretenden Wechselwirkungen an den Gefäßwänden von Plasma-Fusionsexperimenten treffen zu können, müssen die Umgebungsbedingungen genau bekannt sein sowie die Vorgeschichte der betrachteten Oberflächen Berücksichtigung finden, um dann die verschiedenen auftretenden Reaktionspfade zu analysieren. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über grundlegende Wechselwirkungen können bei der Interpretation von Reaktionsmechanismen, die an den Gefäßwänden von Fusionsexperimenten beobachtet werden, helfen. Dazu liefern sie Beiträge zur Identifikation der mit Plasmadiagnostiken an Fusionsexperimenten gemessenen Effekte.

Zusammenfassung

Exemplarisch für die Klassen der kovalenten und metallischen Carbide wurde mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie die chemische Wechselwirkung von Kohlenstoffschichten einiger Nanometer Dicke auf Si, Ti und W untersucht. Die dazu auf Substraten der jeweiligen Elemente bei Raumtemperatur durch Elektronenstrahlverdampfen von Graphit präparierten Schichten zeigen in der XPS-Analyse zwei Bindungszustände, von denen einer als graphitartiger Kohlenstoff mit einer sp^2 -Hybridisierung identifiziert werden kann und der zweite Bindungszustand Kohlenstoffatome in einer weniger geordneten Umgebung wiedergibt. Zufuhr von thermischer Energie durch Heizen der Kohlenstoffschichten auf einem chemisch nicht reaktiven Goldsubstrat führt zum Übergang des ungeordneten Kohlenstoffs in die graphitartige Struktur, wobei bis zu 1170 K keine Diffusion der Kohlenstoffatome in das Goldsubstrat stattfindet. Der Beschuß der Kohlenstoffschicht mit Ar^+ Ionen führt zur Vergrößerung des Anteils an ungeordnetem Kohlenstoff. Auch auf den reaktiven Elementen Si, Ti und W sind diese Effekte neben der chemischen Wechselwirkung des Kohlenstoffs mit dem Substrat sichtbar. Die Deposition von Kohlenstoff auf Si, Ti und W verursacht die Bildung einer Carbidschicht an der Grenzfläche von Kohlenstoff und dem Substrat. Auf Si beobachtet man beim Heizen des aufgetragenen Kohlenstoffs oberhalb von 870 K die Reaktion zu stöchiometrischem SiC. Die gebildete Carbidschicht bleibt aufgrund der direkten kovalenten Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und Siliciumatomen auch bei höheren Temperaturen stabil. Das temperaturabhängige Verhalten von Kohlenstoffschichten auf den metallische Carbide bildenden Elementen Ti und W unterscheidet sich davon deutlich. Wesentlicher Reaktionsschritt ist hier der Transport der Kohlenstoffatome in die oktaedrischen Lücken des Metallgitters. Daher kann man den Carbidbildungsprozeß bei den metallischen Carbiden als reaktive Diffusion bezeichnen. Beim Ti führt dies, beginnend bei 570 K, zur Bildung von Subcarbid und TiC, welches jedoch stets Kohlenstofflücken aufweist. Als Folge der großen Beweglichkeit der Kohlenstoffatome zwischen äquivalenten Gitterplätzen kommt es oberhalb 870 K zur gleichmäßigen Verteilung des Kohlenstoffs im Ti-Substrat. Wolfram zeigt eine schrittweise Carbidisierung über W_2C zu WC. Bei beiden Carbidisierungsschritten ändert sich die Anordnung der Wolframatom. Aus einer detaillierten Untersuchung der Reaktion eines elementar gebundenen Kohlenstoffatoms zu einem Kohlenstoffatom in einer W_2C Umgebung resultiert eine Aktivierungsenergie für diesen Prozeß von $0,8 \pm 0,1$ eV auf einem polykristallinem Substrat und $1,1 \pm 0,2$ eV auf einem W(111) Einkristall. Sauerstoff in adsorbierter und chemisch an Wolfram gebundener Form beeinflusst den Carbidbildungsprozeß von Kohlenstoff auf Wolfram, abhängig von der vorhandenen Menge des Sauerstoffs und der Oxidationsstufe des Wolframs. Es

kommt zur Verbindungsbildung und Desorption des Kohlenstoffs mit Sauerstoff sowie zur Bildung von Diffusionsbarrieren, die Ursache für die Verschiebung der WC-Reaktion zu höheren Temperaturen sind. Neben der Carbidbildung durch Zufuhr von thermischer Energie führt auch der Ionenbeschuß von Kohlenstoffschichten auf Ti und W mit 1,0 keV und 4,0 keV Ar^+ Ionen, durch das Mischen der Grenzschicht, zur Bildung von Carbiden. Dabei kommt es beim Ti, offenbar durch Freiwerden der Bindungsenthalpie, zur Bildung einer geordneten Struktur, wie man sie auch beim thermisch erzeugten TiC findet. Das entstehende Wolframcarbide zeigt keine wohlgeordneten Phasen, es stellt sich lediglich eine Mischung von C- und W-Atomen ein. Grundsätzlich bleibt festzuhalten, daß ein Kohlenstoffatom in einer Matrix aus Atomen von Si, Ti oder W in der XPS-Analyse ein carbidisches Kohlenstoffatom darstellt.

Abbildungsverzeichnis

1	Designstudie von ITER	3
2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	8
3	Energieschema der XPS	9
4	Übersichtsspektrum von HOPG	11
5	Nuklearer und elektronischer Wirkungsquerschnitt beim Beschuß von Wolfram mit Ar^+ Ionen	18
6	Auflösungsvermögen der XPS-Apparatur	21
7	Übersichtsspektrum einer Kohlenstoffschicht auf Wolfram	24
8	Detailspektren vor und nach dem Aufbringen einer 2,4 nm dicken Kohlenstoffschicht	26
9	Kohlenstoffschichten auf Goldsubstrat	29
10	Anteile der verschiedenen C 1s-Bindungszustände beim Heizen von C/Au	31
11	C 1s-Bindungszustände beim Ionenbeschuß von Kohlenstoff	33
12	Oktaederlücken in dichtesten Kugelpackungen	37
13	Aufbringen dünner Kohlenstoffschichten auf Si, Ti und W	39
14	XPS Spektren einer 1,6 nm Kohlenstoffschicht auf Si(111) als Funktion der Ausheiztemperatur	40
15	XPS Spektren einer 1,0 nm Kohlenstoffschicht auf Titan als Funktion der Ausheiztemperatur	42
16	XPS Spektren einer 1,5 nm Kohlenstoffschicht auf Wolfram als Funktion der Ausheiztemperatur	44
17	Vergleich von XPS und XRD Messungen einer 100 nm Wolframschicht auf Graphit	45
18	Auftragung der Kohlenstoffmenge in Abhängigkeit von der Heiztemperatur und Zusammensetzung des C 1s Signals	46
19	Auftragung der norm. C 1s Intensitäten für C auf Au, Si, Ti, W	49
20	Untersuchung einer 1,2 nm Kohlenstoffschicht auf Wolfram	51
21	Illustration zur Durchführung eines Heizprofils bei der Untersuchung der Carbidbildung	53
22	Langzeit-XPS-Untersuchung einer 1,6 nm Kohlenstoffschicht auf Wolfram bei 770 K	55
23	Auftragung $\ln(\text{Schichtdicke})$ als Funktion Heizdauer bei 770 K	56
24	Langzeit-XPS-Untersuchung einer 2,2 nm Kohlenstoffschicht auf Wolfram bei 970 K	57
25	Auftragung $\ln(\text{Schichtdicke})$ als Funktion Heizdauer bei 970 K	57

26	Auftragung: $\ln(k(T_i))$ als Funktion des Kehrwertes der Temperatur T .	59
27	Carbidbildung einer 2,5 nm dicken Kohlenstoffschicht auf W(111)	60
28	Zusammensetzung C 1s-Signal bei der Carbidbildung einer 2,5 nm dicken Kohlenstoffschicht auf W(111)l	61
29	Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $k(T_i)$ als Funktion des Kehrwertes der Temperatur T	62
30	Kristallstrukturen von elementarem Wolfram, W_2C und WC	63
31	C 1s-Spektren nach Präparation einer 1,4 nm Kohlenstoffschicht auf Wolframcarbid	66
32	Exposition einer Wolframoberfläche mit Sauerstoff	69
33	Desorption einer adsorbierten Sauerstoffschicht	71
34	Sauerstoffeinfluß bei der Probenpräparation	72
35	XPS-Spektren von Kohlenstoff auf einer WO_{2+x} Oberfläche	75
36	Zusammensetzung des XPS-Analysebereichs: C/ WO_{2+x}	76
37	XPS-Spektren von Kohlenstoff auf einer WO_2 -Oberfläche	77
38	Zusammensetzung des XPS-Analysebereichs: C/ WO_2	78
39	C 1s-Spektren bei Deponierung und Zerstäubung von Kohlenstoff auf Titan	81
40	Präparation und Zerstäubung von Kohlenstoff auf Titan	83
41	Beschuß von C/Ti mit 1,0 und 4,0 keV Ar^+ Ionen	84
42	Zusammensetzung des C 1s-Signals bei 1,0 und 4,0 keV Ar^+ Ionenbeschuß von C/Ti	85
43	TRIDYN-Modellierung des Ar^+ Ionenbeschusses von Kohlenstoff auf Titan	86
44	Beschuß von C/W mit 1,0 und 4,0 keV Ar^+ Ionen	88
45	Zusammensetzung des C 1s-Signals bei 1,0 und 4,0 keV Ar^+ Ionenbeschuß von C/W	89
46	TRIDYN-Modellierung des Ar^+ Ionenbeschusses von C/W	89
47	Illustration der Carbidbildung beim Wolfram	96
48	Aktivierungsenergien für die Carbidbildung	97

Tabellenverzeichnis

1	Beispiele verschiedener Carbide	36
2	Freie Bildungsenthalpien für Carbide	47
3	Geschwindigkeitskonstanten: C auf polykristallinem W	58
4	Geschwindigkeitskonstanten: C auf W(111)	62
5	Bildungsenthalpien für Kohlenstoffverbindungen	79
6	Ar ⁺ -Reichweiten in Titan und Titancarbid	87
7	Ar ⁺ -Reichweiten in Wolfram und Wolframcarbid	90
8	Übersicht XPS-Bindungsenergien	95

Literatur

Th. Albers.

Vakuum in Forschung und Praxis, **3** (1997) S. 203.

L.N. Aleksandrov und V.Y. Shchelkonogov.

Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **4** (1964) S. 288.

V.Kh. Alimov, K. Ertl, J. Roth und K. Schmid.

Physica Scripta, (2001a).

Zur Publikation angenommen.

V.Kh. Alimov, K. Ertl, J. Roth und K. Schmid.

Journal of Nuclear Materials, (2001b).

Zur Publikation angenommen.

S. Andersson, M. Frank, A. Sandell A. Giertz, B. Brena, P. Brühwiler, N. Martensson,
J.Libuda, M. Bäumer und H. Freund.

The Journal of Chemical Physics, **108**, 7 (1998) S. 2967.

Kan Ashida und Kuniaki Watanabe.

Fusion Engineering and Design, **37** (1997) S. 307.

H.A. Atwater, C.V. Thomson und H.I. Smith.

Journal of Applied Physics, **64** (1988) S. 2337.

R. Aymar.

Fusion Engineering and Design, **36** (1997) S. 9.

I. Barin.

Thermochemical Data of Pure Substances, Bd. 1&2.

VCH, Weinheim, 3. Aufl., (1995).

T.B. Barr.

Modern ESCA.

CRC Press, Inc., Boca Raton, (1994).

E. Bauer und T. Engel.

Surface Science, **71** (1978) S. 695.

R. Behrisch.

Sputtering by Particle Bombardment I.

Springer Verlag, Berlin, (1981).

- R. Behrisch, V. Khripunov, R.T. Santoro und J.M. Yesil.
Journal of Nuclear Materials, **258-263** (1998) S. 686.
- R. Behrisch und G. Venus.
Journal of Nuclear Materials, **202** (1993) S. 1.
- E. Bertolini.
Fusion Engineering and Design, **27** (1995) S. 27.
- R. Bertoncello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzoni, L. Mirengi und E. Tondello.
Surface and Interface Analysis, **18** (1992) S. 525.
- D.N. Beshers.
Journal of Applied Physics, **36**, 1 (1965) S. 290.
- J. Besold, R. Thielsch, N. Matz, C. Frenzel, R. Born und A. Möbius.
Thin Solid Films, **293** (1997) S. 96.
- S. Bhattacharyya, D. Kanjilal, A. Sayeed, V. Meenakashi und S.V. Subramanayam.
Vacuum, **47**, 11 (1996) S. 1285.
- J.P. Biersack und W. Eckstein.
Applied Physics, **34** (1984) S. 73.
- J.P. Biersack und L. Haggmark.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **174** (1980) S. 257.
- W. Bolse.
Materials Science and Engineering, **R 12** (1994) S. 53.
- H. Bolt.
Fusion Engineering and Design, **22** (1993) S. 85.
- R.J. Borg und G.J. Dienes.
An Introduction to Solid State Diffusion.
Academic Press, Inc., San Diego, (1988).
- C.M. Braganza, S.K. Erents und G.M. McCracken.
Journal of Nuclear Materials, **75** (1978) S. 220.
- D. Briggs.
Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy.
Heyden & Son, London, (1978).

- D. Briggs und M.P. Seah.
Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy.
John Wiley & Sons, Chichester, (1985).
- J. Brillo, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund.
Surface Science, 409 (1998) S. 199.
- C.R. Brundle und A.D. Baker.
Electron Spectroscopy: Theorie, Techniques and Applications, Bd. 1.
Academic Press, San Francisco, (1977).
- C.R. Brundle und A.D. Baker.
Electron Spectroscopy: Theorie, Techniques and Applications, Bd. 2.
Academic Press, San Francisco, (1978).
- C.R. Brundle und A.D. Baker.
Electron Spectroscopy: Theorie, Techniques and Applications, Bd. 3.
Academic Press, San Francisco, (1979).
- C.R. Brundle und A.D. Baker.
Electron Spectroscopy: Theorie, Techniques and Applications, Bd. 4.
Academic Press, San Francisco, (1981).
- R.W. Cahn, P. Haasen und E.J. Kramer.
Materials Science and Technology, Nuclear Materials, Part II, Bd. 10 B.
VCH, Weinheim, (1994).
- L. Calliari, N. Laidani und G. Speranza.
Surface and Interface Analysis, 26 (1998) S. 565.
- M. Cardona und L. Ley.
Photoemission in Solids I, Topics in Applied Physics, Bd. 26.
Springer-Verlag, New York, (1978).
- T.A. Carlson.
Photoelectron and Auger Spectroscopy.
Plenum Press, New York, (1975).
- R. Causey et al.
Physica Scripta, (2001).
Zur Publikation eingereicht.

- J.L. Cecchi.
Journal of Nuclear Materials, **93-94** (1980) S. 28.
- J. Chamberlain, J. Clemons, A. Pounds und H. Gillis.
Surface Science, **301** (1994) S. 105.
- J.G. Chen, B. Frühberger, J. Eng und B.E. Bent.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **131** (1998) S. 285.
- V.K. Chernikov, W. Kesternich und H. Ullmaier.
Journal of Nuclear Materials, **227** (1996) S. 157.
- A.N. Christensen.
Acta Chemica Scandinavica, Series A, **32** (1978) S. 89.
- H.R. Christensen.
Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie.
Verlag Sauerländer, Aarau, (1968).
- W.K. Chu, J. Mayer und M.A. Nicolet.
Backscattering Spectrometry.
Academic Press, New York, (1978).
- R.J. Colton und J.W. Rabalais.
Inorganic Chemistry, **15** (1976) S. 237.
- S. Contarini, S.P. Howlett, C. Rizzo und B.A. DeAngelis.
Applied Surface Science, **51** (1991) S. 177.
- E. Costa und A. Cavaleiro.
Surface and Coatings Technology, **97** (1997) S. 680.
- J.J. Cuomo, J.P. Doyle, J. Bruley und J.C. Liu.
Applied Physics Letters, **58**, 5 (1990) S. 466.
- H. Daimon, R. Ynzunza, J. Palomares, H. Takabi und C.S. Fadley.
Surface Science, **408** (1998) S. 260.
- J.W. Davis, V.R. Barabash, A. Makhankov, L. Plöchel und K.T. Slattery.
Journal of Nuclear Materials, **258-263** (1998) S. 308.
- M. de Broglie.
Journal of Physics, **2** (1921) S. 265.

- A.P. Dementjev, M.N. Petukhov und A.M. Baranov.
Diamond and Related Materials, **7** (1998) S. 1534.
- J. Diaz, G. Paolicelli, S. Ferrer und F. Comin.
Physical Review B, **54** (1996) S. 8064.
- N.V. Dzhilabadze, B.G. Eristavi, N.I. Maisuradze und E.R. Kuteliya.
The Physics of Metals and Metallography, **86** (1998) S. 59.
- P. Eckerlin und H. Kandler.
Landolt Börnstein, Group III: Crystal and Solid State Physics, New Series, Bd. 6
Structure Data of Elements and Intermetallic Phases.
Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- W. Eckstein.
Computer Simulation of Ion-Solid Interactions.
Springer Series in Materials Science 10. Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- W. Eckstein, C. García-Rosales, J. Roth und W. Ottenberger.
Sputtering Data.
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 9/82, Garching, (1993).
- W. Egelhoff.
Surface Science Reports, **6** (1987) S. 253.
- A. Einstein.
Annalen der Physik, **17** (1905) S. 132.
- T. Engel, H. Niehus und E. Bauer.
Surface Science, **52** (1975) S. 237.
- T. Epicier, J. Dubois, C. Esnouf, G. Fantozzi und P. Convert.
Acta Metallurgica, **36** (1988) S. 1903.
- G. Federici.
Persönliche Mitteilung.
ITER, Garching, (2000).
- L. Feldheim und C.D. Keating.
Chemical Society Reviews, **27** (1998) S. 1.
- J. Feydt, A. Elbe, H. Egelhard, G. Meister und A. Goldmann.
Surface Science, **440** (1999) S. 213.

- E. Fromm und E. Gebhardt.
Gase und Kohlenstoff in Metallen.
Springer-Verlag, Berlin, (1976).
- I. Fujita, T. Hino, T. Yamashina, Y. Kubota, A. Sagara, N. Noda, O. Motojima, T. Matsuda, T. Sogabe, M. Okada und K. Kuroda.
Journal of Nuclear Materials, **220-222** (1995) S. 795.
- C. Garcia-Rosales.
Journal of Nuclear Materials, **211** (1994) S. 202.
- J.M. Giraudon, P. Devassine, L. Leclercq und G. Leclercq.
Journal of Materials Science, **33** (1998) S. 1369.
- H.P. Goldstraß.
Carbidbildung auf Beryllium.
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 9/126, Garching, (2000).
- P. Goldstraß, W. Eckstein und Ch. Linsmeier.
Journal of Nuclear Materials, **266-269** (1999) S. 581.
- P. Goldstraß, K.U. Klages und Ch. Linsmeier.
Journal of Nuclear Materials, (2001).
Im Druck.
- P. Goldstraß und Ch. Linsmeier.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **161-163** (2000) S. 411.
- H. Goretzki.
Physica Status Solidi, **20** (1967) S. K141.
- M. Grasserbauer, H.J. Dudek und M.F. Ebel.
Angewandte Oberflächenanalyse.
Springer-Verlag, Heidelberg, (1986).
- P. Grigul et al.
Journal of Nuclear Materials, **196-198** (1992) S. 101.
- V.A. Gubanov, A.L. Ivanovsky und M.V. Ryzhkov.
Quantum Chemistry in Materials Science.
Nauka, Moskau, (1987).

- V.A. Gubanov, A.L. Ivanovsky und V.P. Zhukov.
Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides.
University Press, Cambridge, (1994).
- W. Gulden und J. Raeder.
Physikalische Blätter, **46**, 6 (1990) S. 179.
- M. Henzler und W. Göpel.
Oberflächenphysik des Festkörpers.
Teubner Verlag, Stuttgart, (1991).
- H. Hertz.
Wiedemannsche Annalen der Physik, **31** (1887) S. 982.
- F.J. Himpsel, J.F. Morar, F.R. McFeely, R.A. Pollak und G. Hollinger.
Physical Review B, **30**, 12 (1984) S. 7236.
- H. Hofsäss, H. Felderman, R. Merk, M. Sebastian und C. Ronning.
Applied Physics A, **66**, 2 (1998) S. 153.
- A.F. Holleman und E. Wiberg.
Lehrbuch der anorganischen Chemie.
Walter de Gruyter, Berlin, (1985).
- T. Horikawa, B. Tsuchiya und K. Morita.
Journal of Nuclear Materials, **258-263** (1998) S. 1087.
- W. Huang, H.M. Urbassek und P. Sigmund.
Philosophical Magazine, **52** (1985) S. 753.
- H. Ibach.
Electron Spectroscopy for Surface Analysis.
Topics in Current Physics. Springer-Verlag, New York, (1977).
- C. Ibbott, R. Jakemann, T. Ando, P. Chappuis, S. Chiocchio, H. Falter, D. Ciric, G. Federici, H. Heidl, M. Merola, L. Plöchel, M. Röding, R. Tivey und G. Vieider.
Fusion Engineering and Design, **39-40** (1998) S. 409.
- P. Innes.
Proceedings of the Royal Society of London, Series A, **79** (1907) S. 442.
- R. Jennrich und P. Sampson.
Technometrics, **10** (1968) S. 1.

- J.I. Jeong, J.H. Hong, J.H. Moon, J.S. Kang und Y. Fukuda.
Applied Physics, **79**, 12 (1996) S. 9343.
- L.I. Johansson.
Surface Science Reports, **21** (1995) S. 177.
- L.I. Johansson, A.L. Hagström, B.E. Jacobsen und S.B. Hagström.
Journal of Electron Spectroscopy, **10** (1977) S. 259.
- E.O. Johnson.
RCA Review, **26** (1965) S. 163.
- W.L. Johnson, Y.T. Cheng, M. van Rossum und M.A. Nicolet.
Nuclear Instruments and Methods B, **7/8** (1985) S. 657.
- F.H. Jones, R.G. Egdell, A. Brown und F.R. Wondre.
Surface Science, **374** (1997) S. 80.
- K. Juodkazis, J. Juodkazyt, V. Jasulaitien, A. Lukinskas und B. Sebeka.
Electrochemistry Communications, **2**, 7 (2000) S. 503.
- B.V. Khaenko, S.Ya. Golub und M.P. Arbuzov.
Kristallografiya, **25** (1980) S. 112.
- D.A. King, T.E. Madey und J.T. Yates.
The Journal of Chemical Physics, **55**, 7 (1971a) S. 3236.
- D.A. King, T.E. Madey und J.T. Yates.
The Journal of Chemical Physics, **55**, 7 (1971b) S. 3247.
- Ch. Kittel.
Einführung in die Festkörperphysik.
Oldenbourg Verlag, München, (1991).
- K.U. Klages.
Persönliche Mitteilung.
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, (2000).
- A. Knöchel.
Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **337** (1990) S. 614.
- T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, T. Shimizu und Y. Kitayama.
Energy, **25** (2000) S. 411.

- W. Kowbel, J.C. Withers, R.O. Loutfy, C. Bruce und C. Kyriacou.
Journal of Nuclear Materials, **219** (1995) S. 15.
- K. Krieger, H. Maier und R. Neu.
Journal of Nuclear Materials, **266-269** (1999) S. 207.
- K. Krieger, H. Maier, R. Neu, V. Rohde und A. Tabasso.
Fusion Engineering and Design, (2001).
Zur Publikation angenommen.
- I. Kusunoki und Y. Igari.
Applied Surface Science, **59** (1992) S. 95.
- N. Larsson, P. Steiner, J.C. Eriksson, R. Maripuu und B.Lindberg.
Journal of Colloid and Interface Science, **90** (1982) S. 127.
- W.M. Lau, L.J. Huang, I. Bello und Y.M. Yiu.
Journal of Applied Physics, **75**, 7 (1993) S. 3385.
- J. Leciejewicz.
Acta Crystallographica, **14** (1961) S. 200.
- P. Lenard.
Annalen der Physik, **2** (1899) S. 359.
- B. Lesiak, A. Jablonski, Z. Prussak und P. Mrozek.
Surface Science, **223** (1989) S. 213.
- T.Y. Leung, W.F. Man, P.K. Lim, W.C. Chan, F. Gaspari und S. Zukotynski.
Journal of Non-Crystalline Solids, **254** (1999) S. 156.
- G.N. Lewis.
Nature, **18** (1926) S. 874.
- J. Lindhard, V. Nielsen und M. Scharff.
Matematisk-Fysiske Meddelelser, **36(10)** (1968) S. 3.
- J. Lindhard, M. Scharff und H.E. Schiott.
Matematisk-Fysiske Meddelelser, **33(14)** (1963) S. 3.
- Ch. Linsmeier.
Vacuum, **6/7** (1994) S. 673.
- Ch. Linsmeier und J. Wanner.
Surface Science, **454-456** (2000) S. 305.

- S. Logothetidis, M. Gioti, P. Patsalas und C. Charitidis.
Carbon, **37** (1999) S. 765.
- S. Logothetidis, Ch.B. Lioutas und M. Gioti.
Diamond and Related Materials, **449** (1998) S. 449.
- P.O. Löwdin.
Advances in Chemistry and Physics, **2** (1959) S. 207.
- R.J. MacDonald, E.C. Taglauer und K.R. Wandelt.
Surface Science, Principles and Current Applications.
Springer-Verlag, Berlin, (1996).
- T.E. Madey.
Surface Science, **33** (1972) S. 355.
- T.E. Madey, J.T. Yates, D.A. King und C.J. Uhlander.
The Journal of Chemical Physics, **52**, 10 (1970) S. 5215.
- H. Maier, S. Kötterl, K. Krieger, R. Neu, M. Balden und ASDEX Upgrade-Team.
Journal of Nuclear Materials, **258-263** (1998) S. 921.
- A. Mansour und P. Oelhafen.
Applied Physics A, **58** (1994) S. 437.
- T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian und L. Kacprzak.
Binary Alloy Phase Diagrams.
Version 1.0. Materials Park, Ohio, 2. Aufl., (1996).
- M. Mayer, M. Balden und R. Behrisch.
Journal of Nuclear Materials, **252** (1998) S. 55.
- M. Mayer, R. Behrisch, H. Plank, J. Roth, G. Dollinger und C.M. Frey.
Journal of Nuclear Materials, **230** (1996) S. 67.
- L. McCarty, R. Donelson und R. Hehemann.
Metallurgical and Materials Transactions A, **18** (1987) S. 969.
- D.G. McCulloch, D.R. McKenzie, S. Praver, A.R. Merchant und E.G. Gerstner.
Diamond and Related Materials, **6** (1997) S. 1622.
- C.J. McHargue und J.M. Williams.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **80/81** (1993) S. 889.

- G. Meyer, E. Reinhart, D. Borgmann und G. Wedler.
Surface Science, **320** (1994) S. 110.
- S. Miller.
Untersuchung der chemischen Wechselwirkung von Titan und Kohlenstoff mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.
Dissertation, Universität Bayreuth, (1997).
- S. Miller, G. Berning, H. Plank und J. Roth.
Journal of Vacuum Science and Technology A, **15** (1997a) S. 2029.
- S. Miller, R. Fischer, H. Plank, J. Roth und V. Dose.
Journal of Applied Physics, **82** (1997b) S. 3314.
- G. Moliere.
Zeitschrift für Naturforschung, **2a** (1947) S. 133.
- W. Möller und W. Eckstein.
Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B, **2** (1984) S. 814.
- W. Möller, W. Eckstein und J.P. Biersack.
Computer Physics Communications, **51** (1988) S. 355.
- W. Möller und J. Roth.
In: Physics of Plasma-Wall Interaction in Controlled Thermonuclear Fusion Research.
Plenum Publishing Corporation, New York, (1986).
- O.R. Monteiro, M.-P. Deplacke-Ogletree, R. Yu Lo, R. Winand und I. Brown.
Surface and Coatings Technology, **94-95** (1997) S. 220.
- C.E. Mortimer.
Chemie.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Aufl., (1987).
- J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastain und R.C. King.
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.
Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota, (1995).
- U. Müller.
Anorganische Strukturchemie.
Teubner Verlag, Stuttgart, (1992).
- MultiPak.
Ver. 2.2, Physical Electronics, (1996).

- A.I. Nakanechnikov, L.V. Pavlinov und V.N. Bykov.
Fizika Metallov i Metallovedenija, **22** (1966) S. 234.
- M. Nastasi, J.W. Mayer und J.K. Hirvonen.
Ion Solid Interactions, Fundamentals and Applications.
Cambridge Solid State Science Series. Cambridge, (1996).
- M. Neubauer.
Hyperfein-Untersuchungen an ionenbestrahlten Ag/Fe und In/Fe Schichten.
Cuvillier Verlag, Göttingen, (1997).
- M. Ohring und J.J. Yeh.
Persönliche Mitteilung.
Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey, (2000).
- T. Oku und K. Saganuma.
Microelectronic Engineering, **51-52** (2000) S. 51.
- R. Al-Jishi P. Lespade und M.S. Dresselhaus.
Carbon, **2** (1982) S. 427.
- M. Pancielejko, W. Precht und A. Czyzniewski.
Vacuum, **53** (1999) S. 57.
- R. Parker.
Nuclear Fusion, **473** (2000) S. 1.
- R. Parker, G. Janeschitz, H. Pacher, D. Post, S. Chiochio, F. Federici und P. Ladd.
Journal of Nuclear Materials, **241-243** (1997) S. 1.
- PC-ACCESS ESCA.
Ver. 6.0, Rev. B, Physical Electronics, (1999).
- C.H.F. Peden und N.D. Shin.
Surface Science, **312** (1994) S. 151.
- J. Philibert.
Applied Surface Science, **53** (1991) S. 74.
- V. Philipps, K. Flaskamp und E. Vietzke.
Journal of Nuclear Materials, **112** (1982) S. 781.
- K. Pinkau und U. Schumacher.
Physik in unserer Zeit, **5** (1982) S. 138.

- J.J. Pireaux, M. Chtaib, J.P. Delrue, P.A. Thiry, M. Liehr und R. Caudano.
Surface Science, **141** (1984) S. 211.
- M. Planck.
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, **2** (1900) S. 202.
- H. Plank, R. Schwörer und J. Roth.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **311** (1996) S. 63.
- M. Pohl und A. Otto.
Surface Science, **406** (1998) S. 125.
- D. Post und R. Behrisch.
Physics of Plasma-Wall Interaction in Controlled Thermonuclear Fusion Research.
Plenum Publishing Corporation, New York, (1986).
- B. Racine, M. Benlahsen, K. Zellama, M. Zarrabian, J.P. Villain und G. Turban.
Diamond and Related Materials, **8** (1998) S. 567.
- L. Ramquist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman und C. Nordling.
Journal of Physics and Chemistry of Solids, **30** (1969) S. 1835.
- K.J. Rawlings, S.D. Foulis und B.J. Hopkins.
Surface Science, **109** (1981) S. 513.
- E. Rebhan.
Heißer als das Sonnenfeuer.
Piper, München, (1992).
- P. Reinke, G. Francz und P. Oelhafen.
Thin Solid Films, **290-291** (1996a) S. 148.
- P. Reinke, G. Francz, P. Oelhafen und J. Ullman.
Physical Review B, **54**, 10 (1996b) S. 7067.
- P. Reinke und P. Oelhafen.
Journal of Applied Physics, **81**, 5 (1997) S. 2396.
- P. Reinke und P. Oelhafen.
Diamond and Related Materials, **7** (1998) S. 177.
- P. Reinke und P. Oelhafen.
Diamond and Related Materials, **8** (1999) S. 155.

- D.M. Riffe und G.K. Wertheim.
Surface Science, **399** (1998) S. 248.
- J. Robertson.
Advances in Physics, **35/36**, 4 (1986) S. 317.
- J. Robertson.
Diamond and Related Materials, **1**, 4 (1992) S. 397.
- H. Robinson und W.F. Rawlinson.
Philosophical Magazine, **28** (1914) S. 277.
- H.R. Robinson und C.L. Young.
Philosophical Magazine, **10** (1930) S. 71.
- V. Rohde, R. Neu, R. Dux, T. Härtel, H. Maier, J. Luthin, H.G. Esser, V. Philipps und ASDEX Upgrade-Team.
ECA, **23J**, 4 (1999) S. 1513.
- J. Roth.
Journal of Nuclear Materials, **176 & 177** (1990) S. 132.
- J. Roth.
Journal of Nuclear Materials, **266-269** (1999) S. 51.
- J. Roth, J. Bohdansky, N. Poschenrieder und H.K. Sinha.
Journal of Nuclear Materials, **63** (1976) S. 222.
- J. Roth, J. Bohdansky und K.L. Wilson.
Journal of Nuclear Materials, **111 & 112** (1982) S. 775.
- J. Roth, H. Graupner, S.P. Withrow, D. Zehner und R.A. Zuhr.
Journal of Applied Physics, **79**, 10 (1996) S. 7695.
- E. Rutherford, H. Robertson und W.F. Rawlinson.
Philosophical Magazine, **18** (1914) S. 281.
- U. Samm, M.Z. Tokar und B. Unterberg.
Journal of Nuclear Materials, **241-243** (1997) S. 827.
- R. Satori, G. Saibene, D. Goodall, E. Usselmann, P. Coad und D. Holland.
Journal of Nuclear Materials, **167 & 168** (1990) S. 624.

- G. Schatz und A. Weidinger.
Nukleare Festkörperphysik.
Teubner Verlag, Stuttgart, (1992).
- S. Schelz, T. Richmond, P. Kania, P. Oelhafen und H.J. Güntherrodt.
Surface Science, **359** (1996) S. 227.
- K. Schmid.
Persönliche Mitteilung.
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, (2000).
- K. Schmid, J. Roth und W. Eckstein.
Journal of Nuclear Materials, (2001).
Im Druck.
- R. Schneider, D. Reiter, H.P. Zehrfeld, B. Braams, M. Baelmans, J. Geiger, H. Kasteewicz, J. Neuhauser und R. Wunderlich.
Journal of Nuclear Materials, **196-198** (1992) S. 810.
- U. Schumacher.
Fusionsforschung. Eine Einführung.
Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Stuttgart, (1993).
- R. Schwetzke und H. Kreye.
Journal of Thermal Spray Technology, **8**, 3 (1999) S. 433.
- J.H. Scofield.
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **8** (1976) S. 129.
- M.P. Seah.
Surface and Interface Analysis, **14** (1989) S. 488.
- M.P. Seah und W.A. Dench.
Surface Science, **1** (1979) S. 2.
- K.D. Sevier.
Low Energy Electron Spectroscopy.
Wiley-Interscience, New York, (1972).
- J.H. Sharp, G.W. Brindley und B.N. Narahari Achar.
Journal of The American Ceramic Society, **49**, 7 (1966) S. 379.
- V.Y. Shchelkonogov, L.N. Aleksandrov, V.A. Piterimov und V.S. Mordiyuk.
Journal of Less Common Metals, **26** (1972) S. 33.

- K. Shenai, R.S. Scott und B.J. Baliga.
Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials II.
Springer Verlag, Berlin, (1989).
- Y. Shimomura, R. Aymar, V. Chuyanov, M. Huguet und R. Parker.
Nuclear Fusion, **39**, 9 (1999) S. 1295.
- D.A. Shirley.
Physical Review B, **5** (1972) S. 4709.
- K. Siegbahn.
Reviews of Modern Physics, **54** (1982) S. 709.
- K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg.
ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy.
Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, (1967).
- K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne und Y. Baer.
ESCA Applied to free Molecules.
North Holland, Amsterdam, (1969).
- R. Siegele, S.P. Withrow, J. Roth und B.M.U. Scherzer.
Journal of Nuclear Materials, **176 & 177** (1990) S. 1010.
- P. Sigmund.
Physical Review, **184** (1969) S. 383.
- P. Sigmund und A. Gras-Marti.
Nuclear Instruments and Methods, **168** (1980) S. 389.
- P. Sigmund und A. Gras-Marti.
Nuclear Instruments and Methods, **182/183** (1981) S. 25.
- J.N. Smith und C.H. Meyer.
Journal of Nuclear Materials, **76/77** (1987) S. 193.
- Spectral Data Processor.
Ver 2.1, XPS International, Inc., (1997).
- P. Srivasta, T.V. Rao, V.D. Vankar und K.L. Chopra.
Journal of Vacuum Science and Technology, **A 2** (1984) S. 1261.

- R.G. Steinhardt und E.J. Serfass.
Analytical Chemistry, **23** (1951) S. 1585.
- A. Tabasso, H. Maier, K. Krieger, J. Roth und ASDEX Upgrade Team.
Nuclear Fusion, **40**, 8 (1992) S. 1441.
- T. Tachibana, B.E. Williams und J.T. Glass.
Physical Review B, **45**, 20 (1992) S. 11975.
- S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn.
Surface and Interface Analysis, **11** (1988) S. 577.
- S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn.
Surface and Interface Analysis, **17** (1991) S. 911.
- J.J. Thomson.
Philosophical Magazine, **44** (1897) S. 293.
- J. Ullmann.
Nuclear Instruments Methods in Physics Research B, **127/128** (1997) S. 910.
- T. Ungar, A. Borbely, G.R. Goren-Muginstein, S. Berger und A.R. Rosen.
Nano Structured Materials, **11**, 1 (1999) S. 103.
- F.J.J. van Loo und G.F. Bastin.
Metallurgical Transactions A, **20A** (1989) S. 403.
- N. Vaskevich, V. Senchikin und V. Tretyakov.
Poroshkovaja Metallurgiya, **6** (1985) S. 69.
- D.S. Venables und M.E. Brown.
Thermochimica Acta, **282/283** (1996a) S. 251.
- D.S. Venables und M.E. Brown.
Thermochimica Acta, **282/283** (1996b) S. 265.
- D.S. Venables und M.E. Brown.
Thermochimica Acta, **291** (1997) S. 131.
- C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond und L.H. Gale.
Surface and Interface Analysis, **3** (1981) S. 211.
- W. Wang, V.Kh. Alimov, B.M.U. Scherzer und J. Roth.
Journal of Nuclear Materials, **241-243** (1997a) S. 1087.

- W. Wang, J. Roth, W. Eckstein, R. Schwoerer, H. Plank und M. Du.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **129** (1997b) S. 210.
- R.E. Watson und M.L. Perlman.
Structure and Bonding, **24** (1975) S. 83.
- W.J. Weber, N. Yu, L.M. Wang und N.J. Hess.
Journal of Nuclear Materials, **244** (1996) S. 258.
- J. Winter, H.G. Esser, G.L. Jackson, L. Könen, A. Messiaen, J. Ongena, V. Philipps,
A. Pospieszczyk, U. Samm, B. Schweer, B. Unterberg und the TEXTOR Team.
Physical Review Letters, **71** (1993) S. 1549.
- R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone und M. Saidoh.
Journal of Nuclear Materials, **95** (1980) S. 278.
- J.J. Yeh, R.L. Pfeffer, M.W. Cole, M. Ohring und J.E. Yehoda.
Diamond and Related Materials, **5** (1996) S. 1195.
- G. Zambrano, P. Prieto, F. Perez, C. Rincon, H. Galindo, L. Cota-Araiza, J. Esteve und
E. Martinez.
Surface and Coatings Technology, **108-109** (1998) S. 323.
- A. Zeinert, B. Racine, K. Zellama, M. Zarrabian, G. Turban und A. Sadki.
Diamond and Related Materials, **7** (1998) S. 486.
- J.F. Ziegeler, J.B. Biersack und U. Littmark.
The Stopping and Ranges of Ions in Solids.
Pergamon Press, New York, (1985).

Veröffentlichungen

V. Rhode, R. Neu, R. Dux, T. Härtel, H. Maier, J. Luthin, H.G. Eser, V. Philipps and the ASDEX Upgrade Team

Comparison of boronization and siliconization in ASDEX Upgrade

Europhysics Conference Abstracts, **23J** (1999) S. 1513-1516, Proceedings of the 26th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, Maastricht, Juni 1999

J. Luthin, Ch. Linsmeier

Carbon films and carbide formation on tungsten

Surface Science, **454-456** (2000) S. 78-82, Proceedings of the 18th European Conference on Surface Science, Wien, September 1999,

J. Luthin, Ch. Linsmeier

Influence of oxygen on the carbide formation on tungsten

Journal of Nuclear Materials, **290-293** (2001) S. 121-125, Proceedings of the 14th International Conference on Plasma Surface Interactions, Rosenheim, Mai 2000

Ch. Linsmeier, J. Luthin, P. Goldstraß

Mixed material formation and erosion

Journal of Nuclear Materials, **290-293** (2001) S. 25-32, Proceedings of the 14th International Conference on Plasma Surface Interactions, Rosenheim, Mai 2000

R.A. Zuhr, J. Roth, W. Eckstein, U. von Toussaint, J. Luthin

Implantation, erosion and retention of tungsten in carbon

Journal of Nuclear Materials, **290-293** (2001) S. 162-165, Proceedings of the 14th International Conference on Plasma Surface Interactions, Rosenheim, Mai 2000

J. Luthin, Ch. Linsmeier,

Characterization of electron beam evaporated carbon films and compound formation on titanium and silicon

Physica Scripta (zur Publikation angenommen), Proceedings of the 9th International Workshop on Carbon Materials, Hohenkammer, September 2000

H. Maier, J. Luthin, M. Balden, M. Rehm, F. Koch, H. Bolt

Properties of tungsten coatings deposited onto fine grain graphite by different methods

Surface and Coatings Technology (zur Publikation angenommen), Proceedings of the 7th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch Partenkirchen, September 2000

J. Luthin, H. Plank, J. Roth, Ch. Linsmeier,

Ion beam induced carbide formation at the titanium-carbon interface

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (zur Publikation angenommen), Proceedings of the 13th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, Bariloche, November 2000

Vorträge / Posterpräsentationen

Titel: Carbidbildung beim Heizen dünner Kohlenstoffschichten auf Wolfram
Veranstaltung: Ringbergseminar der Abteilung Oberflächenphysik des IPP
Ort: Schloß Ringberg
Datum: Juli 1999

Titel: Carbon Films and Carbide Formation on Tungsten (Posterpräsentation)
Veranstaltung: 18th European Conference on Surface Science
Ort: Technische Universität Wien
Datum: September 1999

Titel: Einfluß von Sauerstoff auf die Carbidbildung von Wolfram
Veranstaltung: Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Ort: Universität Regensburg
Datum: März 2000

Titel: Ionenstrahlinduzierte Carbidisierung an der Grenzfläche von Titan
und Kohlenstoff (Posterpräsentation)
Veranstaltung: Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Ort: Universität Regensburg
Datum: März 2000

Titel: Influence of oxygen on the carbide formation on tungsten
(Posterpräsentation)
Veranstaltung: 14th International Conference on Plasma Surface Interactions
Ort: Kongreßzentrum Rosenheim
Datum: Mai 2000

Titel: Characterization of electron beam evaporated carbon films and compound
formation on titanium and silicon (Posterpräsentation)
Veranstaltung: 9th International Workshop on Carbon Materials
Ort: Schloß Hohenkammer
Datum: September 2000

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. Volker Dose für die Möglichkeit, eine Doktorarbeit im Bereich Oberflächenphysik des IPP-Garching anfertigen zu können. Hervorheben möchte ich Prof. Doses zahlreiche wertvolle Denkanstöße und Ratschläge im Rahmen von wissenschaftlichen Vorträgen und Diskussionen.

Herrn Dr. Christian Linsmeier gilt mein besonderer Dank für die hervorragende Betreuung, die verlässliche Unterstützung in schwierigen Fragen, die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die eingeräumten Freiheiten, die mir ein selbständiges Arbeiten ermöglichten.

Herrn Dr. Joachim Roth danke ich für das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit und die zahlreichen Hinweise, Anregungen und Diskussionsbeiträge. Besonders hilfreich war Dr. Roths umfassende Kompetenz in allen Fragen der Plasma-Wand-Wechselwirkung.

Mein größter Dank gilt Frau Nicole Reinecke. Nur durch ihre liebevolle Zuneigung während unseres gesamten gemeinsamen Studiums und ihre aufopfernde Erklärungs- und Hilfsbereitschaft, trotz andauernder Verständnislosigkeit meinerseits, konnte ich es bis zur Anfertigung dieser Doktorarbeit bringen.

Herrn Andreas Kohl sei gedankt für die ungezählten „halbwissenschaftlichen“ und humorvollen Erörterungen an der Grenzfläche zwischen Physik und Chemie. Insbesondere danke ich ihm für die Hilfe bei der Präparation der exzellenten Wolframoxidschichten.

Ich danke Herrn Dr. Peter Goldstraß für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie sowie die vielen konstruktiven Gespräche und Anregungen zur Untersuchung der Kohlenstoff-Mischsysteme.

Herrn Klaus Schmid danke ich für die gemeinsamen Anstrengungen zur Erfor-

schung der Diffusion des Kohlenstoffs und die unermüdliche Erklärungsbereitschaft bei allen Fragen der Ionen-Festkörperwechselwirkung. Herr Schmid hat die Rechnungen zur Modellierung der Ionenzerstäubung für diese Arbeit durchgeführt.

Weiterhin danke ich Herrn Konrad Klages für die zahlreichen Anregungen und Hinweise bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Frau Sabine Bassen und dem Team der Techniker schulde ich Dank für die Bewältigung von apparativen Problemen, die Anfertigung diverser Bauteile und die verlässliche Hilfe, auch wenn es mal sofort sein mußte.

Ich danke Herrn Dr. Taglauer für die Unterstützung bei allen administrativen Angelegenheiten sowie für seine wertvollen Hinweise und Erklärungen im Rahmen des Oberflächenseminars.

Herrn Dr. Martin Balden danke ich für die Einführung in das Arbeitsgebiet und seine Betreuung am Anfang meiner Arbeit.

Ich danke allen anderen Kollegen für die gute Zusammenarbeit und die vielen großen und kleinen Hilfen, die zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden für ihr Vertrauen, ihre Unterstützung und die ungezählten aufmunternden Worte danken.