IPP-Report

Max-Planck-Institut
für Plasmaphysik

Heinz Peter Goldstraß

Carbidbildung auf Beryllium

The formation of carbide on beryllium

IPP 9/126
Juli 2000

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

Carbidbildung auf Beryllium

The formation of carbide on beryllium

Heinz Peter Goldstraß

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.

IPP 9/126 Heinz Peter Goldstraß Carbidbildung auf Beryllium*

Mai 2000

Zusammenfassung

Zur Herstellung und Untersuchung von Mischmaterialien wurde die neue Ultrahochvakuum-Anlage ARTOSS aufgebaut. Bei einem Basisdruck kleiner als 10^{-8} Pa ermöglicht sie die Präparation von Proben durch Aufdampfen, durch Ionenbeschuß (Energien von 50 eV bis 20 keV) und durch die Einstellung der Probentemperatur (<200 K bis >1000 K). Für die in situ Analyse stehen Rutherford Rückstreu-Spektroskopie (RBS), ein optisches Mikroskop, sowie Röntgen- (XPS) und Ultraviolett- (UPS) Photoelektronen-Spektroskopie zur Verfügung.
Aufdampfen von Kohlenstoff auf ein gereinigtes Berylliumsubstrat (Restsauerstoff $<10^{14}$ cm^{-2}) bei Raumtemperatur führt zu der Bildung einer Be_2C-Interfaceschicht (maximal $6 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} Be_2C) auf der elementarer Kohlenstoff aufwächst. Bei der Temperaturbehandlung dieser Schichten erfolgt die erste weitere Carbidbildung bei einer Temperatur von 470 K. Für die hier aufgebrachten Kohlenstoffmengen hat bei 670 bzw. 770 K der gesamte Kohlenstoff reagiert und eine homogene, stöchiometrische Carbidschicht liegt auf dem Substrat vor. Die C 1s- und Be 1s-Bindungsenergien in Be_2C wurden zu 282.55 ± 0.05 eV und 112.80 bis 112.85 eV bestimmt.
Beschuß des gereinigten Beryllium-Substrats mit C^+-Ionen (3 und 5 keV) resultiert in der Bildung von Be_2C für niedrige Fluenzen. Da die Selbstzerstäubung von Kohlenstoff (senkrechter Einfall) kleiner eins ist, überschreitet für hohe Fluenzen der Kohlenstoffanteil den stöchiometrischen Wert und der Anteil an elementarem Kohlenstoff nimmt zu, bis eine reine Kohlenstoffschicht das Substrat bedeckt. Dadurch kommt die Erosion von Beryllium vollständig zum Erliegen.
Beschuß des gereinigten Beryllium-Substrats mit CO^+-Ionen (3, 5 und 12 keV) führt zu der Ausbildung eines Depositions-/Erosionsgleichgewichts, für das die deponierten Kohlenstoff- und Sauerstoffmengen konstant sind. In einer dünnen (ca. Reichweite der Ionen) ternären Mischschicht auf dem Substrat ist das Beryllium vollständig in BeO gebunden. Kohlenstoff liegt sowohl elementar als auch in C-O-Verbindungen vor. Im Gegensatz zum C^+-Beschuß kann das Erosionsverhalten hier nicht allein durch physikalische Zerstäubung erklärt werden. Für Kohlenstoff und Sauerstoff wird ein chemischer Erosionsbeitrag durch die Desorption von CO vorgeschlagen. Beryllium wird physikalisch zerstäubt (3 keV: Ausbeute 0.33 Be pro CO^+) und seine Erosion dauert an.

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

IPP 9/126

Heinz Peter Goldstraß

The formation of carbide on beryllium*

May 2000

Abstract

For the preparation and investigation of mixed materials the new ultra high vacuum experiment ARTOSS has been built. Inside this experiment samples can be prepared by evaporation, ion bombardment (50 eV to 20 keV) and temperature treatment (<200 K to >1000 K) at a base pressure below 10^{-8} Pa. Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), an optical microscope and both X-ray (XPS) and ultraviolet (UPS) photoelectron spectroscopy are available for in situ analysis.
Vapour deposition of carbon on a cleaned beryllium substrate ($<10^{14}$ cm^{-2} remaining oxygen) at room temperature resulted in the formation of a Be_2C interface layer (max. $6 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} Be_2C) on top of which elementary carbon is deposited. During temperature treatment a first additional carbide formation takes place at 470 K. Depending on the deposited amount the complete carbon has reacted at 670K and 770K respectively, and a homogeneous, stoichiometric Be_2C layer is formed on top of the substrate. The C 1s- and Be 1s core level binding energies in Be_2C have been determined as 282.55 ± 0.05 eV and 112.80 to 112.85 eV respectively.
Implantation of C^+-ions (3 and 5 keV) into the cleaned beryllium substrate results in the formation of Be_2C at low fluences. The carbon percentage exceeds the stoichiometric value for high fluences because the self-sputtering yield of carbon is below unity. Thus the percentage of elementary carbon grows until a pure carbon layer covers the sample. As a consequence the erosion of beryllium stops.
Implantation of CO^+-ions (3, 5, and 12 keV) into the cleaned beryllium substrate leads to a deposition/erosion equilibrium for carbon and oxygen. Within a thin (about range of the ions) ternary mixture layer beryllium is completely bound in BeO. Carbon is present elementary and in C-O compounds. In contrary to C^+-bombardment the erosion of the sample cannot be explained by physical sputtering only. For carbon and oxygen a chemical contribution to the erosion by desorption of CO is proposed. Beryllium is constantly eroded by physical sputtering (3 keV: yield 0.33 per CO^+).

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

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Apparaturen **5**
2.1 ARTOSS 5
2.1.1 MeV-Ionenstrahldiagnostik 6
2.1.2 Niederenergie-Ionenoptik 7
2.1.3 Energieanalysator 10
2.1.4 Röntgenquelle 11
2.1.5 UV-Quelle 11
2.1.6 Ionenquelle 2 12
2.1.7 Verdampfer 12
2.1.8 Mikroskop 13
2.1.9 Manipulator 13
2.1.10 Probenhalter, Probentransfer und Schleuse 13
2.2 BOMBARDON 14
2.3 XPS-Anlage 15
2.4 Hochstromionenquelle 15
2.5 RKS 15

3 Grundlagen und Theorie **16**
3.1 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) 16
3.1.1 Mengenbestimmung mit der Oberflächennäherung 17
3.1.2 Detektorraumwinkel 18
3.1.3 Tiefenprofile 19
3.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 19
3.2.1 Mengenbestimmung 21
3.2.2 Anpassen der Spektren (MultiPak) 22
3.3 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) 24
3.4 TRIDYN und TRIM.SP 25

4 Aufdampfen von Kohlenstoff **27**
4.1 Probenpräparation 27
4.1.1 ARTOSS 27
4.1.2 XPS-Anlage 30
4.2 Bestimmung von Kohlenstoffmengen: RBS und XPS im Vergleich 30
4.3 Zusammensetzung und Struktur der Schichten nach dem Aufdampfen . . . 33
4.4 Carbidbildung durch Heizen 36
4.4.1 Nachweis der Carbidbildung 36
4.4.2 Quantitative Behandlung der Carbidbildung 45

4.5 C 1s- und Be 1s-Bindungsenergien in Diberylliumcarbid 47

5 Beschuß mit C^+-Ionen **50**
5.1 Probenpräparation 50
5.1.1 BOMBARDON 50
5.1.2 ARTOSS 51
5.2 Deponierte Kohlenstoffmengen 53
5.3 Chemische Zusammensetzung 56
5.4 Modellvorstellung 60
5.5 Temperaturabhängige Carbidbildung 62

6 Beschuß mit CO^+-Ionen **66**
6.1 Probenpräparation 66
6.1.1 BOMBARDON 66
6.1.2 ARTOSS 66
6.1.3 Hochstromionenquelle 68
6.2 Deponierte Mengen 69
6.3 Chemische Zusammensetzung 72
6.4 Modellvorstellung 76

7 Zusammenfassung **82**

Abbildungsverzeichnis

1 Prinzip-Zeichnung der ARTOSS-Apparatur 5
2 ARTOSS: Horizontaler Schnitt in Strahlrohr-Höhe 7
3 Niederenergie-Ionenoptik 8
4 SIMION-Simulation für 2 keV H^+ 9
5 Schema des elastischen Stoßes 16
6 Prinzip der Photoemission 20
7 Anpassungen zweier Be 1s-Spektren 22
8 Anpassungen zweier C 1s-Spektren 23
9 RBS- und XPS-Survey-Spektren vor und nach Aufdampfen 27
10 Vergleich der mit XPS und RBS errechneten Kohlenstoffmengen 32
11 Verschiedene Anteile im C 1s-Signal nach Aufdampfen 34
12 XPS-Spektren nach den Heizschritten 37
13 Anteile des C 1s-Signals nach den Heizschritten 38
14 Carbidanteile in Abhängigkeit von Temperatur und Kohlenstoffmenge . . 39
15 UPS-Spektren nach den Heizschritten 40
16 Atomare Zusammensetzung nach den Heizschritten 42
17 Kohlenstoffmengen nach den Heizschritten 43
18 REM-Aufnahmen einer durch Blistering veränderten Probenoberfläche . . 44
19 Carbidisierte Kohlenstoffmengen in Abhängigkeit von Temperatur und deponierter Menge 46
20 Be_2C-Bindungsenergien für verschiedene Kohlenstoffmengen 48
21 C^+-Implantationsfleck 52
22 Deponierte Kohlenstoffmengen nach C^+-Beschuß 53
23 RBS-Spektren nach C^+-Beschuß 54
24 RBS-Tiefenprofil nach $111.7 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} C^+-Beschuß 55
25 Oberflächenzusammensetzung während C^+-Implantation 56
26 Bindungsenergiebereich des C 1s-Signals bei C^+-Implantation 57
27 Anteile des C 1s-Signals bei C^+-Implantation 58
28 UPS-Spektren nach den C^+-Implantationsschritten 59
29 TRIDYN-Tiefenprofile 60
30 Modellvorstellung C^+-Beschuß 61
31 Oberflächenzusammensetzung der mit C^+ beschossenen Probe nach den Heizschritten 62
32 RBS-Tiefenprofil für C^+-Implantation und Heizen auf 673 K 63
33 UPS-Spektren der Heizschritte nach C^+-Implantation 64
34 CO^+-Implantationsfleck 67
35 Deponierte Mengen nach CO^+-Beschuß 69
36 Oberflächenzusammensetzung während CO^+-Implantation 70

37 Gewichtsänderung bei CO^+-Beschuß 71
38 C 1s- und Be 1s-Signale bei CO^+-Implantation 72
39 Anteile der C 1s- und Be 1s-Signale bei CO^+-Implantation 73
40 O 1s-Signal und Peakposition bei CO^+-Implantation 74
41 UPS-Spektren nach den CO^+-Implantationsschritten 75
42 TRIM.SP-Implantationsprofile für 5 keV CO^+ in Beryllium 79

Tabellenverzeichnis

1 Literaturdaten zur Carbidisierung von Kohlenstoffschichten auf Beryllium 3
2 Meßreihenübersicht Aufdampfen ARTOSS 29
3 Meßreihenübersicht Aufdampfen XPS-Anlage 30
4 Meßreihenübersicht C^+-Beschuß BOMBARDON 51
5 Meßreihenübersicht CO^+-Beschuß BOMBARDON 66
6 Erosionsausbeuten, gemessen und nach TRIDYN 77
7 Gleichgewichtskonstanten und Bildungsenthalpien einiger Reaktionen . . . 78

Earl Ferrers:
My Lords, what kind of thermometer reads a temperature of 140 million degrees without melting?

Viscount Davidson:
My Lords, I should think a rather large one.

Kurzer Auszug aus der Debatte über das JET Nuclear Fusion Project im House of Lords, 19.03.1987

1 Einleitung

Im Rahmen der Fusionsforschung nimmt die Frage nach geeigneten Materialien für die sogenannte erste Wand, den Teil des Plasmagefäßes also, der in direkter Wechselwirkung mit dem Plasma steht, einen bedeutenden Platz ein.
In den letzten Jahren hat sich zunehmend abgezeichnet, daß diese „plasma-facing components (PFCs)“ nicht aus einem einzigen Element bestehen werden, da unterschiedliche Einsatzorte unterschiedliche Anforderungen stellen. So ist für einen Teil des Divertors, aufgrund der dortigen hohen Teilchenflüsse, Wolfram im Gespräch, da es eine niedrige Zerstäubungsausbeute (*Eckstein et al. (1998)*) und hohe Wärmebelastbarkeit (Schmelztemperatur 3695 K) besitzt. Für andere Bereiche sind Beryllium (Hauptteil der ersten Wand) und Kohlenstoff (Teil des Divertors) in der Diskussion (*ITER (1996)*). Als Nieder-Z-Elemente haben beide den Vorteil, daß ihre erlaubte maximale Konzentration im Plasma (Energieverlust durch Strahlung aufgrund unvollständiger Ionisation, Brennstoffverunreinigung) deutlich höher liegt als für Wolfram (einige % im Vergleich zu etwa 0.01 %, siehe *Wesson (1987)*). Zwar sind Wasserstoffinventar (ca. 0.4 D pro C bzw. Be, siehe *Mayer et al. (1996)*) und physikalische Zerstäubung (für 100 eV Deuteriumbeschuß zwischen 0.01 und 0.09 pro D^+, siehe *Gauthier et al. (1990)*) der beiden Elemente relativ ähnlich, ein deutlicher Nachteil des Kohlenstoffs ist aber seine chemische Erosion durch Wasserstoff, die bei niedrigen Teilchenenergien die Erosionsausbeute dominiert ($<$ 40 eV, typische Energien in der Plasmarandschicht $<$ 20 eV, siehe *Roth und García-Rosales (1996)*). Für Beryllium ist ein vergleichbarer Effekt dagegen nicht bekannt. Demgegenüber ist die Wärmebelastbarkeit von Beryllium (Schmelztemperatur 1560 K) allerdings wesentlich niedriger als die von Kohlenstoff (Dampfdruck von Graphit bei beispielsweise 2000 K: $6 \cdot 10^{-16}$ Pa nach *Hultgren (1973)*). Ein weiterer Vorteil des Berylliums ist hingegen seine Gettereigenschaft für Sauerstoff (*Wilson et al. (1990)*), der im Plasma als Verunreinigung vorhanden ist (Wasser-/Sauerstoffbelegung der Wände, Restgas).
Eine Konsequenz aus dieser Präsenz mehrerer Elemente ist die Bildung von „Misch-

materialien" an der Oberfläche der PFCs durch Erosion und (Re-)Deponierung während des Plasmabetriebs. Die Eigenschaften dieser „Mischsysteme" bzw. der vorliegenden Verbindungen der jeweils beteiligten Elemente bestimmen daher die Eigenschaften der ersten Wand. Gerade Änderungen bezüglich Erosion und (Re-)Deponierung sind wichtig in Bezug auf den Verunreinigungsgrad des Plasmas. In Hinblick auf den Brennstoffhaushalt der Plasmaentladungen ist es von Bedeutung, die Wasserstoffinventare (das Pumpen) der Wand und die temperaturabhängige Desorption von Wasserstoff zu kennen. Da in einem späteren Fusionskraftwerk das radioaktive Tritium Verwendung finden wird, ist das Tritiuminventar der Wand zusätzlich aus radiologischen Gründen (Entsorgung/Austauschintervall der Wand) von Interesse.
Um solche Mischsysteme möglichst definiert herzustellen und ihre grundlegenden Eigenschaften zu studieren, ist ein experimenteller Aufbau notwendig, der eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt. So sollen die Einflüsse von Verunreinigungen minimiert werden. Daher müssen sämtliche Abschnitte eines Experiments, wie Präparation, experimentelle Behandlung (z.B. Heizen) und Analyse durchgehend im Ultrahochvakuum erfolgen. Für die Herstellung der Mischmaterialien sind Methoden zu verwenden, die gut definiert sind, also bei einer geringen Zahl wählbarer Parameter gut reproduzierbare Ergebnisse liefern (z.B. Aufdampfen und monoenergetische Implantation). Eine Analyse der Proben soll in-situ sowohl in Hinblick auf ihre quantitative (Rutherford Backscattering) als auch auf ihre chemische Zusammensetzung (Bindungsverhältnisse durch Photoelektronen-Spektroskopie) möglich sein. Der Aufbau einer solchen Anlage fand im Rahmen dieser Arbeit statt und wird in Kapitel 2 beschrieben.
Der Einsatz von Beryllium in JET (Joint European Torus, siehe *Thomas (1990)*) führte zu einem deutlichen Anstieg der Dichte und Temperatur der Deuteriumionen und der Energie-Einschlußzeit (*Rebut et al. (1985)*, *Bertolini (1995)*), allerdings auch zu einem erhöhten Brennstoffbedarf und erhöhter Gasemission nach den Plasmaschüssen (*Satori et al. (1990)*). In den Design-Studien für das geplante ITER-Experiment (International Thermonuclear Experimental Reaktor) sind Berylliumbeschichtungen eines großen Teils der ersten Wand vorgesehen (*ITER (1996)*). Aus diesen Gründen ist Beryllium als Wandmaterial in den Vordergrund des Interesses getreten (siehe *Wilson et al. (1990)*, *Roth et al. (1997a)* und *Anderl et al. (1999)*). Da nach wie vor Kohlenstoff in ITER eingesetzt werden wird (*ITER (1996)*), ist die Bildung von Kohlenstoff/Beryllium-Mischsystemen zu erwarten, wie sie auch bereits an anderen Experimenten beobachtet wurde (*Wampler et al. (1996)*, *Hirooka et al. (1996)* und *Won et al. (1997)*). Da deren grundlegende Eigenschaften aber nicht ausreichend bekannt sind, ist das Thema dieser Doktorarbeit die Untersuchung der Carbidbildung auf Beryllium in solchen Mischsystemen.
In Kapitel 4 wird die Carbidbildung nach Aufdampfen von Kohlenstoff auf ein Berylliumsubstrat untersucht. Zusätzlich werden die bei Raumtemperatur aufgebrachten Schichten einer Temperaturbehandlung unterzogen. Die Bildung von Be_2C bei erhöhten Temperaturen ist aus der Literatur für solche Schichten bereits bekannt. Allerdings finden

sich unterschiedliche Temperaturen für das Einsetzen der Carbidbildung und sehr unterschiedliche, hohe Verunreinigungsgrade der Proben, wie in Tabelle 1 dargestellt ist. Entsprechende Daten für das wenig bzw. nicht kontaminierte System stehen dagegen nicht zur Verfügung.

T [K]	Herstellungsart	Verunreinigung	Zitat
723	Aufdampfen von Fullerenen	unbekannt	*Tzeng et al. (1998)*
673	Aufdampfen durch Bogenentladung	ca. 20 % Sauerstoff	*Anderl et al. (1999)* *Anderl et al. (1997)*
723	Magnetron-Sputtern	Berylliumoxid-Interface	*Nieh et al. (1986)*
773	Aufdampfen durch Bogenentladung	ca. 35 % Sauerstoff und 20 % Zink	*Ashida und Watanabe (1997)*
763	Plasmaabscheidung a-C:D-Schichten	ca. 30 % Sauerstoff	*Roth et al. (1997b)*
773	Plasmaabscheidung a-C:H-Schichten	grundsätzlich mehr BeO als Be_2C	*Ashida und Watanabe (1997)* *Ashida et al. (1997)*

Tabelle 1: Einsatztemperaturen T der Carbidisierung dünner Kohlenstoffschichten auf Beryllium nach der Literatur. Ebenfalls angegeben sind die Herstellungsart und Verunreinigung der Schichten. *Anderl et al. (1999)* bzw. *Anderl et al. (1997)* beschreiben nicht ausdrücklich Carbidbildung, sondern Interdiffusion.

In der aufgebauten Apparatur ist erstmals in-situ eine Quantifizierung der aufgedampften Kohlenstoffmengen mit den Analysemethoden Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) möglich. Die Ergebnisse beider Methoden werden in Kapitel 4.2 miteinander verglichen. Eine detaillierte Bestimmung der mengenabhängigen C 1s-Bindungsenergie in Be_2C (auf Beryllium) findet sich in Kapitel 4.5.
Neben der Möglichkeit, Kohlenstoff mit thermischen Energien durch Aufdampfen auf die Oberfläche eines Berylliumsubstrats aufzubringen, kann durch Ionenimplantation Kohlenstoff in der Tiefe deponiert werden. Gleichzeitig wird dem System zusätzliche Energie (hier Ionen im keV-Bereich) zur Verfügung gestellt. Auf den Aufbau einer Kohlenstoffschicht auf einem Berylliumsubstrat nach Beschuß mit Kohlenstoff wurde aufgrund der beobachteten Gewichtszunahme eines Berylliumtargets und von Modellrechnungen, bereits von *Roth et al. (1989)*, *Gauthier et al. (1990)* und *Eckstein et al. (1991)* geschlossen. Eine direkte Beobachtung dieses Schichtwachstums und seiner Konsequenzen für die Berylliumerosion fand hingegen nicht statt und auch die nach Beschuß in der Probe vorliegenden Bindungsverhältnisse sind unbekannt. Ebenso ist nicht bekannt, inwieweit eine Temperaturbehandlung der Proben im Vergleich zu den aufgedampften Schichten zu abweichenden Ergebnissen führt. Auf diese Fragen wird in Kapitel 5 eingegangen.
Da auch Sauerstoff in den Plasmen enthalten ist, kann davon ausgegangen werden, daß zur selben Zeit ein Beschuß der ersten Wand mit Kohlenstoff und Sauerstoff stattfinden

wird. In welchem Maß dies, verglichen mit reinem Kohlenstoffbeschuß, zu wesentlichen Änderungen in Bezug auf die Zusammensetzung (sowohl quantitativ als auch in Hinblick auf die Bindungsverhältnisse) und die Erosionseigenschaften der Proben führt, ist bis dato nicht bekannt. Da es sich aber nicht um ein Zwei-, sondern um ein Drei-Komponenten-System handelt und gerade Sauerstoff äußerst reaktiv ist, sind Unterschiede zu erwarten. So ist für den Beschuß von Kohlenstoff mit Sauerstoff beispielsweise bekannt, daß die Erosionsausbeute, relativ unabhängig von der Ionenenergie, nahe 1 liegt (*García-Rosales (1994)*). Um solche Schichten aus diesen drei Elementen zu erzeugen und zu studieren, wurde mittels eines Kohlenmonoxidionenstrahls ein gleichzeitiger Beschuß von Beryllium mit Sauerstoff und Kohlenstoff vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Experimente werden in Kapitel 6 diskutiert.
Eine Behandlung der Grundlagen der benutzten Meßmethoden und Computerprogramme in Kapitel 3 und die Zusammenfassung in Kapitel 7 vervollständigen die vorliegende Arbeit.

Nature abhors vacuum.

Unbekannt - 13. Jahrhundert

A vacuum is a hell of a lot
better than some of the stuff
that nature replaces it with.

Tennessee Williams

2 Apparaturen

Teil dieser Doktorarbeit war Aufbau und Inbetriebnahme der UHV-Apparatur ARTOSS. Es wurden allerdings auch Messungen an weiteren Apparaturen im Bereich Oberflächenphysik des IPP durchgeführt, unter anderem an dem ARTOSS-Vorgänger BOMBARDON. Diese anderen Aufbauten werden im Folgenden nur äußerst knapp und hauptsächlich durch Verweise auf Sekundärliteratur behandelt.

2.1 ARTOSS

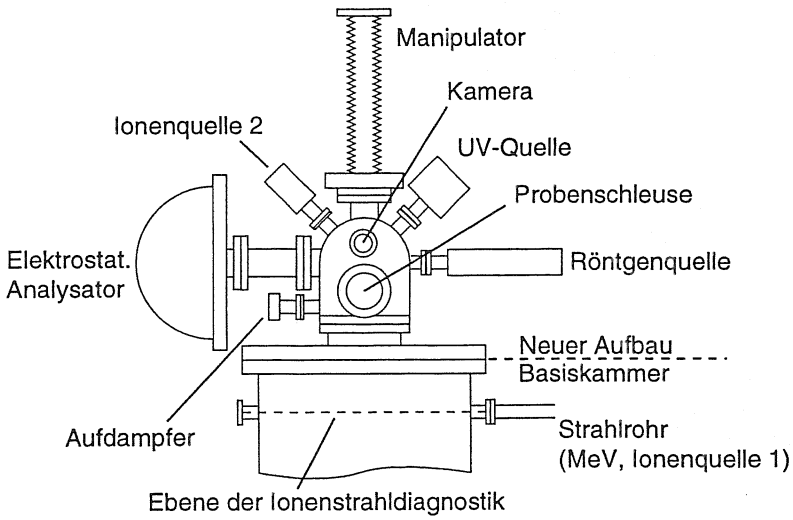

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Pumpstufe III des ARTOSS-Experiments.

Die Ultrahochvakuum-Anlage ARTOSS baut in ihrer Grundkonstruktion aus drei separaten Pumpstufen auf der zu Beginn der Doktorarbeit bereits bestehenden Apparatur BOMBARDON auf, welche in Kapitel 2.2 kurz beschrieben wird. Die Pumpstufen I

(Ionenquelle 1) und II (Niederenergie-Ablenkmagnet) blieben bei dem Neuaufbau unverändert. Von Pumpstufe III blieb lediglich die Basiskammer mit den verschiedenen Pumpen (Turbopumpe, Titanverdampfer, Ionen-Zerstäuberpumpe, LN-Kühlfalle) erhalten.
Neu hingegen ist der gesamte, in Abbildung 1 schematisch dargestellte, obere Aufbau mit Manipulator (einschließlich Probenhalter), Schleuse, UV-Quelle, Röntgenquelle, Aufdampfer, Ionenquelle 2, elektrostatischem Energieanalysator und Kamera, sowie die unter 2.1.1 und 2.1.2 beschriebene Ionenstrahldiagnostik und Niederenergie-Ionenoptik. Dadurch ermöglicht der Aufbau insgesamt in-situ Präparation (Zerstäuben, Heizen, Implantation und Aufdampfen) und Analyse (Ionenstrahlmethoden, Photoelektronen-Spektroskopien) im Ultrahochvakuum.
Um in der neuen Apparatur ein Ultrahochvakuum herstellen zu können, ist es notwendig, diese bei einer Temperatur von etwa 420 K auszuheizen. Für den Aufbau wurde hierzu ein Ausheizzelt aus mit Aluminium beschichteten Glasfasermatten angefertigt, das mit Ausnahme der UV-Quelle (max. Temperatur 373 K) den gesamten oberen Aufbau berührungsfrei umschließt. Mittels im Inneren des Zeltes frei aufgehängter sowie an die Basiskammer direkt angelegter Heizbänder kann die geforderte Temperatur erreicht werden.
Nach Ausheizen und Konditionieren sämtlicher Geräte und Filamente wurde in der ARTOSS-Hauptkammer ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Pa erreicht. Unter Zuhilfenahme des Titanverdampfers und der Kühlfalle konnte dieser Basisdruck für die Dauer der Experimente zusätzlich auf weniger als $5 \cdot 10^{-9}$ Pa abgesenkt werden.

2.1.1 MeV-Ionenstrahldiagnostik

Einen horizontalen Schnitt durch die Basiskammer der Apparatur auf der Höhe des Strahlrohrs zeigt Abbildung 2. Über dieses Rohr können in die UHV-Kammer sowohl der Ionenstrahl aus Ionenquelle 1 als auch der Analysestrahl aus dem 2.5 MV van de Graaff-Beschleuniger eingekoppelt werden.
Die Probe wird von einem inneren und ein äußeren Abschirmzylinder umschlossen, deren Längsausdehnungen groß gegenüber den Probendimensionen sind. Sie dienen der Verbesserung der Strommessung. Der äußere Zylinder liegt auf Erdpotential und schirmt von außen kommende, geladene Teilchen ab. Der innere ist bei Analyse und Implantation, in die Probenstrommessung einbezogen und gegenüber der Probe mit +120 V vorgespannt, um Sekundärelektronen abzuziehen. Diese Spannung wurde empirisch gewählt, da für sie, im Unterschied zur entgegengesetzten Polung, ohne Ionenstrahl kein Strom (< 1 pA) meßbar war.
Die Zylinder besitzen in Sichtlinie zur Probe Öffnungen für den Ionenstrahl und für drei ausheizbare Silicium-Sperrschicht-Zähler (Eurisys Measurements). Diese werden durch Halterungen, welche durch seitliche Flansche der Basiskammer eingeführt werden kön-

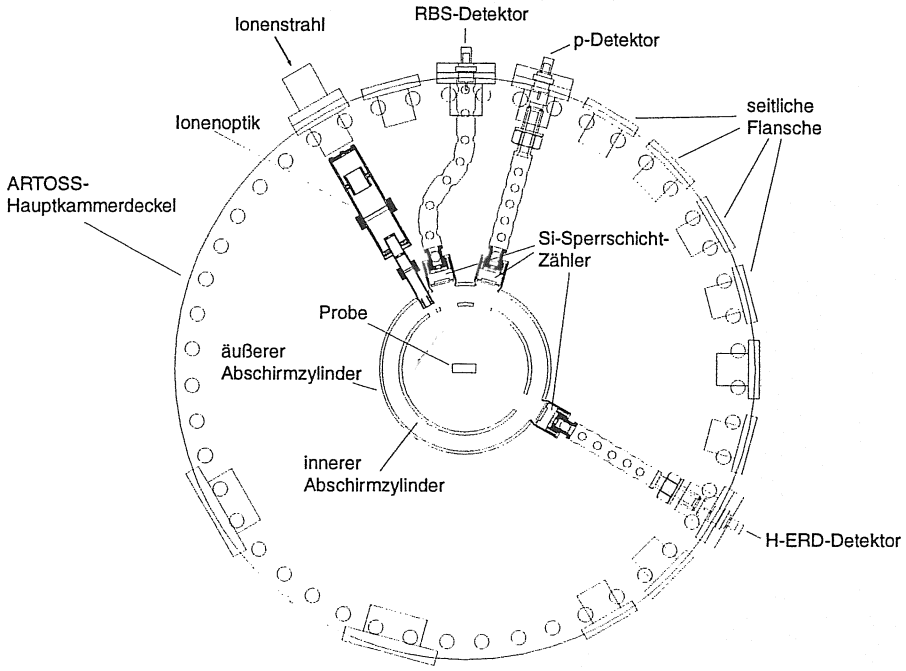

Abbildung 2: Maßstabsgetreuer horizontaler Schnitt durch die ARTOSS-Hauptkammer in der Höhe des Strahlrohrs.

nen, kontaktfrei unmittelbar außerhalb des äußeren Abschirmzylinders plaziert. Unter einem Streuwinkel von 165° befindet sich der Detektor für Rutherford Rückstreuung, der mit einer Blende (1 mm Stahl, senkrechte Schlitzöffnung: $1.5 \cdot 4$ mm^2) ausgestattet ist, um den aktiven Raumwinkel zu begrenzen. Unter Streuwinkeln von 135° und 30° befinden sich zusätzlich ein für Protonen (0.1 mm Stahlfolie vor dem Zähler) und ein für Wasserstoff-ERD (5 μm Nickel-Folie) ausgelegter Detektor. Sie wurden aber im Rahmen dieser Arbeit noch nicht benutzt. Bei allen Detektoren sind Erde und Signal isoliert aus der Vakuumkammer geführt.
Auch während der Ankoppelung des Beschleunigers (typischer Druck: $5 \cdot 10^{-5}$ Pa) an das UHV-System blieb dort ein Druck kleiner als $1 \cdot 10^{-8}$ Pa erhalten. Als Puffer fungierten dabei das Strahlrohr, die zwischengeschaltete Pumpstufe II und eine Reihe von Blenden innerhalb dieser Apparaturteile.

2.1.2 Niederenergie-Ionenoptik

In der Ebene der Ionenstrahldiagnostik befindet sich zwischen Strahlrohrflansch und dem inneren Abschirmzylinder eine Niederenergie-Ionenoptik zum Abbremsen (bis auf 50 eV) und Fokussieren von Ionenstrahlen mit einer Energie bis zu 20 keV. In ihrer Grundkonstruktion baut sie auf der bereits in der Hochstromionenquelle des Bereichs verwendeten

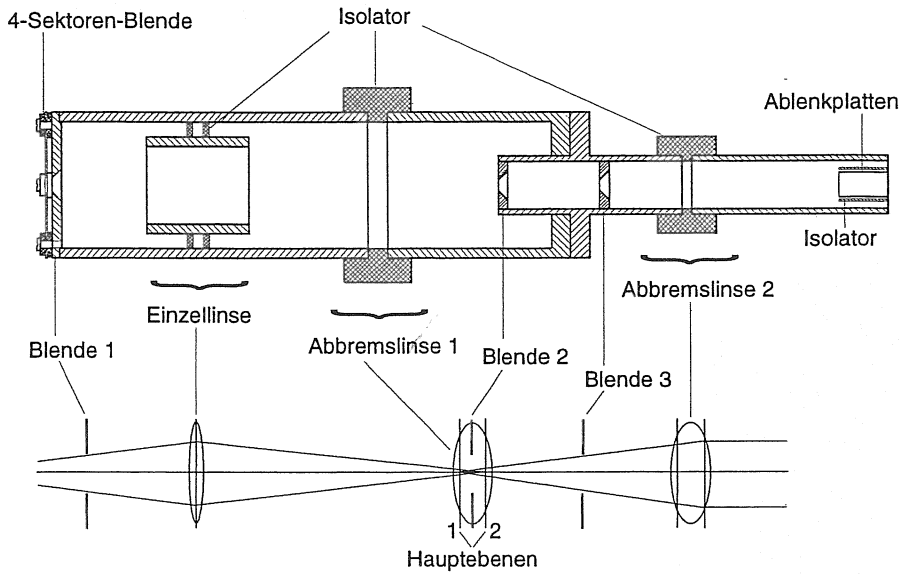

Abbildung 3: Schematische Zeichnung der Niederenergie-Ionenoptik und ihres lichtoptischen Äquivalents. Die Linsen sind jeweils mit ihren Hauptebenen eingezeichnet.

Optik auf, die in *Liebl et al. (1987)* beschrieben ist. Neben abweichenden Abmessungen der einzelnen Linsenelemente sind in diese Ionenoptik zusätzlich zwei Ablenkplattenpaare integriert, um den Ionenstrahl über die Probe rastern zu können.
Eine 4-Sektoren-Blende (Lochdurchmesser 6 mm) am Eingang der Optik dient zur Einrichtung des Ionenstrahls über die separate Messung des Stroms der vier Sektoren. 3 Lochblenden (Durchmesser 3 mm) begrenzen die Ausdehnung sowohl des Niederenergie-, als auch des MeV-Ionenstrahls. Die Optik besteht aus drei einzelnen Linsen: einer Einzellinse und zwei Doppelzylinderlinsen, den eigentlichen Abbremslinsen. Die Einzellinse kann wie eine dünne optische Sammellinse (eine Hauptebene) verstanden werden und dient zur Fokussierung des Ionenstrahls in die zweite Hauptebene der ersten Abbremslinse. Deren optisches Äquivalent ist eine dicke Sammellinse (zwei Hauptebenen). Sie bildet ihre zweite Hauptebene auf die erste ab. Die Fokusebene der zweiten Abbremslinse wird durch geeignete Spannungen so gewählt, daß sie in der zweiten Hauptebene der ersten Abbremslinse liegt. Dadurch erzeugt diese letzte Linse einen Parallelstrahl. Die Spannungen der Doppelzylinderlinsen müssen in einem den Abmessungen entsprechenden Verhältnis (hier 5:1, siehe Abbildung 4: (2000-1500):(2000-1900)) gewählt werden. Eine genauere Beschreibung solcher elektrostatischer Linsen findet sich unter anderem in *Harting und Read (1976)* und *Heddle (1991)*.
Die notwendigen Anpassungen an die geometrischen Anforderungen im ARTOSS-Experiment wurden durch Modellierungen mit Hilfe des Programms SIMION 6.0 (*Dahl (1995)*) ermittelt. Für elektrostatische Anwendungen beruht es auf der Definition von

Äquipotentialvolumina (das Metall eines Linsensegments) und der anschließenden Lösung der Laplace-Gleichung zur Bestimmung des Potentials außerhalb dieser vordefinierten Bereiche. Da somit die Kraft auf geladene Teilchen an jedem Punkt ihres Weges bekannt ist können deren Trajektorien bestimmt werden.
Die Ablenkplatten am Ende der zweiten Zylinderlinse können aus programmtechnischen Gründen (Symmetrie) in den SIMION-Rechnungen nicht berücksichtigt werden. Ihr relativ großer Abstand voneinander (6 mm) sowie ihre Position am Ende der Optik führen jedoch dazu, daß sie keinen Einfluß auf die elektrischen Feldlinien haben, solange sich ihr Potential nicht wesentlich von dem des letzten Linsensegments unterscheidet. Ihre Länge wurde mit 10 mm so berechnet, daß ein Ion mit einer Energie von 100 eV durch eine Ablenkplattenspannung von etwa 20 V an der Probenposition um ca. 15 mm abgelenkt wird, also die gesamte Probenfläche abgedeckt werden kann. Nur an zwei der Platten kann von außen eine Spannung angelegt werden. Die jeweils gegenüberliegende Platte liegt auf Linsenspannung.

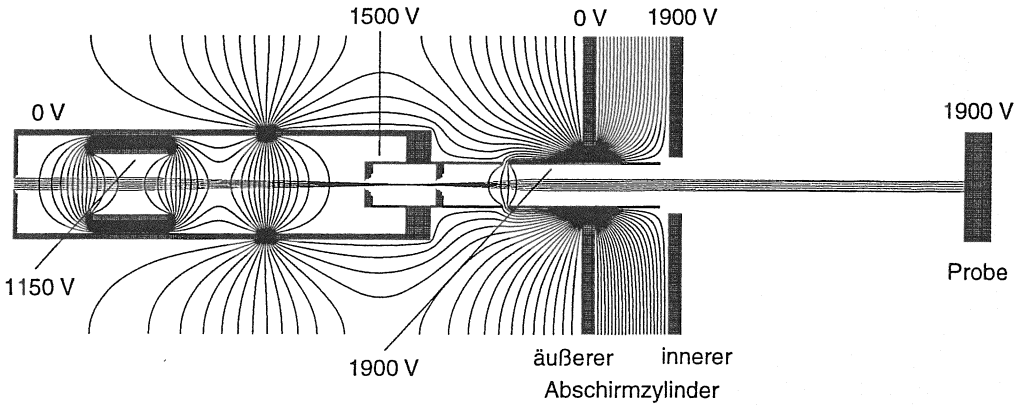

Abbildung 4: Simulation des Ionenweges durch die Optik für das Abbremsen von 2 keV H^+ auf 100 eV mit parallelem Eingangsstrahl. Die einzelnen Linsenspannungen sind angegeben. Ebenfalls eingezeichnet sind die von SIMION berechneten Äquipotentiallinien.

Das Beispiel in Abbildung 4 zeigt den Strahlengang für positive Linsenspannungen. Die Optik ragt durch den äußeren Abschirmzylinder hindurch, damit dieser auf Erdpotential gelegt werden kann. Die Einzellinse kann alternativ auch mit negativer Spannung betrieben werden. Tatsächlich führt diese Betriebsart zu geringeren Abbildungsfehlern (*Liebl et al. (1987)*), allerdings hat die benötigte negative Spannung einen wesentlich höheren Betrag (für das angegebene Beispiel -2800 eV), was zu Schwierigkeiten bei der Feineinstellung führen kann. Durch Variation dieser Spannung (bzw. die damit verbundene Verschiebung ihres Brennpunktes) kann wahlweise ein vor der Probe konvergenter (im Extremfall auf die Probe fokussierter) oder divergenter Ionenstrahl erzeugt werden. Eine begrenzte Divergenz des Eingangsstrahls (modelliert bis zu einem Eintrittswinkel von 3°

des äußersten Ions zur Linsenachse) kann ausgeglichen werden. Bis zu einem gewissen Grad kann auch eine Divergenz des Strahls durch Raumladungseffekte kompensiert werden.
Benutzt wurde in dieser Doktorarbeit lediglich die Einzellinse der Ionenoptik, um den C^+- bzw. CO^+-Ionenstrahl bei den Implantationsexperimenten auf die Probe zu fokussieren. Die vorgestellten Modellierungen sind lediglich als Richtlinien für die Konstruktion zu verstehen. Eine genaue Abstimmung der Linsenspannungen muß bei den jeweiligen Experimenten erfolgen, gerade auch, da die genaue Divergenz der Ionenstrahlen beim Eintritt in die Optik nicht bekannt ist.

2.1.3 Energieanalysator

Zur Bestimmung der kinetischen Energie geladener Teilchen ist ein Halbkugelanalysator der Firma Physical Electronics (Model 10-360) in die Anlage integriert. Die elektrostatische Ablenkung um 180° separiert Teilchen einer bestimmten Energie (pass energy). Der Analysator ist doppelfokussierend und seine Energieauflösung hängt linear von der pass energy und der Geometrie ab (siehe *Sevier (1972)*). Zum Nachweis der transmittierten Teilchen wird ein Vielkanal-Elektronenvervielfacher verwendet. Eine Abhandlung der grundlegenden Prinzipien des elektrostatischen Halbkugelanalysators findet sich beispielsweise in *Briggs und Seah (1983)*.
Vor dem eigentlichen Halbkugelanalysator befindet sich eine Kombination elektrostatischer Linsen und Blenden (Physical Electronics, Omni Focus III), die über eine verstellbare Apertur die Dimensionen der analysierte Probenoberfläche definiert, die eintretenden Teilchen abbremsen und beschleunigen kann und auf die Eintrittsebene des Halbkugelanalysators fokussiert. Aus Gründen der Intensität, der Energieauflösung (kein meßbarer Einfluß für XPS bis zu dieser Fläche) und der Vergleichbarkeit mit RBS (Durchmesser der Analysefläche bei den Ionenimplantationen 1 mm) wurde als Standard eine kreisförmige Analysefläche mit einem Durchmesser von 0.8 mm gewählt.
Die für XPS wichtige Austrittsarbeit des Analysators (siehe Kapitel 3.2) wurde auf eine Position des Au $4f_{7/2}$-Signals bei 84.0 eV kalibriert.
Der Analysator kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Anstatt für XPS die pass energy zu variieren, bietet die Eintrittslinse die Möglichkeit, die Elektronen auf eine konstante Energie abzubremsen. Dies hat den Vorteil, daß die Energieauflösung für alle Elektronenenergien gleich ist (FAT: Fixed Analyzer Transmission.). Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß das Verhältnis von Signal zu Rauschen zu niedrigen kinetischen Energien (hohe Bindungsenergien) zunehmend schlechter wird.
Für XPS wird die Halbwertsbreite der Peaks in den Spektren im Wesentlichen von der Linienbreite der Röntgenstrahlung bestimmt. Bei minimaler Analysator pass energy von 0.585 eV am Au $4f_{7/2}$ Signal war eine Halbwertsbreite von 0.8 eV zu beobachten. Eine sukzessive Erhöhung der pass energy (Erhöhung der transmittierten Intensität) führte

zu keiner Verschlechterung bis 23.5 eV. Diese pass energy wurde daher standardmäßig für XPS verwendet.
Für UPS wurde der sogenannte FRR-Modus (Fixed Retardation Ratio) gewählt. Er bietet keine absolut konstante, sondern nur eine relativ konstante Energieauflösung und die Ergebnisse sind wesentlich schwerer quantifizierbar als für FAT. Bei sehr niedrigen kinetischen Energien (He I: 21.2 eV) hat dieser Modus den wesentlichen Vorteil eines guten Verhältnisses von Signal zu Rauschen. Die konstante relative Auflösung [%] konnte über das Meßprogramm eingestellt werden. Aufgrund der extrem niedrigen Intensität für Beryllium wurde das schlechteste Verhältnis von 0.8 % als Standard gewählt (höchste Intensität), da in Testmessungen kein wesentlicher Informationsverlust festgestellt wurde.

2.1.4 Röntgenquelle

Um Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie betreiben zu können, befindet sich unter einem Winkel von 54.7° zum Energieanalysator eine Röntgenquelle (PHI Model 04-548) mit einer Magnesium- (Mg K_α: 1253.6 eV) und einer Aluminiumanode (Al K_α: 1486.6 eV). Unter diesem Winkel γ ist die Winkelasymmetrie der Photoelektronen-Emission $1 + 0.5\,\beta_m(1.5\,\sin^2\gamma - 1)$ nach *Reilman et al. (1976)* unabhängig von dem Materialparameter β_m. Die Erzeugung der Röntgenstrahlung erfolgt durch einen auf diese Anoden treffenden keV-Elektronenstrahl. Das erzeugte Röntgenspektrum tritt dann durch ein Aluminiumfenster (um Elektronen abzuhalten) in Richtung Probe aus.
Während der Experimente wurden durchgehend eine Beschleunigungsspannung für die Elektronen von 15 kV und eine Quellenleistung von 400 W benutzt. Alle Messungen fanden mit der Magnesiumanode statt, da die Magnesium K_α-Strahlung im Vergleich zur Aluminiumlinie die geringere Halbwertsbreite besitzt (0.7 eV zu 0.85 eV). Die Ausleuchtung der Probe wurde durch Maximieren des Photoelektronenstroms (Quelle über einen Faltbalg ausrichtbar) optimiert.
In den Spektren treten sogenannte Satelliten auf und müssen entsprechend berücksichtigt (abgezogen) werden. Sie entstehen durch die schwächeren, charakteristischen Linien im Röntgenspektrum der Quelle (z.B. Mg K_{α_3}: 1245.2 eV, 8.0 % der Hauptlinienintensität).

2.1.5 UV-Quelle

Um auch Photoelektronen-Spektroskopie mit ultraviolettem Licht betreiben zu können, befindet sich eine UV-Quelle (VSI/SPECS UVS 300) an der Apparatur. Entlang einer Achse zwischen einem Kathodenfilament und einer Anode wird durch Elektronenstoßionisation ein Plasma hoher Dichte erzeugt. Ein inhomogenes Magnetfeld verlängert den Weg der Elektronen im Entladungsraum erheblich.
Für diese Arbeit wurde die Quelle mit Helium benutzt. Sie wurde so betrieben, daß Helium I-Strahlung (58.4 nm, 21.2 eV) emittiert wurde. Die an der Fermikante einer sauberen Berylliumprobe bestimmte Auflösung, bei den unter Kapitel 4.1 geschilderten

Standardeinstellungen, betrug 0.45 ± 0.05 eV (typische Werte aus der Literatur: 0.1 bis 0.4 eV, siehe z.B. *Reinke und Oelhafen (1999)*). Die Strahlungen durch Verunreinigungen des Plasmas liegen nach Herstellerangaben unter 0.2%. Während der Experimente wurde kein Einfluß solcher Strahlung in den Spektren beobachtet. Die gewählten Betriebsparameter führten außerdem dazu, daß keine He II-Strahlung auftrat.
Die UV-Quelle ist mit einer Turbopumpe differentiell gepumpt und es wird so eine Basisdruck kleiner als $3 \cdot 10^{-6}$ Pa erreicht. Die Ausrichtung auf die Probe erfolgte mittels eines justierbaren Faltbalgs durch Maximierung des Photoelektronenstroms. Bei Betrieb wurde mit Hilfe eines regelbaren Feindosierventils ein konstanter Heliumdruck (Linde, Helium 5.0) von $6.0 \cdot 10^{-3}$ Pa eingestellt.

2.1.6 Ionenquelle 2

Zur Reinigung der Proben mittels Zerstäubung und um die ISS-Option (Ion Scattering Spectroscopy) des Energieanalysators nutzen zu können befindet sich eine zweite Ionenquelle (SPECS IQE 12/38) an der Apparatur. Sie erzeugt einen Ionenstrahl mit Energien von 0 bis 5000 eV. Die untere Grenze des Strahldurchmessers ist 0.1 mm.
Mit Hilfe von zwei um 90° versetzten Ablenkplattenpaaren kann der Strahl über die Probe gerastert und positioniert werden. Die Eichung der Position des Ionenstrahls erfolgte mit Hilfe des am Manipulator befestigten Faraday-Cups. Die Quelle wird differentiell mit einer Turbopumpe gepumpt, so daß ein Basisdruck kleiner als $5 \cdot 10^{-7}$ Pa erreicht wird. Für diese Arbeit wurde die Quelle mit Argon (Linde 5.0) und Helium (Linde 5.0) betrieben. Die Gasversorgung erfolgt über ein steuerbares Feindosierventil. Vor diesem Ventil befindet sich ein aus bis zu vier ausheizbaren Stahlflaschen befüllbares Vorratsvolumen, das separat evakuiert und belüftet werden kann. Der Gaswechsel kann so ohne Belüftung der Gesamtapparatur erfolgen.

2.1.7 Verdampfer

Für die Herstellung von Schichten durch Aufdampfen wurde in die Anlage ein Elektronenstrahl-Verdampfer (Omicron EFM 3) eingebaut. Von einem kreisförmigen Filament emittierte Elektronen werden durch eine Hochspannung auf das Verdampfungsgut (Stab/Tiegel) beschleunigt und erhitzen dieses, bis es verdampft und durch das Filament hindurch aus dem Verdampfer austritt. Durch seine Verschiebung in Richtung Filament kann der Fluß aus dem Verdampfer geregelt werden. Ebenfalls Möglichkeiten zur Flußregelung bieten die Stabspannung und der Filamentstrom.
Der Verdampfer ist so montiert, daß der Aufdampffleck am Probenort einen Durchmesser von ca. 15 mm hat, also die gesamte Probe abdeckt. Um den Verdampfer auf die Probe ausrichten zu können ist er mit einem Faltbalg ausgestattet. Ein Test ergab nach XPS-Messungen innerhalb des Aufdampfflecks eine homogene Verteilung der aufgebrachten Kohlenstoffmenge. Dies wurde auch durch RBS-Messungen an verschiedenen mit bau-

gleichen Aufdampfern deponierten Schichten betätigt.
Mit Kohlenstoff als Verdampfungsgut war es möglich, eine Depositionsrate von bis zu $1.6 \cdot 10^{13}$ $cm^{-2}s^{-1}$ zu erreichen (Spannung 1100 V, Filamentstrom 2.2 A, Emissionsstrom 100 mA). Über den ionisierten Anteil des verdampften Materials ist zwar eine Messung des aus dem Verdampfer austretenden Flusses möglich, es erwies sich im Verlauf der Experimente aber als sinnvoller, den Emissionsstrom des Filaments als Richtgröße für die Depositionsrate zu verwenden.

2.1.8 Mikroskop

Zur Bestimmung der Analyseposition bei XPS und UPS ist eine auf die theoretische Analyseebene des Energieanalysators abgestimmtes Mikroskop mit CCD-Kamera vorhanden. Sein maximaler Vergrößerungsfaktor ist 800.
Neben der Bestimmung der Meßposition für die Analysemethoden XPS und UPS ermöglicht es das Mikroskop, unbeabsichtigte Änderungen der Probenposition während der Meßzyklen zu erkennen. Außerdem gestattet es eine visuelle Beurteilung des Probenzustandes.

2.1.9 Manipulator

Der in Abbildung 1 eingezeichnete Manipulator erlaubt eine Positionskontrolle (Schrittmotoren mit absoluter Schrittzahlregelung) der Probe bezüglich drei Translations- und einer Rotationsachse. Über einen Faltbalg kann eine maximale senkrechte Verschiebung (z-Achse) von 600 mm vorgenommen werden (Differenz XPS- zu RBS-Analyse 425 mm). Um die Nullpositionen (Probe auf die z-Achse zentriert) der beiden waagrechten Achsen x und y kann je 25 mm zu positiven und negativen Koordinaten verfahren werden. Daneben ist eine Rotation um die Manipulatorachse (z-Achse) von 360° möglich.
Am unteren Ende des Manipulators befindet sich die Probenhalteraufnahme. An seiner Rückseite ist dort ein Reservoir für flüssigen Stickstoff angebracht und über thermische Kontakte (Kupfer) mit der Rückseite der Probenhalteraufnahme verbunden. Seine Versorgung findet über eine Leitung (dünne Stahlrohre) statt, die entlang der Manipulatorachse aus dem Vakuum geführt werden.
Unterhalb der Probenhalteraufnahme befinden sich zwei Targets (ein Gold- und ein Silber-Blech, Reinheit > 99 %) für Eichmessungen und ein Faraday-Cup zur Messung der Intensität und zur Einrichtung von Ionenstrahlen. Seine Eingangs-Lochblende hat einen Durchmesser von 0.5 mm.

2.1.10 Probenhalter, Probentransfer und Schleuse

Der Probenhalter beinhaltet neben der elektrisch von Rest des Halters isolierten Probe (thermischer Kontakt über Saphir) auch die Probenheizung und kann als Ganzes in das

Ultrahochvakuum ein- und ausgeschleust werden. Über Steckkontakte werden Strom- (einer) und Temperaturmessung (zwei für ein Chromel/Alumel-Thermoelement) an eine entsprechende Aufnahme am Manipulator übergeben und von dort entlang der Manipulatorachse aus dem Vakuum geführt. Das Thermoelement und ein Draht (Chromel, Durchmesser 0.25 mm) für die Strommessung sind an der Probenoberfläche festgepunktet.
Das Heizen der Probe findet durch Beschleunigung von Elektronen auf ihre Rückseite statt, wobei der Rest des Halters abgeschirmt ist. Die Spannungsdifferenz zwischen dem Filament für die Elektronenemission (negativer Pol) und der Probe (Erdpotential über den Kontakt für die Strommessung) kann konstruktionsbedingt bis zu 1.5 kV betragen. Auf diese Art lassen sich problemlos Temperaturen bis zu 1000 K erreichen und halten. Die Temperatur an der Rückseite des Probenhalters überstieg bei einer Heizdauer von 10 Minuten 380 K nicht. Geregelt werden kann die Probentemperatur über Einstellung des Filamentstroms (max. 1A) und der Beschleunigungsspannung.
Der Probentransfer in und aus dem Ultrahochvakuum findet mittels einer horizontal gelagerten, magnetischen Schiebedurchführung über eine separat gepumpte Schleuse (Turbopumpe, Basisdruck kleiner als $5 \cdot 10^{-7}$ Pa) statt, die über ein UHV-Ventil mit der Hauptkammer verbunden ist. Das Ein- und Ausschleusen von Proben war unterhalb eines Schleusendrucks von $1 \cdot 10^{-4}$ Pa ohne nachhaltige Beeinträchtigung des Kammerdrucks möglich. Die Schleuse kann, einschließlich Pumpensystem, nach Abkoppeln von der Apparatur so verschoben werden, daß sie bei Abnahme des oberen Teils von Pumpstufe III weder belüftet noch demontiert werden muß.
Eine detaillierte Beschreibung der Konstruktion des Probenhalters, seiner Aufnahme/Halterung am Manipulator und des Transfermechanismus erfolgt hier nicht, da eine entsprechende Patentanmeldung geplant ist.

2.2 BOMBARDON

Eine Reihe von Messungen fanden noch in der Vorgänger-Apparatur BOMBARDON statt. In ihrer Grundkonstruktion besteht diese Anlage aus drei Pumpstufen. Pumpstufe I enthält Ionenquelle 1. Die Quelle basiert auf dem Colutron-Prinzip. Sie liefert Ionen mit Energien zwischen 1 und 20 keV bei einer Energiebreite des Strahls von etwa 3 eV (*Aratari und Eckstein (1989)*). Pumpstufe II enthält einen 80°-Ablenkmagneten zur Massenseparation des Ionenstrahls aus Pumpstufe I, der diesen gleichzeitig in die Richtung des MeV-Analysestrahls aus dem Beschleuniger bringt (gleiches Strahlrohr). Pumpstufe III enthält die Probe, eine Ionenoptik sowie die RBS-Meßanordnung. Die Ionenoptik schließt mit einer 1.5 mm durchmessenden Lochblende 5 mm vor der Probenoberfläche ab.
Eine ausführlichere Schilderung der Apparatur findet sich in *Eckstein und Verbeek (1973)* und *Mayer (1995)*, wobei *Mayer (1995)* die zu Beginn dieser Arbeit aktuelle Konfigura-

tion von Pumpstufe III schildert. Allerdings war zusätzliche zu dem dort beschriebenen Aufbau ein Silicium-Sperrschicht-Zähler unter 165° zur Rutherford Rückstreu-Analyse vorhanden.

2.3 XPS-Anlage

Einige der in Kapitel 4 geschilderten Messungen an aufgedampften Kohlenstoffschichten fanden in einer separaten XPS-Anlage (PHI ESCA 5600) statt. Diese Schichten wurden dort unter Verwendung eines baugleichen Verdampfers präpariert. Eine ausführliche Beschreibung dieser Anlage gibt *Miller (1997)*.
Für die Auswertung dieser Messungen ist zu beachten, daß in dieser Anlage eine monochromatische Röntgenquelle (Aluminium K_α) zur Verfügung steht, was zu einer im Vergleich zum Experiment ARTOSS besseren Energieauflösung (kleiner als 0.6 eV für Au $4f_{7/2}$ bei einer Analysator pass energy von 2.95 eV) führt.
Abgesehen davon ist in dieser Anlage das Thermoelement für die Messung der Probentemperatur auf der Rückseite des Probenhalters angebracht. Da für die äquivalenten ARTOSS-Messungen ein Thermoelement direkt auf der Probenoberfläche angepunktet wurde, können hieraus Abweichungen in den gemessenen Temperaturen resultieren.

2.4 Hochstromionenquelle

Messungen zur Gewichtsänderung von polierten, polykristallinen Berylliumproben bei Beschuß mit 3 keV CO^+-Ionen wurden mit der Hochstromionenquelle des Instituts durchgeführt. Eine Beschreibung dieser Apparatur findet sich in *Eckstein et al. (1993)*. In dieser Apparatur ist es möglich, die Gewichtsänderung einer Probe nach bestimmten Beschußfluenzen zu bestimmen (Genauigkeit besser als 1 μg), ohne diese aus dem Vakuum nehmen zu müssen.

2.5 RKS

Im Laufe der mit der Hochstromionenquelle durchgeführten Experimente wurden RBS-Analysen dieser Proben durchgeführt. Diese Messungen fanden in der separaten Analysekammer RKS statt. Eine Beschreibung dieser Meßapparatur wird in *Lindig (1998)* gegeben.

Kunst kommt von Können,
denn wenn sie von Wollen käme,
hieße sie ja Wunst.

Karl Valentin

3 Grundlagen und Theorie

3.1 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) beruht auf der Rückstreuung monoenergetischer Ionen an Atomen einer Probe nach dem Modell des elastischen Stoßes zweier Körper, wie in Abbildung 5 im Prinzip dargestellt.

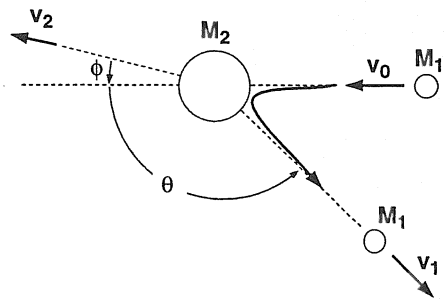

Abbildung 5: Schematische Darstellung des elastischen Stoßes zwischen einem Analyseteilchen (M_1) und einem Targetatom (M_2). v_0 bzw v_1 sind die Geschwindigkeiten des Projektils vor bzw. nach dem Stoß. v_2 ist die Geschwindigkeit des Targetatoms nach dem Stoß. Ebenfalls eingezeichnet sind der Streuwinkel θ und der Winkel ϕ zur Projektilrichtung, unter dem sich das Targetatom nach dem Stoß fortbewegt.

Die Energie E_1 des zurückgestreuten Teilchens hängt dabei, wie mit Hilfe von Impuls- und Energieerhaltung berechnet werden kann, nur von der Energie des einfallenden Teilchens E_0, dem Streuwinkel θ und den Massen des Projektils M_1 und des Targetatoms M_2 ab. Sie wird durch den sogenannten kinematischen Faktor K beschrieben, der für $M_1 \leq M_2$ in Gleichung 1 dargestellt ist.

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \sin^2\theta\right)} + \frac{M_1}{M_2}\cos\theta}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right]^2 \tag{1}$$

Den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Targetatome (Streuzentrendichte) F, der Anzahl der einfallenden Teilchen und der Anzahl der detektierten Teilchen stellt der Streuquerschnitt her. Werden von Q einfallenden Teilchen der Energie E unter einem Streuwinkel θ, dQ Teilchen von einem Target in einen differentiellen Raumwinkel $d\Omega$ (zentriert um θ) gestreut, so ist der differentielle Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ [m^2] definiert als:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{F} \cdot \frac{dQ}{d\Omega} \cdot \frac{1}{Q} \tag{2}$$

Bei Beschreibung der abstoßenden Kraft zwischen Ion und Targetatom durch die Coulomb-Wechselwirkung der beiden positiv geladenen Kerne (Kernladungszahl des Ions Z_1, des Targetatoms Z_2, Dielektrizitätskonstante ϵ_0), wird er durch die Rutherfordsche Formel gegeben. Im Laborsystem lautet sie:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1\, Z_2\, e^2}{16\,\pi\,\epsilon_0\, E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left[\sqrt{1-\left(\frac{M_1}{M_2}\sin\theta\right)^2} + \cos\theta\right]^2}{\sqrt{1-\left(\frac{M_1}{M_2}\sin\theta\right)^2}} \tag{3}$$

Für die hier verwendeten Energien von 0.6 und 1 MeV eines He^+-Strahls und einen Streuwinkel von 165° ist dieser differentielle Streuquerschnitt gut anwendbar. Für hohe Energien und große Streuwinkel führt die kurzreichweitige Kernkraft zu Abweichungen (siehe *Bozoian (1993)*). Für kleine Streuwinkel spielt die Abschirmung der Kernladungen eine Rolle und es empfiehlt sich die Verwendung anderer Potentiale (siehe *Wilson et al. (1977)*).

Neben der Sensitivität bezüglich der elementaren Zusammensetzung des Targets (kinematischer Faktor) liefert RBS auch die Information, in welcher Tiefe der Probe die Rückstreuung stattgefunden hat, da die Ionen auf dem Weg zum Streuzentrum in die Probe und auf dem Weg hinaus Energie verlieren. Dies ermöglicht die Berechnung von Tiefenprofilen. Dominierende Effekte sind dabei der Energieverlust des Ions durch Wechselwirkung mit Targetelektronen (elektronischer Energieverlust) und Targetatomkernen (nuklearer Energieverlust). Der spezifische Energieverlust eines Ions pro Wegstrecke in einer Probe (Bremsvermögen) aufgrund dessen ist abhängig von der Zusammensetzung der Probe und der Art und Energie der Ionen.

Eine detaillierte Beschreibung des Bremsvermögens bzw. der grundlegenden physikalischen Konzepte von RBS insgesamt findet sich in *Chu et al. (1978)*.

3.1.1 Mengenbestimmung mit der Oberflächennäherung

Im Folgenden wird RBS in erster Linie benutzt werden, um aufgedampfte oder implantierte Mengen Kohlenstoff und/oder Sauerstoff auf einem Berylliumsubstrat zu bestimmen.

Für kleine Mengen nahe der Oberfläche ist dies mit der sogenannten Oberflächennäherung möglich. Bei ihr wird der Energieverlust des Ions auf dem Weg in die Probe zum Rückstreuzentrum und aus der Probe vernachlässigt, da er klein gegenüber der Ionenenergie E_0 ist. In dieser Näherung kann die gesuchte Flächendichte F [cm^{-2}] nach *Chu et al. (1978)* wie folgt aus dem Integral I des jeweiligen Elementsignals errechnet werden:

$$F = \frac{I}{\sigma(E_0)\,\Omega\,Q}\cos\theta_1 \tag{4}$$

Der Detektorraumwinkel Ω kann experimentell bestimmt werden (siehe Kapitel 3.1.2). Die Zahl der einfallenden Teilchen Q ergibt sich durch Division der Bestrahlungsdosis durch die Ladung der Ionen. Bei θ_1 handelt es sich um den Winkel zwischen dem einfallenden Analysestrahl und der Probennormalen. Für sämtliche geschilderten Experimente war $\theta_1 = 0°$. Der mittlere differentielle Streuquerschnitt $\sigma(E_0)$ kann für sehr kleine Detektorraumwinkel, wie hier gegeben, gleich dem differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0)$ gesetzt werden, da er wie folgt definiert ist:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega}\int_\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega \tag{5}$$

Eine Umrechnung der mit RBS bestimmten Flächendichte in eine Schichtdicke d [nm] ist möglich, wenn die Dichte ρ [g cm^{-3}] des Materials bekannt ist. Für eine Schicht aus einem einzigen Element der atomaren Masse M_A [g/mol] und mit der Avogadro-Konstante N_A [mol^{-1}] gilt:

$$d = \frac{F\,M_A}{\rho\,N_A}\cdot 10^7 \tag{6}$$

3.1.2 Detektorraumwinkel

Um die oben geschilderte Mengenberechnung nach der Oberflächennäherung durchführen zu können, ist es notwendig, den Raumwinkel Ω [sr] des verwendeten Detektors zu kennen. Für alle drei verwendeten Meßanordnungen wurde er aus der Kantenhöhe H im Spektrum einer reinen Goldprobe bestimmt. Mit der Kanalbreite im Spektrum ε [eV] gilt nach *Chu et al. (1978)*:

$$\Omega = \frac{[\varepsilon_0]\,H\,\cos\theta_1}{\varepsilon\,\sigma(E_0)\,Q} \tag{7}$$

Der Bremsquerschnittsfaktor (stopping cross section factor) $[\varepsilon_0]$ [eV cm^{-2}] ist ein Maß für den Energieverlust auf dem Weg zum und vom Rückstreuzentrum, bei dem davon ausgegangen wird, daß das Bremsvermögen $\varepsilon(E) = \frac{dE}{dx}$ vor und nach der Rückstreuung jeweils konstant ist. Ist θ_2 der Winkel der Ionen zur Probennormalen nach der Streuung, dann ist $[\varepsilon_0]$ in der Oberflächennäherung definiert als:

$$[\varepsilon_0] = \left[\frac{K}{\cos(\theta_1)}\,\varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos(\theta_2)}\,\varepsilon(KE_0)\right] \tag{8}$$

Mittels dieser Berechnungsmethode ergaben sich Raumwinkel von 1.14, 1.10 und $0.36 \cdot 10^{-3}$ sr für RKS, BOMBARDON und ARTOSS.
Für die ARTOSS-Apparatur wurde Ω zusätzlich aus den bekannten Konstruktionsmaßen geometrisch errechnet. Danach betrug er $0.496 \cdot 10^{-3}$ sr.

3.1.3 Tiefenprofile

Die direkte Bestimmung von Tiefenprofilen aus RBS-Spektren durch eine Rückwärtsrechnung verlangt die Lösung des zugehörigen inversen Problems $D = Of + r$. Dabei stellt D die gemessenen Daten, r das Rauschen und O den Operator dar, der die gesuchte Größe f in den Datenraum abbildet.
Die Möglichkeit solche Probleme konsistent zu lösen stellt die Bayessche Wahrscheinlichkeitstheorie in Verbindung mit dem Maximum-Entropie-Prinzip zur Verfügung.
Zur Berechnung der in Kapitel 5 gezeigten Tiefenprofile wurde ein auf dieser Theorie basierendes Programm verwendet. Eine detaillierte Beschreibung dieses Programms und seiner mathematischen und physikalischen Grundlagen findet sich in *von Toussaint (2000)*.

3.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Das der Photoelektronen-Spektroskopie zugrunde liegende Prinzip der Photoionisation ist in Abbildung 6 am Beispiel eines metallischen Festkörpers dargestellt. Ist die Energie $h\nu$ eines Photons groß genug um die Austrittsarbeit Φ aufzubringen, so können Elektronen einer kinetische Energie $E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi$ emittiert werden.
Wird die kinetische Energie E_{kin} der emittierten Elektronen anschließend mit einem Spektrometer nachgewiesen so muß neben der Austrittsarbeit der Probe auch die des Spektrometers (Φ_S) berücksichtigt werden. Ist die Probe leitend und steht in elektrischem Kontakt mit dem Spektrometer, sind also die Fermi-Niveaus gleich, so gilt insgesamt:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi_S \tag{9}$$

Benutzt man Röntgenstrahlung, so ist die Energie der Photonen (hier Mg K_α mit 1253.6 eV) groß genug, um Elektronen aus den Rumpfniveaus der Elemente über das Vakuumniveau zu heben. Anhand der elemetspezifischen Bindungsenergien können diese dann in den Spektren identifiziert werden. Da die lokale Elektronendichte die Bindungsenergie dieser Rumpfniveaus beeinflußt, ist sie abhängig von der vorliegenden chemischen Bindung. Eine Änderung dieses Bindungszustands führt zu einer Verschiebung des Signals im Spektrum. Gleiches gilt für die Änderung der Elektronendichte durch unterschiedliche atomare Umgebungen des emittierenden Atoms, ohne das eine direkte Bindung vorliegt. Ist ein Material ungeordnet bzw. haben Atome eines Elements sehr unterschiedliche Umgebungen, so spiegelt sich dies in einer größeren Bandbreite der vorliegenden Bindungsenergien, also in einer Verbreiterung des Signals in den Spektren, wider.

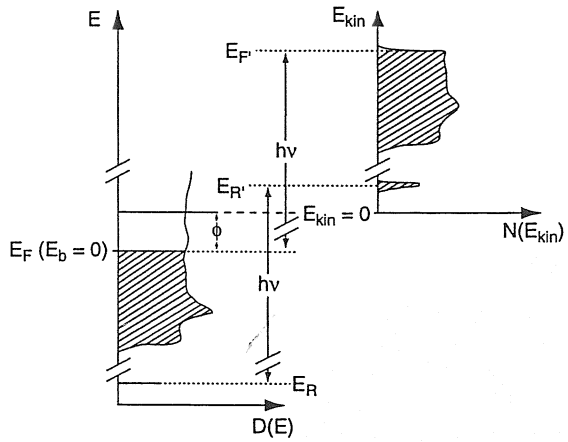

Abbildung 6: Idealisierte Photoionisationsprozesse in einem metallischen Festkörper. E_F: Fermi-Energie, E_b: Bindungsenergie, E_R: Bindungsenergie eines Rumpfniveaus, Φ: Austrittsarbeit, $D(E)$: Zustandsdichte im Festkörper, $N(E_{kin})$ Anzahldichte der emittierten Elektronen der Energie E_{kin}.

Rumpfniveaus führen nicht unbedingt nur zu einem einzigen Peak in den Spektren. Sowohl Spin-Bahn-Kopplung, als auch Spin-Spin-Kopplung der Elektronen können eine auflösbare Aufspaltung der Niveaus (Multiplett) hervorrufen.
Die Änderung der Ladungsverhältnisse durch die Emission eines Elektrons kann ebenfalls zusätzlichen Linien im Spektrum hervorrufen. Sie verursacht eine Neuordnung der Valenzelektronen (core hole screening), während der ein Elektron in eine höhere, ungefüllte Schale springen (Shake-Up) oder in einen ungebundenen Zustand (Shake-Off) angehoben werden kann. In Leitern existiert eine kontinuierliche Verteilung der Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus. Shake-Up-Effekte resultieren daher für diese in einer Asymmetrie des Signals hin zu höheren Bindungsenergien, die um so stärker ist, je größer die Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist. Eine Berechnung dieser asymmetrische Linienform wurde von *Doniach und Šunjić (1970)* durchgeführt.
Eine ausführliche Schilderung der verschiedenen Einflüsse auf Anzahl, Position und Form der Signale in den Spektren findet sich unter anderem in *Briggs und Seah (1983)* und *Miller (1997)*.
Der der Photoelektronen-Spektroskopie zugängliche Analysebereich ist bezüglich der Tiefe dadurch begrenzt, daß die Elektronen bei ihrem Weg aus der Probe gestreut werden können. Das heißt die in einer bestimmten Tiefe d emittierte Intensität I_0 wird abgeschwächt. Beschrieben wird diese Abschwächung durch das Lambert-Beersche-Gesetz:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \tag{10}$$

Für eine inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) der Elektronen λ von beispielsweise 2 nm kommen daher aus einer Tiefe größer als 6 nm nur noch etwa 5 % der nachweisbaren Gesamtintensität.
Von wesentlicher Bedeutung für die Quantifizierung von XPS-Ergebnissen ist es daher, die IMFP-Werte für Elektronen einer bestimmten Energie in einem Material zu kennen. Zu ihrer Ermittelung gibt es verschiedene Ansätze. Die sogenannte universelle Kurve ermöglicht eine Bestimmung über eine gemittelte Anpassung aller verfügbaren, teilweise beträchtlich abweichenden, experimentellen Ergebnisse (siehe *Seah und Dench (1979)*). Eine Methode zur expliziten Berechnung für verschiedene Materialien schlagen beispielsweise *Tanuma et al. (1988)* vor. In einzelnen Fällen, wie beispielsweise für Kohlenstoff verschiedener Dichten (*Lesiak et al. (1989)*), sind in der Literatur experimentell bestimmte Werte bekannt. Sowohl gemessene als auch berechnete Werte sind zwar in der gleichen Größenordnung, unterscheiden sich aber nicht unwesentlich voneinander. Da beide Bestimmungsarten sehr schwierig sind und Fehlerquellen bergen, ist eine abschließende Aussage über die wahren Werte der IMFP nicht möglich. Ein Vergleich der verschiedenen Methoden findet sich in *Linsmeier (1994)*.
Unter der Annahme einer homogenen Schicht im Analysebereich ist es möglich, aus dem Intensitätsverhältnis der Elementsignale die Zusammensetzung zu bestimmen. Gewichtet werden die Intensitäten dabei mit elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktoren, entsprechend der Intensitäten der reinen, unendlich ausgedehnten Elemente. Diese Faktoren hängen von den IMFP der emittierten Elektronen, ihrer Energie, der Dichte des Materials und den Ionisationsquerschnitten der Niveaus ab und können berechnet werden (siehe *Briggs und Seah (1983)*). Ihr Wert hängt aber auch von der Experimentanordnung und der Art des Spektrometers ab. Für den hier verwendeten Aufbau wurden sie vom Hersteller (Physical Electronics) ermittelt und zur Verfügung gestellt (siehe *Moulder et al. (1995)*).

3.2.1 Mengenbestimmung

Liegt eine dünne Schicht eines Materials A auf einem Substrat B vor, so kann die Dicke dieser Schicht nach *Briggs und Seah (1983)* wie folgt aus der Signalintensität I_A der Deckschicht bestimmt werden:

$$d_A = -\lambda_A(E_A)\,\ln\left(1 - \frac{I_A}{I_A^\infty}\right)\cos(\theta) \tag{11}$$

θ ist der Winkel zwischen der Probennormalen und der Richtung zum Analysator (hier immer 0°). $\lambda_A(E_A)$ ist die IMFP für Elektronen der Energie E_A (charakteristische kinetische Energie der vom Material A emittierten Elektronen) im Material A. Mit $\lambda_A(E_B)$ entsprechend gilt für die Bestimmung dieser Dicke aus dem Substratsignal I_B:

$$d_A = -\lambda_A(E_B)\,\ln\left(\frac{I_B}{I_B^\infty}\right)\cos(\theta) \tag{12}$$

Bekannt sein für diese Berechnung müssen die Signalintensitäten der reinen, unendlich ausgedehnten Materialien I_A^∞ und I_B^∞. Nähert sich die Intensitäten von I_A und I_A^∞ einander an, bzw. weicht I_B wesentlich von I_B^∞ ab, so führen aufgrund der exponentiellen Zusammenhänge bereits kleine Fehler/Unterschiede in den gemessenen Werten zu relativ großen Abweichungen der berechneten Schichtdicken. Eine Grenze für die Anwendbarkeit dieser Berechnungsarten ist daher in etwa eine Dicke d_A in der Größe der IMFP der emittierten Elektronen.

3.2.2 Anpassen der Spektren (MultiPak)

Die kommerzielle Software MultiPak V 5.0 A (Physical Electronics) wurde für diese Arbeit zur Anpassung der XPS-Spektren benutzt. Das Programm verwendet einen Algorithmus nach *Jennrich und Sampson (1968)*, der die quadratischen Abweichung (χ^2) der Anpassung von den Daten minimiert (least square). Das Programm stellt drei verschiedene Approximationen zu Verfügung: Gauß (in guter Näherung gaußförmige Apparatefunktion des Spektrometers), Gauß-Lorentz (zusätzlich intrinsische, lorentzförmige Verbreiterung der Spektrallinien) und asymmetrisch Gauß-Lorentz (Asymmetrie für Leiter, wie weiter oben beschrieben). Eine Schilderung der genauen jeweils verwendeten Funktionen findet sich in *Miller (1997)*. Der von dem Programm ausgegebene χ^2-Wert dient als Hilfe bei der Bewertung der Anpassung, jedoch bei vorliegenden zusätzlichen Informationen (beispielsweise Diskussion von Abbildung 8 a) nicht als absolutes Maß.

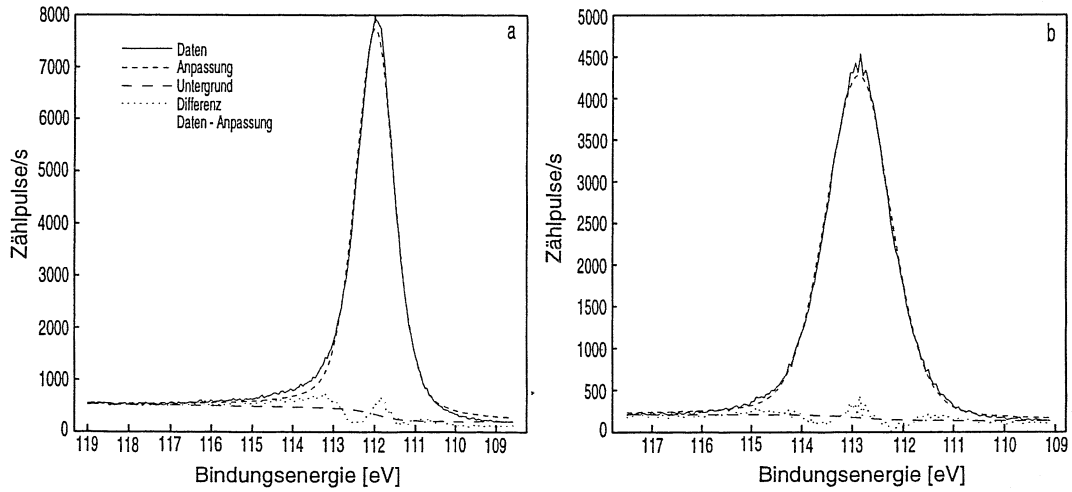

Abbildung 7: Anpassung der Daten im Be 1s-Bereich für eine saubere Probe (a) und eine vollständig carbidisierte Schicht (b). Die Legende in a gilt für beide Teilabbildungen.

Bei der Anpassung wird in allen Fällen von den Spektren ein integraler Untergrund nach *Shirley (1972)* abgezogen, um den Anteil inelastisch gestreuter Elektronen an den Si-

gnalen zu berücksichtigen. Ein Vergleich verschiedener Abschätzungen des Untergrunds findet sich ebenfalls in *Miller (1997)*.
Abbildung 7 a zeigt das Spektrum einer sauberen Berylliumprobe. Das Signal des metallischen Berylliums ist leicht asymmetrisch, wie die Abweichung von der verwendeten Gauß-Lorentz-Anpassung zeigt, und wie bereits von *Steiner et al. (1978)* diskutiert worden ist. Mittels einer asymmetrischen Gauß-Lorentz-Funktion ist dann eine hervorragende Anpassung möglich ($\chi^2 < 0.6$). Teilabbildung b zeigt das Spektrum einer Berylliumcarbidschicht. Hier ist eine gute Reproduktion der Daten durch einen einzelnen Gauß-Lorentz-Peak möglich, auch wenn die Peakhöhe tendenziell etwas unterschätzt wird und leichte Sauerstoffkontaminationen (Bindungsenergie BeO: 113.8 eV) zu Abweichungen an der höherenergetischen Flanke führen (χ^2 typischerweise ca. 4). Die hohe Symmetrie des Signals deutet auf das Vorliegen einer einzigen Verbindung hin. Durch eine größere Anzahl an Signalanteilen kann zwar ein niedrigerer χ^2-Wert erreicht werden, ihre Position ist aber auf der Grundlage der gegenwärtigen Erkenntnisse physikalisch nicht sinnvoll.

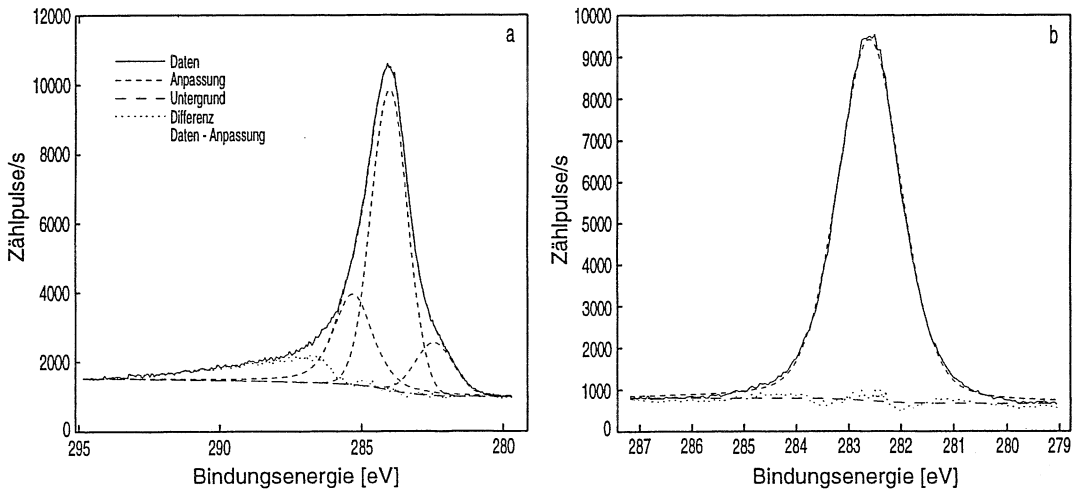

Abbildung 8: Anpassung der Daten im C 1s-Bereich für eine Probe nach dem Aufdampfen (a) und eine vollständig carbidisierte Schicht (b). Die Legende in a gilt für beide Teilabbildungen.

Ein typisches C 1s-Spektrum nach dem Aufdampfen zeigt Abbildung 8 a. Nach *Díaz et al. (1996)* liegen bei Bindungsenergien von 284.3 und 285.2 eV die 1s-Bindungsenergien von sp^2- und sp^3-hybridisiertem Kohlenstoff. Von *Luthin und Linsmeier (2000)* konnten ebenfalls zwei verschiedene Anteile des elementaren C 1s-Signals bei 284.2 und 285.2 eV aufgelöst werden. Diese wurden allerdings einem graphitisch und einem „ungeordnet" vorliegenden Anteil des Kohlenstoffs zugeordnet. Dabei repräsentiert in dieser Vorstellung der erste Beitrag graphitisch geordnete Bereiche, die groß genug sind, zumindest einem Teil der Kohlenstoffatome auch eine graphitische Umgebung zur Verfügung

zu stellen. Werden sie kleiner, nimmt also die Unordnung zu, so ist diese Graphitumgebung nicht mehr gegeben und im Spektrum ergibt sich ein Signal bei höheren C 1s-Bindungsenergien.
Von *van Attekum und Wertheim (1979)* wurde die an HOPG gemessene Form des C 1s-Signals als Asymmetrie interpretiert und auf exzitonische Effekte zurückgeführt. Sie schlagen demzufolge die Anpassung des Signals mittels einer Doniach-Šunjić-Funktion (asymmetrischer Gauß-Lorentz) vor. Jedoch konnten von *Luthin und Linsmeier (2000)* zumindest zwei elementare Anteile der C 1s-Spektren deutlich unterschieden werden. Im Verlauf der Temperaturbehandlungen aufgedampfter Kohlenstoffschichten (Kapitel 4) zeigt sich zudem, daß der elementare Anteil der Signale bei den höchsten Energien nach niedrigeren Heiztemperaturen verschwunden ist, als die identifizierten elementaren Anteile. Aus diesen Gründen und da *van Attekum und Wertheim (1979)* keine Angaben über Reinheit (eine Fülle von möglichen Kohlenstoffverbindungen liegt bei höheren C 1s-Energien, siehe *Moulder et al. (1995)*) und Güte ihrer Probe machen, erscheint ihre Erklärung der C 1s-Signalform zumindest zweifelhaft. Das C 1s-Signal wurde daher jeweils durch eine Kombination von Gauß-Lorentz-Funktionen angepaßt. Um trotz des nicht eindeutig zuzuordnenden, höherenergetischen Anteils eine Anpassung vorzunehmen zu können, wurde der ungeordnete Beitrag auf eine 1.0 eV höhere Bindungsenergie im Vergleich zu der des graphitischen (höchstens aber 285.4 eV) fixiert und seine Halbwertsbreite empirisch auf 1.60 eV begrenzt. Der χ^2-Wert bietet hier keine Orientierungshilfe (z.B. ca. 67 für Abbildung 8 a) und es wurde versucht, die Differenz zwischen Daten und Anpassung im niedergetischeren Teil des Spektrums visuell zu minimieren.
Neben den zwei definierten Anteilen des elementaren Kohlenstoffs ist bereits nach dem Aufdampfen etwas oberhalb von 282 eV ein carbidischer Beitrag zu beobachten, dessen Identifikation und Position in Kapitel 4 ausführlich diskutiert werden.
Ein Spektrum nach vollständiger Carbidisierung des Kohlenstoffs zeigt Abbildung 8 b. Ähnlich zu dem entsprechenden Be 1s-Spektrum ist auch hier die Anpassung durch ein einziges Signal gut möglich. Auch hier zeigt dessen Symmetrie das Vorliegen nur einer einzigen Bindungsart an. Typische χ^2-Werte dieser Carbidsignale lagen bei etwa 6.

3.3 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)

Photoelektronen-Spektroskopie im ultravioletten Bereich beruht auf dem selben Prinzip wie XPS. Allerdings ist die Photonenenergie wesentlich geringer (hier He I mit $h\nu$ = 21.2 eV). Es handelt sich also nicht um eine Spektroskopie der Rumpfniveaus wie XPS, sondern der schwach gebundenen Elektronen (Valenzbänder der Festkörper). Die Identifikation chemischer Verbindungen findet hier über charakteristische Änderungen der Bandstruktur bzw. der besetzten Zustandsdichte im Energiebereich der Photonen statt, unter anderem durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen dieser Größen.
Bei diesen Energien sind die inelastischen mittleren freien Weglängen der Elektronen

gerade minimal und in der Größe einiger zehntel Nanometer, weswegen diese Analyse nur empfindlich auf die ersten 2 bis 3 Atomlagen eines Festkörpers ist.
Im Vergleich zu XPS ist eine wesentlich bessere Auflösung der Zustände möglich (ca. 0.08 eV Linienbreite für He II- im Vergleich zu ca. 0.85 eV für Mg K_α-Strahlung), die bei UPS gewöhnlich von der Qualität des Analysators begrenzt wird. Eine Erläuterung der Grundlagen dieser Meßmethode findet sich in *Henzler und Göpel (1991)* bzw. *Briggs (1978)*.

3.4 TRIDYN und TRIM.SP

Bei TRIM.SP (*Biersack und Eckstein (1984)*) handelt es sich um eine Weiterentwicklung des in verschiedenen Versionen weit verbreiteten Monte Carlo-Programms TRIM (siehe *Biersack und Haggmark (1980)*) zur Modellierung des Transports und Energieverlustes von Ionen in amorphen Materialien.
TRIM.SP berücksichtigt alle Stoßeffekte, wie Implantation, Reflektion und Zerstäubung über die Simulation der Stoßkaskaden im Target. Um ein Teilchen zu zerstäuben ist dabei ein Energieübertrag senkrecht zur Oberfläche, größer als die entsprechende Oberflächenbindungsenergie, notwendig. Teilchen mit einer geringeren Energie werden durch das Programm nicht weiterverfolgt. Ihr Wert basiert auf den Sublimationsenthalpien der Elemente, interpoliert entsprechend der Oberflächenzusammensetzung des Targets (siehe *Eckstein et al. (1996)*). Berechnet werden können also Zerstäubungsausbeuten, Reflektionskoeffizienten und Implantationsprofile bei Ionenbeschuß eines Targets konstanter Zusammensetzung.
Das Programm TRIDYN (*Möller und Eckstein (1984)*) baut seinerseits auf TRIM.SP auf. Allerdings ist es zusätzlich in der Lage, Veränderungen der Zusammensetzung des Targets durch den Ionenbeschuß zu berücksichtigen, indem es diese dynamisch anpaßt. Es erlaubt also, im Gegensatz zu TRIM.SP, nicht nur die Modellierung von Gleichgewichtssituationen und des Falles niedriger Fluenzen. Für diese Anpassung wird das Target in eine Reihe von Schichten aufgeteilt, deren Dicke anfangs gleich ist, sich aber im Verlauf der Rechnung ändern kann. Dann wird es mit einem sogenannten Pseudoprojektil beschossen. Dessen Auswirkungen (Implantation, Versetzungen, Zerstäubung, etc.) werden berechnet und das Target für das nächste Projektil angepaßt. Jedes dieser Pseudoprojektile entspricht dabei einer wählbaren, differentiellen Beschußfluenz.
Das Programm gestattet außerdem den simultanen Beschuß eines Targets mit verschiedenen Ionen unterschiedlicher Energie zu modellieren (hier C^+ und O^+ zur Modellierung des CO^+-Beschusses). Chemische Erosion, Diffusion und Segregation werden vernachlässigt.
Sämtliche Berechnungen für diese Arbeit wurden sowohl unter Verwendung des KrC (*Wilson et al. (1977)*), als auch des ZBL (*Ziegler et al. (1985)*) Potentials für die Wechselwirkung von Ionen und Targetatomen durchgeführt. Die Unterschiede in den Ergeb-

nissen waren in allen Fällen vernachlässigbar gering.
Eine ausführliche Beschreibung der beiden Programme TRIM.SP und TRIDYN sowie ihrer physikalischen Grundlagen findet sich in *Eckstein (1991)*.

Manchmal hat man einfach Glück!

Empirisch
(Allen anderen Benutzern eines Omicron-Verdampfers im Bereich brannte regelmäßig das Filament durch. Mir nie!)

4 Aufdampfen von Kohlenstoff

4.1 Probenpräparation

4.1.1 ARTOSS

Bei sämtlichen in diesem Kapitel behandelten Messungen war das Substrat ein polierter Beryllium-Einkristall (0001). Die Kontakte für die Strommessung und das Thermoelement wurden direkt auf der Kristalloberfläche angepunktet.
Die Proben wurden im Ultrahochvakuum (Basisdruck kleiner als $1 \cdot 10^{-8}$ Pa) durch Beschuß mit einem Ar^+-Ionenstrahl (Ionenquelle 2) gereinigt. Die Energie des Strahls wurde, je nach Verunreinigung der Probe, zwischen 1 und 5 keV variiert, betrug jedoch bei der letzten Reinigungsstufe stets 1 keV. Nach diesem Beschuß war mit RBS nur noch Argon (weniger als $1.0 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}) nachweisbar. XPS-Messungen ergaben einen Restsauerstoffanteil der Oberflächenzusammensetzung unter 0.2 %. Da ca. 8 % Sauerstoff im XPS-Spektrum einer mit RBS bestimmten Menge von $2.6 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} entsprechen, sind diese verbleibenden 0.2 % Sauerstoff nach der Reinigung etwa einer zehntel Monolage (10^{14} cm^{-2}) gleichzusetzen.

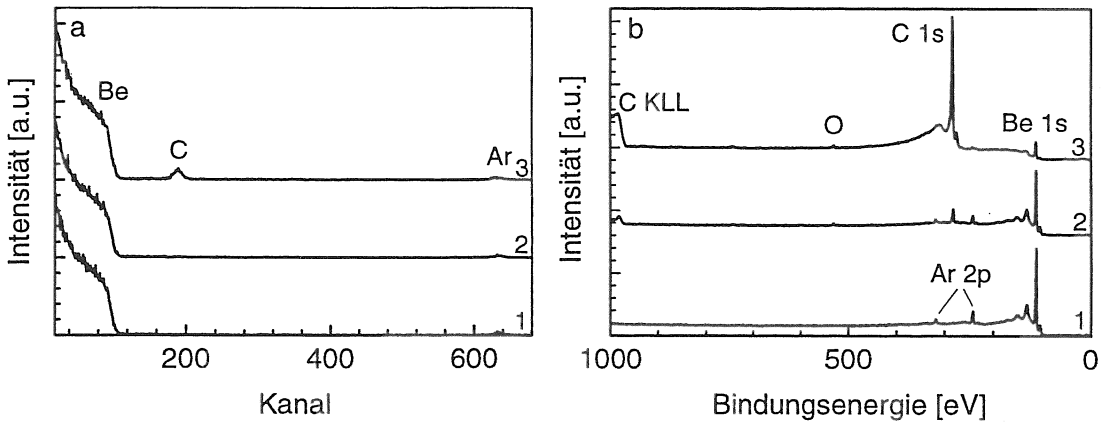

Abbildung 9: RBS- (a) und XPS-Survey-Spektren (b). Gezeigt sind 1) eine gereinigte Probe, 2) 0.20 nm (XPS) und 3) $4.86 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} (RBS) aufgedampfter Kohlenstoff.

In einem Fall ($1.042 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} Kohlenstoff) wurde nach der Argonreinigung zusätzlich mit einem Heliumstrahl der Energie 1 keV zerstäubt. Die Sauerstoffkontamination war danach vergleichbar zu der der anderen Proben. Ansonsten waren mit XPS und RBS keine weiteren Verunreinigungen mehr nachweisbar. Die in diesem Fall durchgeführte UPS-Analyse der gereinigten Probe (Abbildung 15) zeigt eine leichte Intensitätserhöhung in einem Bereich der Bindungsenergie zwischen 5 und 10 eV, die wahrscheinlich durch den erwähnten Restsauerstoff hervorgerufen wird. Zwar kann in diesem Bereich auch durch Kohlenstoff Intensität hervorgerufen werden (siehe Kapitel 4.4.1), im Gegensatz zu Sauerstoff war mit XPS aber kein Kohlenstoff mehr nachweisbar.
Auch bei dem hier herrschenden Basisdruck von weniger als $1 \cdot 10^{-8}$ Pa war über Nacht eine Erhöhung der Sauerstoffverunreinigung auf 3-4 % zu beobachten (entspricht etwa einer Monolage/Gettereigenschaft des Berylliums für Sauerstoff). Außerdem traten nach längeren Wartezeiten bis zu 0.5 % Fluor auf, welches durch die Endreinigung neuer UHV-Komponenten und/oder die Verwendung mit Teflon isolierter Leitungen in der Anlage vorhanden war. Aus diesen Gründen fand der letzte Reinigungsschritt zu Beginn jedes Experimentiertages statt.
Zu beachten ist, daß nach dem Ionenbeschuß die Probe nicht geheizt wurde. Ein Ausheilen der Einkristalloberfläche fand also nicht statt. Auch wurde die bei der Zerstäubung deponierte Argonmenge nicht durch Ausgasen verringert. Versuche in dieser Richtung zeigten, daß bereits bei Temperaturen von 473 K eine Sauerstoffkontamination von 2 bis 3 % auftrat. Dabei kann nicht sicher geschlossen werden, ob der Sauerstoff aus der Probe oder von erwärmten Teilen des Probenhalters stammt, da der Halter aus baulichen Gründen nicht getrennt ausgegast werden kann. Für die hier vorgenommen Messungen wurde daher, um den störenden Einfluß von Sauerstoff (hohe Reaktivität) zu vermeiden, auf das Heizen der Probe nach der Zerstäubung verzichtet.
Nach der Reinigung wurde dann Kohlenstoff (Goodfellow 99.999%) mit dem unter 2.1.7 beschriebenen Aufdampfer bei Raumtemperatur (300 K) aufgebracht. Der Druck in der Kammer überstieg während des Aufdampfens nur in einem Fall (C-Menge: $1.38 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) $5 \cdot 10^{-8}$ Pa.
Jede so erzeugte Schicht wurde auf die in Tabelle 2 angegebenen Temperaturen geheizt und dort für jeweils 10 min gehalten. Das Aufheizen dauerte je nach Temperatur bis zu 10 min, das Abkühlen bis zu 45 min. Der Kammerdruck während des Heizens hing stark von der gewählten Probentemperatur ab. Für die hohen Temperaturen stieg er auf bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ Pa an. Ein an der Probenhalterrückseite angebrachtes Thermoelement zeigte dabei Temperaturen bis zu 380 K. Die größte Abweichung von der Solltemperatur zu höheren Werten war stets kleiner als 7 K, zu niedrigeren kleiner als 2 K. Der Fehler in der angegebenen Temperatur ist also beispielsweise für 373 K höchstens 2 % (erstes Einsetzen weiterer Carbidbildung), für die höheren Temperaturen entsprechend geringer und wird im Folgenden vernachlässigt.
Vor dem Aufdampfen, danach und nach jedem Heizschritt (Abkühlen unter 373 K) wur-

C-Menge [10^{16} cm^{-2}]	300 K	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K
0.20 nm*	X	X	X	X	X			
0.37	X	X	X	X	X			
0.84	X	X	X					
0.99	X	X	X	X	X			
1.30	X	X	X	X	X	X		
1.38	X			X	X	X	X	
2.82	X							
3.62	X	X	X	X	X	X		
4.86	X	X	X	X	X	X	X	
5.83	X	X	X	X	X	X	X	X
10.42	X	X	X	X	X	X		

Tabelle 2: Übersicht über die in der ARTOSS-Apparatur durchgeführten Meßreihen. Für jede aufgedampfte Schicht zeigt das X die Temperaturen an, auf die sie geheizt wurde. *) Diese Kohlenstoffmenge war für RBS zu niedrig. Die angegebene Dicke ist mit XPS bestimmt.

den jeweils in-situ ein RBS-Spektrum ($^4He^+$, 1.0 MeV), zwei XPS-Spektren (Survey und Multiplex) und für $10.42 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Kohlenstoff ein UPS-Spektrum aufgenommen. Sowohl für die XPS-Messungen, als auch für die UPS-Messungen in der ARTOSS-Apparatur wurden empirisch (Auflösung, relevanter Energiebereich, Statistik, Meßzeit) die verschiedenen Meßparameter bestimmt und als feste Einstellungen gesetzt. Alle in diesem und den folgenden Kapiteln beschriebenen Messungen sind mit diesen Einstellungen vorgenommen worden. Zur näheren Erklärung der folgenden Parameter siehe Kapitel 2.1.3:

- XPS-Survey (Übersichtsspektrum):
  Analysatormodus: FAT, Bindungsenergiebereich: 0-1000 eV, Schrittweite: 1.0 eV, Analysator pass energy: 117.4 eV.

- XPS-Multiplex (Bereichsspektrum):
  Analysatormodus: FAT, Bindungsenergiebereiche: 106-123 eV (Beryllium), 277-295 eV (Kohlenstoff) und 525-542 eV (Sauerstoff), Schrittweite: 0.05 eV, Analysator pass energy: 23.5 eV.

- UPS:
  Analysatormodus: FRR, Bereich der kinetischen Energie: 0-21 eV, Schrittweite: 0,05 eV, Auflösung: 0.8 %.

Nach jeder Meßreihe war es durch die oben beschriebene Prozedur möglich, die Probe bis zu einer äquivalenten Sauberkeit zu reinigen und erneut zu verwenden.

4.1.2 XPS-Anlage

Neben den Experimenten in der ARTOSS-Apparatur fanden drei Meßreihen in der speziellen XPS-Anlage des Bereichs statt, um ihre bessere Energieauflösung (Monochromatorquelle) zu nutzen. Art und Präparation der Proben war identisch zu den ARTOSS-Schichten. Nach jeder Heiztemperatur wurden sowohl ein Survey- (pass energy hier immer 93.9 eV), als auch ein Multiplex-Spektrum (pass energy 2.95 eV) aufgenommen. Bei Meßreihe bec04 wurde jede Temperatur 30 min anstelle von 10 min gehalten. Die Druckverhältnisse waren bis zu einer Größenordnung schlechter als in der ARTOSS-Kammer. Die aufgebrachten Kohlenstoffmengen waren hier, nach Abschätzungen aufgrund des Teilchenflusses aus dem Verdampfer, vergleichbar zu den größeren Bedeckungen aus Tabelle 2.

Probe	300 K	373 K	423	473	523	573	623 K	673 K	723 K	773 K	823 K	873 K
be02	X	X		X		X		X		X		X
bec03	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
bec04	X	X		X		X		X		X		X

Tabelle 3: Übersicht über die in der XPS-Anlage durchgeführten Meßreihen analog zu Tabelle 2.

4.2 Bestimmung von Kohlenstoffmengen: RBS und XPS im Vergleich

RBS und XPS bieten unabhängig voneinander die Möglichkeit zur Bestimmung der aufgebrachten Kohlenstoffmenge (siehe Kapitel 3.1.1 bzw. 3.2.1). Um einen sinnvollen Vergleich anstellen zu können, müssen zunächst die in Frage kommenden Fehlerquellen für beide Methoden diskutiert werden.

Im Falle von RBS kann ein systematischer Fehler der Strommessung, der sowohl in die Integrale der Elementsignale als auch in die Messung des Raumwinkels eingeht (siehe Kapitel 3.1.2), auftreten. Bei der Mengenberechnung mit der Oberflächennäherung hat, durch die Division der Peakflächen durch den Raumwinkel, dieser Fehler aber nur dann einen Einfluß, wenn er für Raumwinkelbestimmung und Experiment unterschiedlich war, z.B. durch einen zwischenzeitlichen Umbau. Der statistische Fehler (Zählexperiment) in den Messungen bleibt hiervon unberührt. Er führt aber zu keiner systematischen Abweichung. Der Unterschied in den Ergebnissen für gemessenen und geometrischen berechneten Raumwinkel in Abbildung 10 ermöglicht eine Abschätzung dieses systematischen Fehlers. Danach lag er für die hier vorliegende Experimentkonfiguration in einer Größe von etwa 25 % der tatsächlichen Dosis.

Zusätzlich muß, um aus den mit RBS ermittelten Flächendichten eine Schichtdicke zu bestimmen, eine Dichte für das untersuchte Material angenommen werden. Gerade bei Kohlenstoff unterscheidet sich die Dichte aber deutlich je nach der jeweils vorliegenden

Schichtstruktur. Sie ist beispielsweise 3.515 $g\,cm^{-3}$ für Diamant, 2.267 $g\,cm^{-3}$ für Graphit und kann für glasartigen/amorphen Kohlenstoff bis auf 1.3 $g\,cm^{-3}$ abnehmen (siehe *Robertson (1992)*).

Für XPS ist die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) der Elektronen auf ihrem Weg aus der Probe von entscheidender Bedeutung. Die sogenannte universelle Kurve liefert nach *Briggs und Seah (1983)* Werte von 1.3 nm für Be 1s- und 1.2 nm für C 1s-Elektronen (erzeugt durch Magnesium K_α-Strahlung) in Kohlenstoff. Eine detaillierte Berechnung der IMFP für glasartigen Kohlenstoff von *Tanuma et al. (1988)* ergab dagegen 3.0 und 2.6 nm, in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten für diese Kohlenstoff-Form (*Lesiak et al. (1989)*). In die Berechnung der IMFP geht die Dichte des Materials nichtlinear ein. Anhand von Graphit, amorphem und glasartigem Kohlenstoff demonstrieren *Lesiak et al. (1989)* diese Abhängigkeit. Insgesamt liegen danach die inelastischen freien Weglängen in einem Bereich, der in etwa von den Ergebnissen der universellen Kurve und den Werten für glasartigen Kohlenstoff nach *Tanuma et al. (1988)* begrenzt wird. In diesem Bereich liegen auch die Werte von *Martin et al. (1985)* für dünne amorphe Kohlenstoffschichten einer Dichte von 1.90 $g\,cm^{-3}$, bei denen sich zusätzlich noch eine Abhängigkeit von der jeweiligen Schichtdicke zeigte.

Der Sachverhalt wird illustriert von Abbildung 10. In a zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung für die RBS- und XPS-Werte bei Verwendung der universellen Kurve, der theoretischen Graphitdichte und des geometrisch berechneten Raumwinkels. Für Abbildung 10 b wurden dagegen für RBS der gemessene Raumwinkel und eine Dichte von 1.80 $g\,cm^{-3}$, sowie für XPS IMFP-Werte nach einer von *Lesiak et al. (1989)* angegeben Formel für diese Dichte verwendet. Dies führt zu einer ähnlich guten Übereinstimmung. Wie erwähnt muß zur Vermeidung des systematischen Fehlers bei RBS der gemessene Raumwinkel Anwendung finden. Ebenso sind die speziell für Kohlenstoff gemessenen IMFP-Werte vorzuziehen. Die genaue Dichte der Schichten ist hier zwar unbekannt, dürfte aber durchaus in einem Bereich um 1.80 $g\,cm^{-3}$ liegen, da eine Mischung von ungeordnetem und graphitischem Kohlenstoff vorliegt. Zudem geben *Martin et al. (1985)* für mittels Magnetron-Sputtern erzeugte Schichten eine gemessene Dichte von 1.90 $g\,cm^{-3}$ an. Für solche Schichten liegt diese zwar typischerweise etwas über der aufgedampfter Schichten, da sie aber aus einer ähnlichen Zusammensetzung der verschiedenen Modifikationen bestehen, kann 1.80 $g\,cm^{-3}$ als Näherung verwendet werden.

Für einen exakten Vergleich ist zwar eine unabhängige Bestimmung der Dichte notwendig, es kann aber auf Grund von Abbildung 10 b die Aussage getroffen werden, daß unterhalb der IMFP-Werte eine gute Übereinstimmung der mit XPS und RBS ermittelten Schichtdicken vorhanden ist. Oberhalb dieser Werte ist eine Bestimmung mittels XPS aufgrund der Eigenschaften der Exponentialfunktion (siehe Kapitel 3.2.1) nicht mehr sinnvoll.

Neben der IMFP spielen die Intensitätswerte für die reinen (unendlich ausgedehnten) Elemente eine wichtige Rolle. Für Beryllium wurde dieser Wert für jede Meßreihe direkt

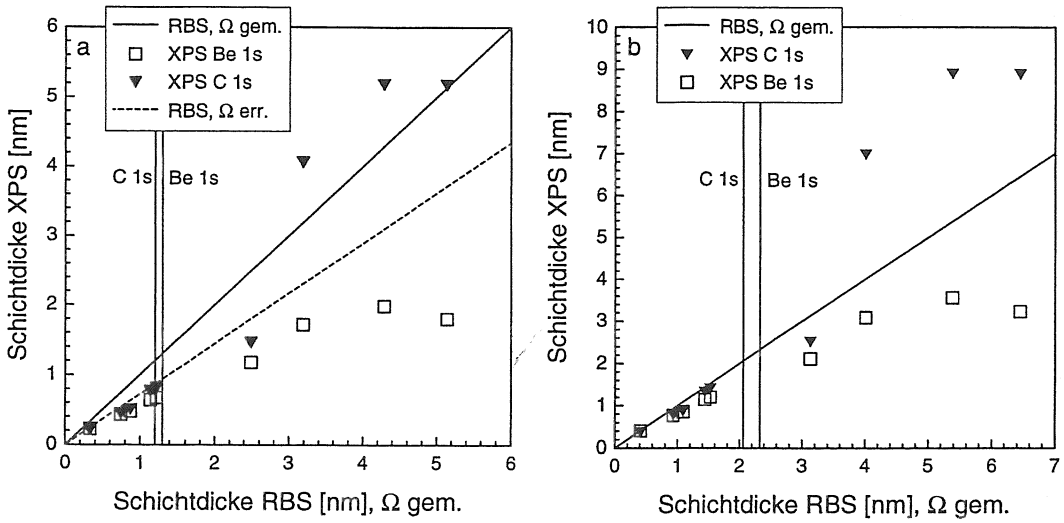

Abbildung 10: Vergleich der mit RBS und XPS bestimmten Dicken der aufgedampften Schichten mit a) Dichte 2.26 $g\,cm^{-3}$, IMFP-Werte: 1.2 nm für C 1s- und 1.3 nm für Be 1s-Elektronen in Kohlenstoff. b) Dichte: 1.80 $g\,cm^{-3}$, IMPF-Werte: 2.06 nm für C 1s- und 2.33 nm für Be 1s-Elektronen in Kohlenstoff. Die senkrechten Linien zeigen die verwendeten IMFP-Werte. Aufgetragen ist jeweils über der, für die angegebene Dichte, mit dem gemessenen Raumwinkel, errechneten RBS-Schichtdicke. In a) ist, neben der RBS-Dicke für den gemessenen Raumwinkel auch diejenige für den aus der Geometrie bestimmten Raumwinkel eingezeichnet.

an der gereinigten Probe bestimmt. Für Kohlenstoff fand, unter Berücksichtigung der Beryllium-Werte, eine Abschätzung anhand der größten deponierten Mengen statt. Die gute Übereinstimmung der aus den Be 1s- und C 1s-Signalen berechneten Dicken unterhalb der IMFP zeigt, daß der Fehler in diesen Werten gering war.
Ebenfalls Einfluß auf die mit XPS bestimmen Schichtdicken hat der Wachstumsmodus der Schichten. So wird durch Lagenwachstum die maximale Abschirmung des Substrats (bzw. maximale Intensität für das aufgebrachte Material) erreicht, während bei Inselwachstum ein Teil des Substrats unbedeckt bleibt und nicht abgeschirmt wird (bzw. ein Teil des Deckmaterials seinerseits stärker abgeschirmt wird). Liegt also kein Lagenwachstum vor, so erhält man eine zu niedrige Schichtdicke. Der Unterschied ist dabei um so größer, je höher die Inseln im Verhältnis zur Kohlenstoffmenge sind. Eine solche Abweichung zu im Vergleich zu RBS niedrigeren Werten scheint sich in Abbildung 10 b anzudeuten, allerdings ist die Dichte nicht genau bekannt und diese Abweichung ist für die kleinen Schichtdicken gerade am geringsten, weswegen nicht sicher geschlossen werden kann, daß hier kein Lagenwachstum vorliegt.
Als Fazit der vorliegenden Betrachtung wurde die Bestimmung sämtlicher Kohlenstoff-

und/oder Sauerstoffmengen mit dem gemessenen Raumwinkel durchgeführt und es wurde von einer Dichte von 1.80 $g\,cm^{-3}$, sowie den für Abbildung 10 b verwendeten inelastischen mittleren freien Weglängen ausgegangen. Unterhalb der IMFP werden die mit XPS und RBS bestimmten Schichtdicken für diese Dichte als übereinstimmend betrachtet, auch, wenn das für XPS verwendete Schichtmodell (C auf Be_2C auf Be) nicht zutreffen sollte.

4.3 Zusammensetzung und Struktur der Schichten nach dem Aufdampfen

In den C 1s-Spektren der Proben direkt nach dem Aufdampfen können mehrere Anteile unterschieden werden. Aus Kapitel 3.2.2 bereits bekannt sind die Bindungsenergien von 284.2 eV und 285.2 eV für einen graphitisch und einem ungeordnet vorliegenden Anteil des Kohlenstoffs.
Neben diesen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen herrührenden Beiträgen ist aber bereits direkt nach dem Aufdampfen ein weiterer Anteil, mit einer Bindungsenergie zwischen 282.1 eV und 282.6 eV (näheres hierzu in Kapitel 4.5), zu beobachten (siehe Abbildung 12). Für Be_2C wurden bereits von *Nieh et al. (1986)*, *Ashida und Watanabe (1997)* und *Tzeng et al. (1998)* Bindungsenergien von 282.4 eV, 281.8 eV und 282.5 eV (jeweils korrigiert auf eine Energie von 111.8 eV für metallisches Beryllium nach *Moulder et al. (1995)*) berichtet. Diese Energien liegen in dem für Metallcarbide bekannten Bereich (*Moulder et al. (1995)*). Da Diberylliumcarbid außerdem die einzige bekannte, stabile Gleichgewichtsverbindung von Kohlenstoff und Beryllium ist, kann das hier beobachtete Signal in diesem Energiebereich Be_2C zugeordnet werden.
Eine Carbidbildung während des Aufdampfens bei Raumtemperatur ist von anderen Substratmaterialien, wie Molybdän (*Reinke und Oelhafen (1999)*), Wolfram (*Luthin und Linsmeier (2000)*), Silicium und Titan (*Luthin et al. (2000)*), bereits bekannt. Bei Beryllium wurde sie hingegen noch nicht beobachtet. Allerdings sind in allen zitierten Fällen die Kohlenstoffmengen so hoch bzw. die Kohlenstoff-Schichten so dick, daß am Beryllium/Kohlenstoff-Interface emittierte Elektronen die Proben nicht mehr verlassen können, das Interface den XPS-Untersuchungen also nicht zugänglich war.
Abbildung 11 zeigt, daß der carbidische Anteil des C 1s-Signals mit zunehmender Kohlenstoffmenge deutlich abnimmt. Es liegt nahe, diesen exponentiell anmutenden Verlauf durch eine begrenzte Carbidbildung in der Be/C-Interfaceregion zu erklären. Die Carbidintensität in den Spektren steigt in diesem Bild mit wachsender Kohlenstoffmenge solange an, bis der beiden Elementen bei Raumtemperatur zugängliche Übergangsbereich am Interface aus Be_2C besteht und nimmt konkurrierend durch fortschreitende Bedeckung mit nicht carbidischem Kohlenstoff (Lambert-Beersches Gesetz) ab. Des Weiteren zeigt die Auswertung in Kapitel 4.4.2, daß die Carbidmenge nach dem Aufdampfen begrenzt ist und nur von der aufgebrachten Kohlenstoffmenge abhängt, wenn diese zu gering ist, um die für 300 K charakteristische Carbidmenge zu bilden (siehe Abbildung 19). Eine wei-

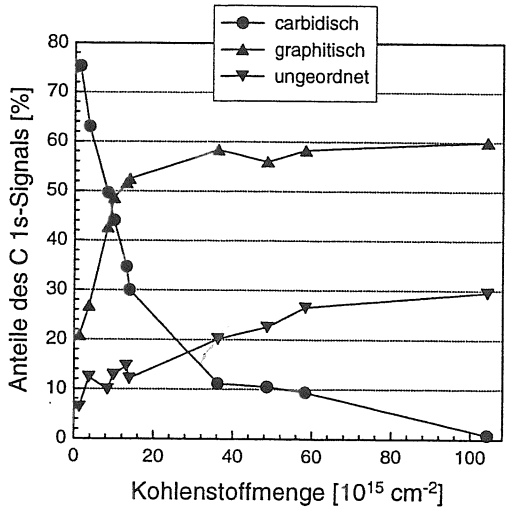

Abbildung 11: Anteile des C 1s-Signals direkt nach dem Aufdampfen bei 300 K für die unterschiedlichen aufgedampften Kohlenstoffmengen. Normiert wurde auf das jeweilige Kohlenstoff-Gesamtsignal.

tere Carbidisierung der Schichten nach längeren Standzeiten bei Raumtemperatur (bis zu 60 h im Ultrahochvakuum) wurde nicht beobachtet.
Nach Kapitel 4.4.2 liegen nach dem Aufdampfen maximal etwa $6 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} Kohlenstoffatome als Carbid vor. Dies entspricht in etwa sechs Monolagen, also deutlich mehr als einer Monolage am Interface. Allerdings ist nichts über die Rauhigkeit und eine damit verbundene Vergrößerung der tatsächlich vorliegenden Oberfläche bekannt. Weiter unten geschilderte Hinweise darauf, daß kein Lagenwachstum vorliegt, führen aber zu der Annahme, daß 6 Monolagen eher ein unterer Grenzwert sind, da bei unvollständiger Bedeckung eine größere Anzahl der Lagen innerhalb der Inseln carbidisch vorliegen muß, um die gleiche Carbidmenge zu erklären. Bereits bei Raumtemperatur carbidisiert also nicht nur der Kohlenstoff, der durch das Aufdampfen direkten Kontakt zu Beryllium hat, sondern eine deutlich dickere Schicht. Alternativ würde auch eine Carbidisierung des Außenbereichs/der Oberfläche gebildeter Kohlenstoffinseln diese erhöhte Menge erklären. Das für die Berechnung verwendete Schichtmodell greift dann allerdings nicht mehr und diese müßte anhand detaillierter Informationen über die Schichtstruktur angepaßt werden.
In den Berylliumspektren ist nach dem Aufdampfen ebenfalls bereits ein carbidischer Anteil zu beobachten. Wie das Beispiel in Abbildung 12 b zeigt, ist auch für kleine Kohlenstoffmengen eine Intensitätserhöhung bei der Carbidenergie und eine leichte Verschiebung des Signalmaximums zu beobachten. Da das dominierende Be 1s-Metallsignal asymmetrisch ist (siehe Kapitel 3.2.2) und die Carbidanteile vergleichsweise klein, ist ei-

ne Anpassung der Spektren schwierig. Qualitativ nimmt zwar die absolute Intensität des Berylliumsignals mit steigender Kohlenstoffmenge ab, sie verschwindet aber nicht. Selbst für die höchste hier hergestellte Bedeckung ($1.042 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) konnte nach dem Aufdampfen noch metallisches Beryllium nachgewiesen werden. Sein Anteil am Be 1s-Signal war auch für diese Schicht (Be-Anteil nach XPS kleiner 0.1 %) größer als der carbidische. Da also entweder freiliegendes und/oder nur wenig bedecktes Beryllium vorhanden sein muß ist dies ein Argument gegen Lagenwachstum.
Ausgeschlossen werden kann, daß energiereiche, ionisierte Teichen aus dem Verdampfer (ca. 1000 eV im Vergleich zu den thermischen Energien der neutralen Teilchen von etwa 0.1 eV) einen entscheidenden Einfluß auf die Carbidbildung während des Aufdampfens ausüben. In einem Fall wurde an die Probe eine positive Hochspannung (größer als die Spannung zwischen Filament und Verdampfungsgut im Verdampfer) angelegt, um auftretende Ionen zu reflektieren. Ein zuvor nachweisbarer Strom von ca. 50 pA wurde auf diese Weise unter die Nachweisgrenze (1 pA, also bei einer Aufdampfzeit von 1000 s etwa 10^{10} Ionen pro cm^2) abgesenkt. Die so präparierte Schicht wies eine zu den anderen Schichten vergleichbare Carbidmenge auf.
Das beobachtete Verhalten liefert, neben dem bereits erwähnten, nicht verschwindenden Metallanteil in den Be 1s-Signalen, ein weiteres Argument gegen Stranski Krastanov- oder Lagenwachstum der Schichten auf dem Substrat.
Der absolute Anteil des Carbids am C 1s-Signal steigt mit wachsender Kohlenstoffmenge zunächst an, läuft bei $13.0 \cdot 10^{15}$ cm^2 durch ein Maximum und nimmt dann stetig ab. Es wird also noch Carbid gebildet, nachdem bereits elementarer Kohlenstoff vorliegt. Wären die Teilchen aus dem Verdampfer bei Raumtemperatur auf bereits vorhandenen Carbidinseln beweglich und könnten diese verlassen, so müßte eine deckende Schicht gebildet und die Carbidbildung abgeschlossen sein, bevor dieser in den XPS-Spektren auftritt.
Für einen baugleichen Verdampfer wurde die Temperatur des Kohlenstoffs beim Aufdampfen (vergleichbare Betriebsparameter, siehe Kapitel 2.1.7) zu etwa 2500 K bestimmt (Pyrometer) und es wurden in seiner Emission massenspektrometrisch neben monoatomarem Kohlenstoff auch C_2 und C_3 nachgewiesen (*Klages (2000)*). Sublimiert Kohlenstoff bei solchen Temperaturen so setzt sich der Gesamtdampfdruck nicht nur aus Beiträgen dieser Spezies (*Hultgren (1973)*) zusammen, es bilden sich auch größere Kohlenstoff-Cluster (*Wu et al. (1998)*). Es kann also davon ausgegangen werden, daß das Schichtwachstum hier nicht ausschließlich über monoatomaren Kohlenstoff stattfindet. Abgesehen davon, daß bei Deposition größerer Cluster ein Teil der Kohlenstoffatome zu weit vom Berylliumsubstrat getrennt deponiert werden kann, um für Carbidbildung zur Verfügung zu stehen, sind die Cluster auch auf Oberflächen weniger mobil. Aus diesen Gründen können diese zu einer Intensität für elementar gebundenen Kohlenstoff führen. In welchem Modus der elementare Kohlenstoff schließlich auf dem gebildeten Carbid aufwächst, kann aus den hier vorliegenden Daten nicht geschlossen werden. Auf Grund der Cluster-Argumentation ist allerdings ebenfalls kein Lagenwachstum zu erwarten.

Im Gegensatz zu dem Carbidsignal nehmen der graphitische und der ungeordnete Anteil am Kohlenstoffsignal in Abbildung 11 kontinuierlich zu, bis sie für diese Methode der Schichtherstellung typische Werte erreichen. Bei der dicksten hier präparierten Kohlenstoffschicht lag das Verhältnis von ungeordnet zu graphitisch gebundenem Kohlenstoff nach dem Aufdampfen bei ca. 0.3. Dies ist dem nach Aufdampfen von Kohlenstoff auf Gold gemessenen Verhältnis vergleichbar (ebenfalls etwa 0.3, siehe *Luthin und Linsmeier (2000)*). Auch *Díaz et al. (1996)* finden für amorphe Kohlenstoffschichten, je nach Härte, Werte von 0.25-0.4. Allerdings sprechen sie zwar von den identischen Bindungsenergien, ordnen diese aber konkret sp^3- und sp^2-Bindungen zu (siehe Kapitel 3.2.2).

4.4 Carbidbildung durch Heizen

4.4.1 Nachweis der Carbidbildung

Unterzieht man die auf das Berylliumsubstrat aufgebrachten Schichten der in Kapitel 4.1 beschriebenen Temperaturbehandlung, so beobachtet man eine temperaturabhängige Carbidisierung des Kohlenstoffs. In Abbildung 12 ist dies anhand der XPS C 1s- und Be 1s-Spektren zweier Kohlenstoffmengen nach den Heizschritten dargestellt.
Für beide Kohlenstoffmengen zeigt sich in den Spektren eine erste weitere Carbidbildung bei 473 K. Wie die Anpassung der C 1s-Spektren (siehe Abbildung 13) zeigt, ist diese für die niedrigere Menge bei 573 K zu mehr als 90 % und für 673 K vollständig abgeschlossen. Bei der größeren Menge ist dies erst für 673 K bzw. 773 K der Fall.
Abbildung 12 b zeigt, daß für die kleineren Kohlenstoffmengen die Carbidisierung am Beryllium 1s-Signal nur durch die Verbreiterung des Signals, die Verschiebung des Maximums in Richtung der carbidischen Bindungsenergie und die Verringerung der Peakhöhe zu beobachten ist. Für die größeren Mengen bildet sich dagegen ein deutlicher Carbidpeak aus. Für Abbildung 12 d war die Kohlenstoffschicht so dick, daß nach dem Aufdampfen nur noch eine geringe Signalintensität im Beryllium 1s-Bereich vorhanden war. Nach 773 K ist (wie im entsprechenden C 1s-Spektrum) nur noch ein Carbidsignal zu beobachten, was auf die Bildung einer homogenen Be_2C-Schicht hindeutet.
Quantitativ zeigen die Ergebnisse der Anpassungen der C 1s-Spektren den bereits geschilderten Verlauf der Carbidisierung in Abbildung 13. Eine aussagekräftige Anpassung der Be 1s-Spektren durch zwei Anteile ist, wegen der leichten Asymmetrie des Metallsignals, der geringen Statistik für Beryllium, der relativ hohen Breite (1.4 bis 1.5 eV) des Carbidsignals und des (im Vergleich zu C 1s) geringeren Abstands der verschiedenen Signale schwierig. Qualitativ wird aber das anhand der C 1s-Signale demonstrierte Verhalten bestätigt.
Auffällig in Abbildung 13 b ist außerdem, daß der graphitische Anteil des Signals zunächst nahezu konstant bleibt, während der ungeordnete Anteil bereits abnimmt. Auch der in Kapitel 3.2.2 beschriebene, weitere elementare Anteil des Kohlenstoffs zeigt dieses Verhalten. In allen Fällen ist zu beobachten, daß die Abnahme dieser Anteile bei nied-

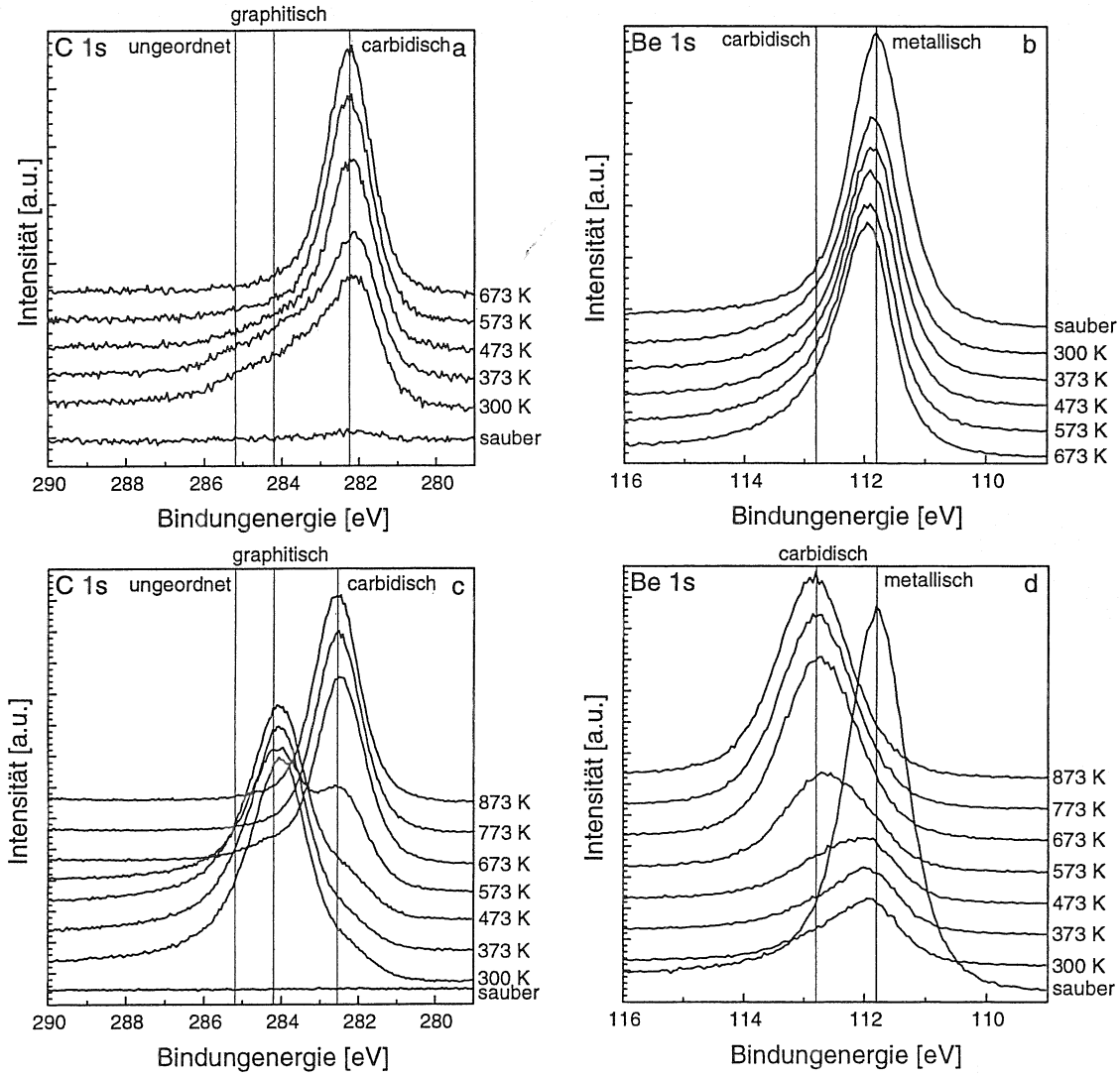

Abbildung 12: C 1s- und Be 1s-Spektren der aufgedampften Schichten nach den Heizschritten für $3.7 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} (a und b) und für $4.86 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} (c und d). Die Bindungsenergien für carbidisch und graphitisch gebundenen sowie ungeordneten Kohlenstoff bzw. carbidisch gebundenes und metallisches Beryllium sind eingezeichnet. Die Spektren sind ohne Untergrundabzug dargestellt und jeweils um einen konstanten Wert gegeneinander verschoben.

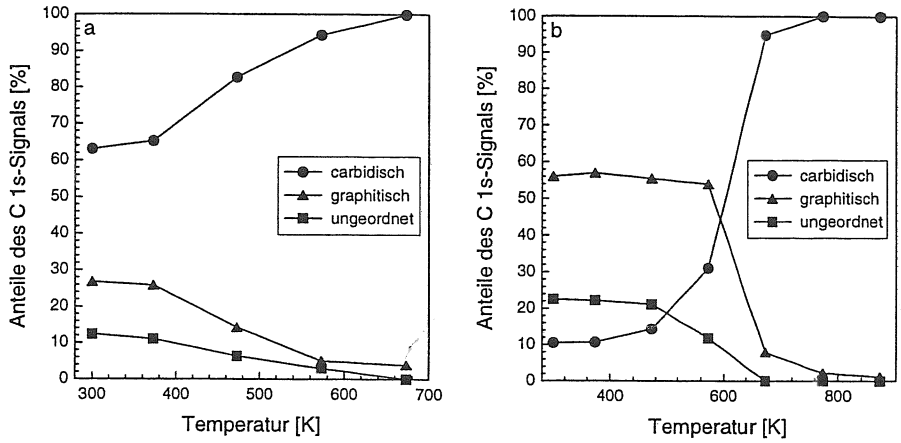

Abbildung 13: Anteile des C 1s-Signals nach den Heizschritten für a) $3.7 \cdot 10^{15}$ cm^2 und b) $4.86 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Kohlenstoff. Normiert wurde auf das Kohlenstoff-Gesamtsignal. Durch die Anpassung bedingt ergänzen sich die Anteile nicht zu 100 %

rigeren Temperaturen einsetzt bzw. stärker ist, als die des graphitischen Signalanteils. Zwei unterschiedliche Reaktionswege sind hier denkbar. Es ist möglich, daß diese Anteile bereits bei niedrigeren Temperaturen Carbid bilden können, beispielsweise, weil sie weniger stabil sind. In diesem Fall ist ihre Abnahme ein direkter Beitrag zur Carbidbildung. Auf der anderen Seite ist aber bekannt, daß Kohlenstoff auf Gold (Verhältnis graphitisch zu ungeordnet vergleichbar, aber kein Goldcarbid) durch Heizen (*Luthin und Linsmeier (2000)*) in dem hier betrachteten Temperaturbereich mit steigender Temperatur zunehmend graphitisch vorliegt. Daher ist auch denkbar, daß zunächst zumindest teilweise graphitischer Kohlenstoff gebildet wird, bevor die (indirekte) Reaktion zu Carbid erfolgt.

Abbildung 13 a zeigt nun, daß auch für die niedrigsten aufgedampften Kohlenstoffmengen bereits ein graphitischer Anteil vorhanden ist und bei Temperaturen zu Carbid reagiert, bei denen in Abbildung 13 b der graphitische Anteil noch keine Abnahme zeigt. Da dieser also bei vergleichbaren Temperaturen ebenfalls reagieren kann, liegt die Vermutung nahe, daß seine relative Konstanz über eine Graphitisierung der beiden anderen Anteile erreicht wird. Die direkte Carbidisierung der beiden anderen Anteile ist jedoch auf Grund der gleichen Argumentation ebenfalls möglich. Es handelt sich hier also um zwei konkurrierende Prozesse. Welcher bevorzugt wird, ist durch die lokale Verfügbarkeit von Beryllium zur Carbidbildung sicher maßgeblich mitbestimmt. Das beobachtete Verhalten spricht in jedem Fall aber gegen unterschiedliche Aktivierungstemperaturen der Kohlenstoffanteile für die Carbidbildung.

Um den absoluten Umsatz der Reaktion bei einem Heizschritt abschätzen zu können, ist zu beachten, daß die in der Carbidschicht emittierten Elektronen den verbleibenden Koh-

lenstoff durchqueren müssen. Die Abschwächung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz in der jeweiligen Schichtstruktur spielt also eine wichtige Rolle. Eine genauere Betrachtung hierzu findet sich in Kapitel 4.4.2. Der prozentuale Carbidanteil des Kohlenstoff 1s-Signals ist, wie Abbildung 14 zeigt, sowohl abhängig von der Temperatur, als auch von der vorhandenen Kohlenstoffmenge. Die Form der Kurven für 300, 373 und 473 K deutet jedoch auf einen exponentiellen Zusammenhang, gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz hin. Die auffällige Abweichung von diesem Verhalten ab 573 K wird weiter unten ausführlich diskutiert. Insgesamt kann für alle hier behandelten Fälle von einer vollständigen Carbidisierung des Kohlenstoffs bei 773 K ausgegangen werden.

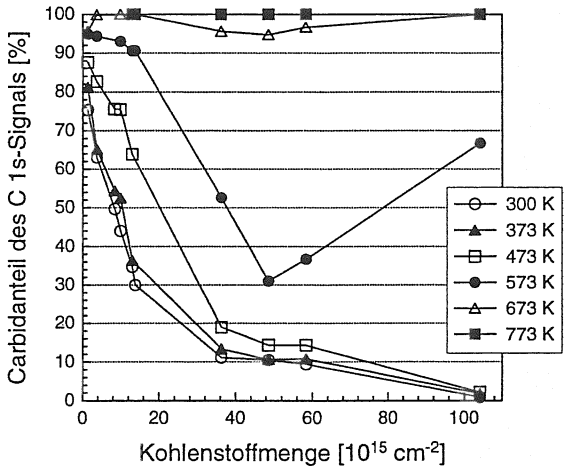

Abbildung 14: Carbidanteile des C 1s-Signals in Abhängigkeit von Temperatur und Kohlenstoffmenge. Normiert wurde auf das jeweilige Kohlenstoff-Gesamtsignal.

Die in Abbildung 15 dargestellten, nach den einzelnen Heizschritten für eine deponierte Kohlenstoffmenge von $1.042 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} aufgenommenen UPS-Spektren bestätigen die anhand der XPS-Spektren beobachtete Carbidbildung.
Das Spektrum der sauberen Probe zeigt die Fermikante des metallischen Berylliums und eine leichtes Intensitätsmaximum zwischen 5 und 10 eV Bindungsenergie. Da auch mittels XPS noch Sauerstoff nachgewiesen wurde und bekannt ist, daß die Sauerstoff 2p-Bänder in diesem Energiebereich liegen (z.B. 6.3 eV für Sauerstoff auf Wolfram nach *Riffe und Wertheim (1998)*, zwischen 9 und 10 eV für Berylliumoxid nach Hartree-Fock-Rechnungen von *Lichanot et al. (1992)*), kann angenommen werden, daß dieses Maximum auf Sauerstoff zurückzuführen ist. Allerdings kann ein Signal in diesen Energiebereich auch von Kohlenstoff hervorgerufen werden, wie das Spektrum direkt nach dem Aufdampfen (300 K) zeigt.
Dort ist ein breites Maximum um etwa 7 eV zu beobachten, das große Ähnlichkeit mit dem Spektrum einer durch Magnetron-Sputtern (*Schelz et al. (1996)*) bzw. einer durch

Aufdampfen (*Reinke und Oelhafen (1997)*) erzeugten Kohlenstoffschicht aufweist. Dieses Maximum ist nach *Schelz et al. (1996)* auf σ-Bindungen des Kohlenstoffs zurückzuführen. Ein von ihnen berichtetes zweites, wesentlich schwächeres Maximum bei etwa 5 eV, hervorgerufen durch π-Bindungen kann in Abbildung 15 allerdings nicht beobachtet werden. In allen Fällen wird zwischen 5 und 10 eV eine Überlagerung der von Kohlenstoff und Sauerstoff hervorgerufenen Intensitäten zu beobachten sein, wobei Sauerstoff nach der Hartree-Fock-Rechnung tendenziell bei höheren Bindungsenergien zu erwarten ist.

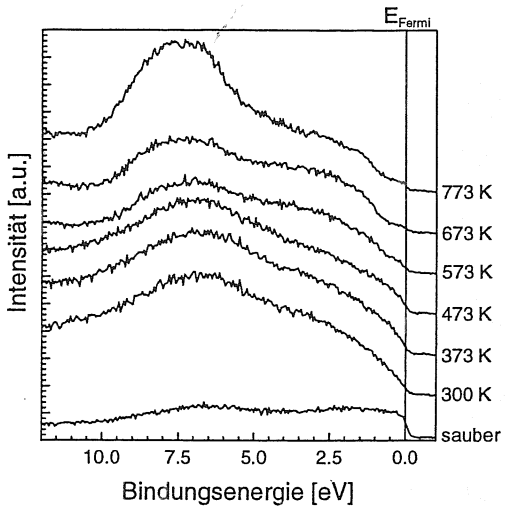

Abbildung 15: UPS-Spektren nach den einzelnen Heizschritten für $1.042 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} Kohlenstoff. Die eingezeichnete Fermi-Energie wurde anhand der Fermi-Kante des sauberen Berylliums bestimmt.

Für Be_2C (100) wurde in Photoemissionsspektren ein Valenzbandmaximum mit einer Bindungsenergie von 1.3 eV beobachtet (*Tzeng et al. (1998)* und *Tzeng et al. (1999)*). Für eine Photonenenergie von 22 eV ergab sich dort eine deutlich erhöhte Intensität der Photoemission zwischen 1.3 und etwa 3 eV. Das hier beobachtete Signal bei etwa 2 eV, das ab 573 K deutlich hervortritt, kann daher Be_2C zugeordnet werden. Theoretische Berechnungen der Be_2C-Bandstruktur (siehe *Herzig und Redinger (1985)*, *Disko et al. (1986)* und *Corkill und Cohen (1993)*) führen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich Bandlücke und Valenzbandmaximum bzw. Angaben für die Fermienergie und lassen daher einen aussagekräftigen Vergleich nicht zu.
Da UPS nur auf die ersten 2 bis 3 Atomlagen empfindlich ist, war dort für 573 K bereits Be_2C vorhanden, während für die niedrigeren Temperaturen das vorhandene Carbid so tief lag, daß es zwar mit XPS, nicht aber mit UPS wahrgenommen werden konnte. Neben einer weitgehenden Carbidisierung kann diese Beobachtung allerdings auch auf die weiter unten behandelte Veränderung der Probenoberfläche, die auch für diese Probe auftrat,

zurückzuführen sein. Für 673 K lag der Kohlenstoff (nach XPS) bereits vollständig als Carbid vor, wodurch das Signal im korrespondierenden UPS-Spektrum erklärt werden kann.
Auch die Entwicklung im Bereich der Fermikante zeigt die Bildung von Berylliumcarbid. Nach dem Aufdampfen ist die deutliche Fermikante des Berylliums wie erwartet verschwunden (nach XPS fast völlig abdeckende Kohlenstoff-Schicht). Für 573 K und noch mehr für 673 K nimmt dann die Intensität direkt unterhalb der Fermikante stark ab. Eine Abschätzung der halben Höhe des Intensitätsanstiegs ergibt einen verarmten Bereich von ca. 1.2 eV (± 0.2 eV) in guter Übereinstimmung mit dem erwähnten Valenzbandmaximum von 1.3 eV für Be_2C (001). Darauf, daß ein guter Vergleich der Ergebnisse möglich ist, deuten ebenfalls erste Röntgendiffraktometrie-Messungen hin, die Hinweise darauf liefern, daß die Be_2C-Schicht epitaktisch auf dem Beryllium-Einkristall vorliegt (*Göbel (2000)*).
Die mit der Temperatur ansteigende Sauerstoff-Kontamination führt dazu, daß das dominierende Maximum in den UPS-Spektren trotz der Carbidbildung zwischen 5 und 10 eV liegt und für 773 K deutlich an Intensität gewinnt. Bei 773 K erreicht sie etwa 8 %. Das XPS Be 1s-Signal zeigt für diese Temperatur eine deutlich erkennbare Intensität für oxidisch gebundenes Beryllium. Ob allerdings der gesamte Sauerstoff in Berylliumoxid gebunden ist oder teilweise adsorbiert vorliegt, kann aus den O 1s-Spektren nicht abgeleitet werden. Wie erwartet, ist das Maximum in den UPS-Spektren leicht zu höheren Energien verschoben.
Neben dem Nachweis der Carbidisierung bietet XPS die Möglichkeit, Aussagen über die Stöchiometrie der erzeugten Carbidschichten zu treffen. Für die größeren Kohlenstoffmengen zeigt Abbildung 16 a die Entwicklung der Oberflächenzusammensetzung der Proben im Verlauf der Temperaturbehandlung. Ist ausreichend Kohlenstoff vorhanden, um im gesamten Tiefenbereich der XPS-Analyse Be_2C zu bilden, so beobachtet man ab etwa 673 K in guter Näherung eine der theoretischen Be_2C-Stöchiometrie entsprechende Zusammensetzung. Ist dies nicht der Fall, so zeigen die entsprechenden Graphen lediglich eine prozentuale Zunahme des Berylliumanteils bzw. eine Abnahme des Kohlenstoffanteils. Der Verlauf der Carbidbildung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt sich hier wie bereits anhand der Spektren geschildert.
Allerdings ist ebenfalls typisch, daß mit einem Beryllium zu Kohlenstoff-Verhältnis von 69:29 der theoretische Wert von 67:33 nicht exakt erreicht wird. Dies erklärt sich durch die vorliegende Sauerstoffverunreinigung. Die Abschwächung der austretenden Elektronen durch den Sauerstoff an der Oberfläche ist für Beryllium (höhere kinetische Energie der Elektronen, also höhere IMFP) geringer, als für Kohlenstoff. Daher wird der Berylliumanteil über- und der Kohlenstoffanteil unterschätzt. Daneben kann ein Teil des Berylliums durch Sauerstoff gebunden werden, was zu niedrigeren Werten von Beryllium und Kohlenstoff führt, wie beispielsweise in Abbildung 16 b. Es kann daher insgesamt davon ausgegangen werden, daß sich durch die Temperaturbehandlung eine stöchiome-

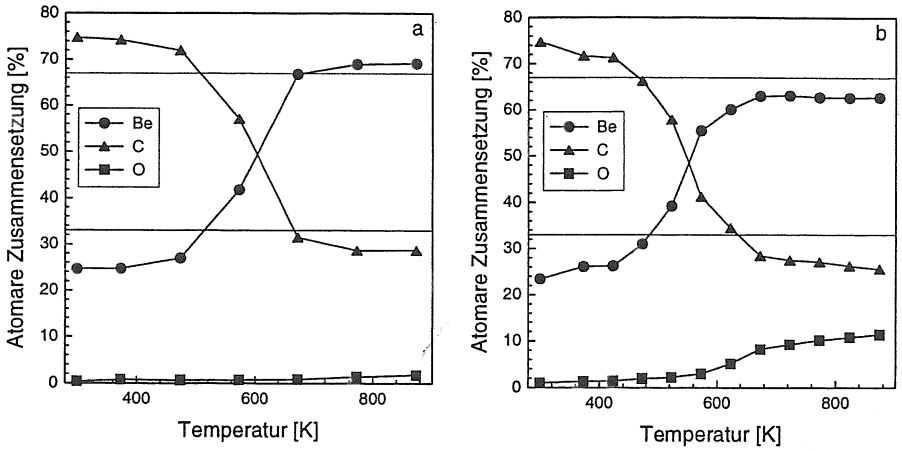

Abbildung 16: Oberflächenzusammensetzung nach den verschiedenen Heizschritten für a) $4.86 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Kohlenstoff und b) die Probe bec03 (XPS-Apparatur). Die angegebenen relativen Konzentrationen wurden aus XPS-Survey-Spektren unter Zuhilfenahme der Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Elemente bestimmt. Die waagrechten Linien repräsentieren die theoretische Be_2C-Stöchiometrie.

trische Be_2C-Schicht ausbildet. Da ab 773 K die Anpassung der C 1s- und Be 1s-Signale in den Spektren, bei ausreichender Kohlenstoffmenge, durch einen einzigen Peak sehr gut ist (siehe Abbildungen 7 und 8), kann zusätzlich auf eine vollständig deckende, homogene Schicht geschlossen werden, die nach *Göbel (2000)* epitaktisch auf dem Berylliumkristall vorliegt.

Im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Werten (siehe Tabelle 1) wurde hier die Carbidbildung bei deutlich niedrigeren Temperaturen beobachtet. Da die Kontamination der Proben, gerade in Bezug auf Sauerstoff, hier wesentlich geringer war (siehe z.B. Abbildung 16 a), kann davon ausgegangen werden, daß dieser Temperaturunterschied durch die beschriebenen Verunreinigungen verursacht wird. Eine naheliegende Erklärung ist, daß durch diese eine Diffusion von Beryllium und/oder Kohlenstoff erst bei höheren Temperaturen möglich wird und daher erst dort Carbid entstehen kann. Gerade die Untersuchungen von *Nieh et al. (1986)* deuten daher, im Gegensatz zu ihren Schlußfolgerungen, auf einen Einfluß von Berylliumoxid am Beryllium/Kohlenstoff-Interface auf die Diffusion hin.

Zwar waren, wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, die in der Literatur untersuchten Schichten wesentlich dicker, zumindest *Anderl et al. (1999)* hätten jedoch, verglichen mit den hier aufgebrachten Kohlenstoffmengen, an ihrer 10 nm dicken Kohlenstoffschicht (je nach Dichte ungefähr $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) bereits unterhalb von 673 K eine Interdiffusion von Kohlenstoff und Beryllium nachweisen müssen.

Eine Erhöhung der Sauerstoffmenge war nach der Carbidbildung auch nach längeren

Standzeiten bei Raumtemperatur (bis ca. 15 h, Ultrahochvakuum) nicht zu beobachten. Für sauberes Beryllium ergibt sich dagegen unter den gleichen Bedingungen eine Sauerstoffanlagerung etwa in der Größe einer Monolage. Die Messungen in der XPS-Anlage, bei denen noch ein deutlicher Sauerstoff-Zuwachs stattfand, nachdem der gesamte Kohlenstoff bereits als Carbid vorlag (siehe Abbildung 16 b), zeigen aber, daß zumindest bei Temperaturen oberhalb von etwa 650 K Berylliumcarbid (Bildungsenthalpie -117 kJ/mol) zu einem gewissen Grad mit Sauerstoff reagiert und Berylliumoxid (Bildungsenthalpie -608 kJ/mol) gebildet wird.

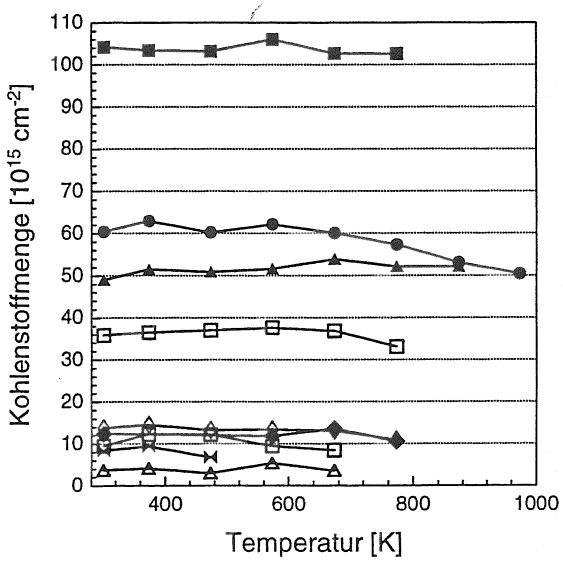

Abbildung 17: Mit RBS bestimmte Kohlenstoffmengen nach den Heizschritten. Die Werte einer Meßreihe sind jeweils durch eine Linie verbunden.

Die mit RBS bestimmten Kohlenstoffmengen nach den jeweiligen Heizschritten zeigt Abbildung 17. In einem Temperaturbereich von 300 K bis 673 K ist im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung der bei Raumtemperatur aufgebrachten Kohlenstoffmengen durch die Temperaturbehandlung zu beobachten. Ein Verlust von Kohlenstoff durch Erosion oder Diffusion in das Volumen der Probe (keine diffusionstypische asymmetrische Form der Kohlenstoff-Signale, das heißt kein langsames Abflachen zu niedrigen Streuenergien) findet also nicht statt. Für höhere Temperaturen deutet sich bei einem Teil der Meßreihen ein leichter Kohlenstoffverlust an, eine Systematik ist aber nicht zu erkennen.

Nach den 673 K-Heizschritten trat für die beiden größten aufgedampften Kohlenstoffmengen und bei der Kohlenstoff-Implantation (siehe Kapitel 5.5) eine auch mit bloßen Auge erkennbare Veränderung der Probenoberfläche auf, die, wie Abbildung 14 zeigt, mit einer unerwartet hohen Carbidbildung bereits bei 573 K einher ging. Sie hatte aber

keinen meßbaren Einfluß auf die vorhandenen Kohlenstoffmengen, kann also nicht auf eine Erosion der Oberfläche zurückzuführen sein.
Der Bereich, in dem diese Veränderung auftrat, erwies sich nach Ausschleusen der Probe als identisch zu dem Bereich des RBS-Strahlflecks. Der ebenfalls bedampfte Bereich außerhalb dieses Analyseflecks zeigte diese Veränderung dagegen ebenso wenig, wie aus vergleichbaren Kohlenstoffmengen in der XPS-Anlage erzeugte Be_2C-Schichten, an denen keine Ionenstrahlanalyse durchgeführt wurde.

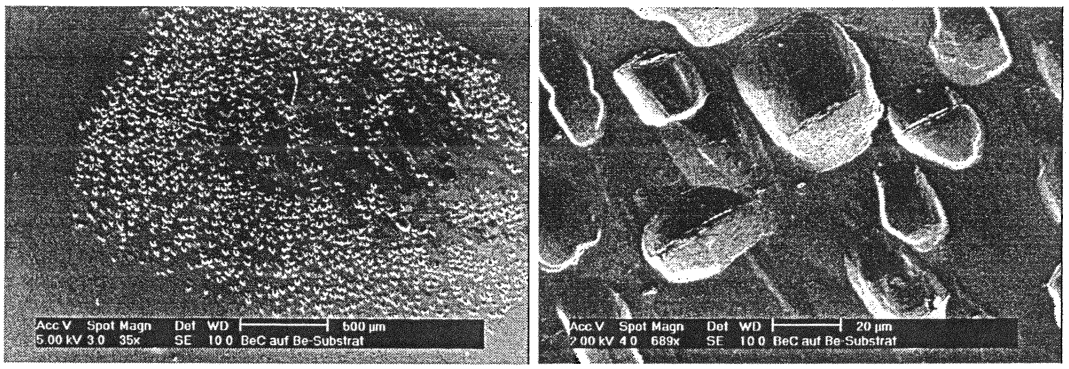

Abbildung 18: Raster-Elektronen-Mikroskopie- (REM) Aufnahmen einer Probe, die im Bereich des MeV-Heliumstrahlflecks Blistering zeigte. a) Aufnahme des gesamten Strahlflecks b) Einzelne Perforationen der Oberfläche.

Anhand dieser Informationen und der in Abbildung 18 gezeigten REM-Aufnahmen der Oberfläche kann die vorliegende Oberflächenveränderung als Blistering identifiziert werden. Durch den monoenergetischen Analysestrahl reichert sich in der Probe lokal Helium an. Diese führt zu Spannungen in der Probe (im Extremfall Bildung von Gasblasen) und schließlich zu den beobachteten Aufwölbungen und Rissen (siehe Abbildung 18 b). Effekte dieser Art werden für Helium-Beschuß bei vielen Materialien beobachtet. Durch die hohen eingestrahlten Dosen bei der RBS-Analyse (jeweils 50 μC) wird insgesamt auch die Größenordnung der Grenzfluenz für Blistering von etwa $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} erreicht. Inwieweit der Effekt erst durch eine Akkumulation des Heliums während des Heizens oder direkt bei der Analyse (Raumtemperatur) auftrat, konnte auf Grund des Experimentablaufs nicht festgestellt werden. Es ist aber anzunehmen, daß die erhöhten Temperaturen das Wachstum von „Gasblasen“ durch Heliumdiffusion begünstigen. Eine ausführliche Behandlung dieses Effektes findet sich in *Scherzer (1983)*.
Auffallend ist, daß das Blistering nur für die höchsten aufgedampften Kohlenstoffmengen (und bei der noch größeren deponierten C-Menge nach C^+-Beschuß) auftrat, trotz des identischen Experimentablaufs für alle aufgebrachten Mengen. Eine mögliche Erklärung hierfür bietet eine wesentlich geringere mechanische Belastbarkeit bzw. größere Sprödigkeit des salzartigen Berylliumcarbids im Vergleich zum metallischen Einkristall. Durch

Ausheilen des Systems bei den höheren Temperaturen (epitaktische Schichten) können zusätzliche Verspannungen auftreten (Be_2C: Antifluorit-Struktur, Gitterkonstante 0.4342 nm; Beryllium: Hexagonal, Gitterkonstante 0.229 nm), die zu einer Schwächung der Materialstruktur führen und so das Blistering begünstigen. Eine weitere mögliche Erklärung wäre eine Blockade der Emission des Heliums durch die Carbidschicht, während metallisches Beryllium diese gestattet.
Das Blistering erklärt auch die vergleichsweise zu hohen Carbidanteile in den XPS-Messungen für die beiden höchsten aufgebrachten Kohlenstoffmengen, da eine wesentliche Veränderung der Probenstruktur stattgefunden hat. Durch die Perforation der Oberfläche kommt eine größere absolute Be_2C-Menge in den Bereich der XPS-Analyse. Außerdem findet durch die Materialbewegung eine zusätzliche Durchmischung statt, die eine weitere Carbidbildung ermöglicht.
In Hinblick auf die erste Wand in Fusionsanlagen wird Blistering allerdings keine Rolle spielen, da bekannt ist, daß bei einer breiten Energie- und/oder Einfallswinkelverteilung der Ionen dieser Effekt nicht oder nur stark abgeschwächt auftritt (*Terreault (1980)*).

4.4.2 Quantitative Behandlung der Carbidbildung

Geht man in Näherung von einer Schichtstruktur aus, bei der der elementare Kohlenstoff auf dem Carbid liegt und kombiniert dies mit den RBS-Resultaten, so erhält man die absolut vorliegende Carbidmenge $Be_2C(T, C_g)$ in cm^{-2}, wie folgt:

$$Be_2C(T, C_g) = C_g - C_e(T) \tag{13}$$

Wobei C_g die nach RBS vorhandene Kohlenstoffmenge und $C_e(T)$ die für eine bestimmte Temperatur noch elementar vorliegende Kohlenstoffmenge ist. Für diese gilt mit der aus dem C 1s-Signal (nicht carbidischer Teil) errechneten Dicke des elementar gebundenen Kohlenstoffs $d_{C_e}(T)$ nach Gleichung 11, dessen Dichte ρ_{C_e} (hier 1.80 $\mathrm{g\,cm}^{-3}$, siehe Vergleich XPS-RBS) und der Masse eines Kohlenstoffatoms M_C:

$$C_e(T) = \frac{d_{C_e}(T) \cdot \rho_{C_e}}{M_C} \tag{14}$$

Sinnvoll anwendbar ist diese Berechnungsmethode nur für Schichtdicken des elementaren Kohlenstoffs, die kleiner als die IMFP der emittierten C 1s-Elektronen in Kohlenstoff sind. Gegenüber der direkten Berechnung der Be_2C-Mengen aus dem XPS-Signal hat diese Methode aber entscheidende Vorteile. Es sind größere Be_2C-Mengen zugänglich, da das elementare Signal verwendet wird (wird kleiner mit wachsender Be_2C-Menge). Es muß keine Abschwächung durch eine Deckschicht berücksichtigt werden und es ist nicht nötig die inelastische mittlere freien Weglänge der C 1s-Elektronen in Be_2C, bzw. die hier vorliegende Dichte des Diberylliumcarbids zu kennen. Die Resultate der Auswertung sind in Abbildung 19 dargestellt.

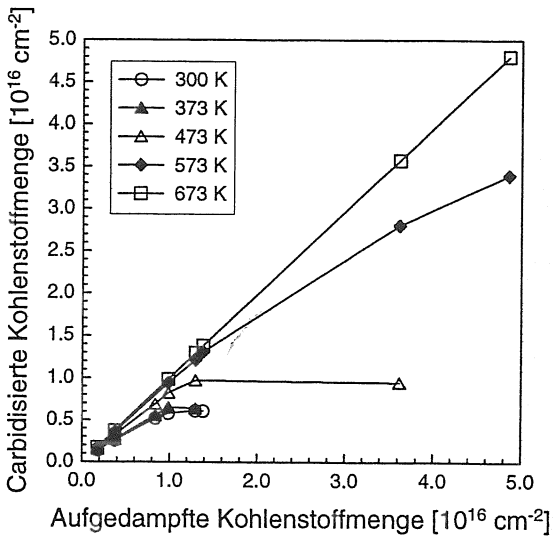

Abbildung 19: Carbidisierte Kohlenstoffmengen in Abhängigkeit von der Temperatur und der deponierten Menge.

Ähnlich wie von *Miller (1997)* für Titanschichten auf Kohlenstoff beobachtet, deutet sich hier die Einstellung einer für jede Temperatur charakteristischen Carbidmenge an, insofern ausreichend Kohlenstoff aufgebracht wurde.
Neben dieser Temperaturabhängigkeit stellt sich die Frage nach einer Zeitabhängigkeit der Carbidbildung. Um zu klären, ob eine solche vorliegt, wurde für eine Meßreihe jede Temperatur 30 min (anstelle von 10 min) gehalten (bec04). Ein Vergleich der bei dieser Meßreihe für die verschiedenen Temperaturen gebildeten Carbidmengen mit den entsprechenden Werten der anderen Meßreihen ergab keine aussagekräftigen Abweichungen. Dies gilt ebenfalls für die in Abbildung 16 b gezeigte Meßreihe (bec03), bei der in 50 K-Schritten (anstatt 100 K) geheizt wurde (wesentlich höhere integrale Heizzeit). Auch ein zusätzlicher Heizzyklus bei einer ARTOSS-Meßreihe (473 K für weitere 30 min), führte zu keiner weiteren Carbidbildung. Ebenfalls in Betracht zu ziehen sind die Temperaturrampen während des Aufheizens und Abkühlens zwischen den Heizschritten. Obwohl diese unterschiedlich waren, schlägt sich dies nicht in Unterschieden der jeweils gebildeten Carbidmengen nieder.
Hieraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die ablaufende Reaktion entweder innerhalb von 10 min komplett abgeschlossen ist, oder der Zeitabhängigkeit eine Skala zugrunde liegt, die für die hier betrachteten, unterschiedlichen Heizdauern zu keinen meßbaren Unterschieden der gebildeten Carbidmengen führt. Für wesentlich dickere und stark verunreinigte Kohlenstoffschichten fanden *Ashida und Watanabe (1997)* (siehe Tabelle 1) hingegen eine zeitabhängige Carbidbildung auf einer vergleichbaren Zeitskala (vollständig nach 60 min), die sie auf einen Nukleationsprozess zurückführen. Aufgrund der

Schichtzusammensetzungen und der betrachteten Temperaturen (873 und 973 K) sind die Ergebnisse jedoch nur schwer vergleichbar. Neben *Ashida und Watanabe (1997)* fanden auch *Anderl et al. (1999)* (bzw. *Anderl et al. (1997)*) eine relativ schnelle, zeitabhängige Diffusion von Beryllium in eine Kohlenstoffschicht anhand von Auger-Tiefenprofilen (20 nm/h bei 673 K). Allerdings beobachteten sie keinerlei Diffusion unterhalb von 673 K und die Schichten enthielten bis zu 20 % Sauerstoff. Angesichts dieser Ergebnisse ist es verwunderlich, daß hier kein Unterschied in den Carbidmengen nach 10 und 30 Minuten Heizzeit festgestellt wurde, zumal für die 30-Minuten Meßreihe nicht nur das einzelne Heizintervall größer, sondern die integrale Heizzeit dieser Meßreihe im Vergleich noch wesentlich höher ist.
Unwahrscheinlich ist, daß die unterschiedlichen Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs aufgrund verschiedener Aktivierungsenergien für den beobachteten Zusammenhang verantwortlich sind, wie im vorangehenden Kapitel gezeigt wurde.
Eine mögliche Erklärung ist hingegen, daß bei niedrigen Temperaturen zunächst die Oberfläche gebildeter Kohlenstoffinseln carbidisiert und erst bei höheren Temperaturen das Innere dieser Inseln. Darauf, daß Beryllium die bewegliche Spezies ist, deuten Untersuchungen von *Roth et al. (1997b)* an a-C:D-Schichten hin. Allerdings ist für ein solches Modell die durchgeführte XPS-Auswertung nur begrenzt gültig (Annahme einer Schichtstruktur). Exakte Informationen über die vorliegenden Strukturen wären nötig, um sie entsprechend anzupassen.
Ebenfalls vorstellbar ist eine Diffusion für die das bereits gebildete Carbid eine in ihrem Verlauf wachsende Barriere bildet. Je nach Temperatur können dann unterschiedlich dicke Barrieren überwunden werden. Das Auftreten von Blistering für die größeren deponierten Kohlenstoffmengen ist möglicherweise gerade eine Folge einer solchen Diffusionsbarrieren-Eigenschaft von Berylliumcarbid, welches sehr geringe Atomabstände aufweist (Antifluorit-Struktur, Gitterkonstante 0.4342 nm).
Insgesamt kann festgehalten werden, daß für die hier betrachteten Kohlenstoffmengen und Temperaturen die Einstellung nur von der Temperatur abhängiger, begrenzter Carbidmengen beobachtet wurde. Eine Zeitabhängigkeit wurde im Unterschied zu aus der Literatur bekannten Ergebnissen nicht beobachtet. Eine genaue Klärung des zugrunde liegenden Mechanismus der Carbidbildung erfordert jedoch weitere Untersuchungen.

4.5 C 1s- und Be 1s-Bindungsenergien in Diberylliumcarbid

Wie bereits erwähnt, sind in der Literatur verschiedene Angaben für die C 1s-Bindungsenergien in Be_2C zu finden. Sämtliche hier gemessenen Werte sind mit Hilfe der zu Beginn jeder Meßreihe (gereinigte Probe) bestimmten Position des metallischen Be 1s-Signals korrigiert. Es wurde eine Be 1s-Energie von 111.80 eV (bezogen auf Au $4f_{7/2}$ bei 84.0 eV nach *Moulder et al. (1995)*) angenommen.
Die Abhängigkeit der C 1s-Bindungsenergie von der vorhandenen Kohlenstoffmenge zeigt

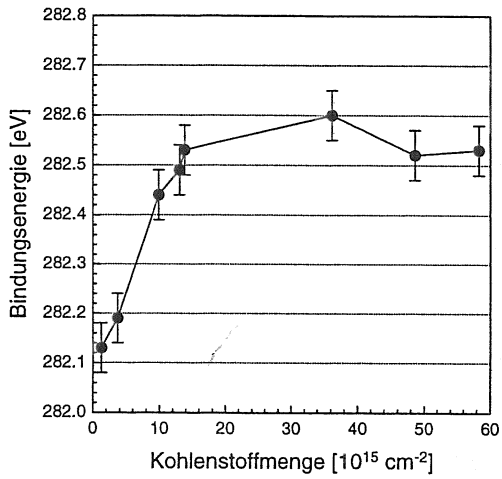

Abbildung 20: C 1s-Bindungsenergien für Be_2C bei den verschiedenen aufgedampften Kohlenstoffmengen, gemessen jeweils nach vollständiger Carbidisierung. Die eingezeichneten Fehler entsprechen der Meßschrittweite von 0.05 eV.

Abbildung 20. Für eine derartige Energieverschiebung liegt es nahe, einen Teilchengrößeneffekt als Ursache in Betracht zu ziehen. Daß ein solcher vorliegt, ist jedoch unwahrscheinlich, da bekannt ist (siehe beispielsweise *Mason (1982)* und *Kohiki und Ikeda (1986)*), daß die Verschiebung der Bindungsenergie hierbei gewöhnlich zu niedrigeren Energien, also in die entgegengesetzte Richtung, erfolgt. Zudem ist, wie erwähnt, nach dem Heizen keine ausgeprägte Inselstruktur mehr zu erwarten.
Eine denkbare Erklärung der hier vorliegenden Abhängigkeit der Bindungsenergie kann der für kleinere Mengen Be_2C stärkere Einfluß des Beryllium-Substrats sein. Für diese kleinen Mengen stellt der Kristall den Großteil der Umgebung des vorhandenen Carbids. Da bekannt ist, daß im Be_2C-Molekül ein starker Ladungstransfer von Beryllium zu Kohlenstoff vorliegt (nominelle Ladung des Kohlenstoffs: -3.0 bis -3.5, siehe *Herzig und Redinger (1985)*), ist vorstellbar, daß vom metallischen Substrat eine weitere Ladungsverschiebung zum positiv geladenen Beryllium stattfindet, bzw. die negative Ladung des Kohlenstoffs noch verstärkt wird. Da eine höhere negative Ladung eine größere Elektronendichte bedeutet, führt dies zu einer Verringerung der Bindungsenergie (z.B. 284.2 eV für Graphit und 282.1 bis 282.6 für Be_2C). Mit wachsender Be_2C-Menge verringert sich dieser Einfluß des Substrats und die Bindungsenergie steigt, wie beobachtet. Hierbei handelt sich hierbei um einen sogenannten initial state effect. Eine kontroverse Diskussion der Beiträge von initial und/oder final state Effekten zu der für verschiedene Systeme beobachteten Verschiebung von Rumpfniveau-Bindungsenergien, findet sich in *Egelhoff (1987)*.
Eine weitere Erklärungsmöglichkeit bietet eine Verschiebung der Bindungsenergie durch

die Oberfläche (surface core level shift), ähnlich, wie z.B. für Beryllium beobachtet (siehe *Tzeng et al. (1998)* und *Johansson et al. (1993)*). Diese kann für die geringen Schichtdicken das Spektrum dominieren und verliert mit zunehmender Ausdehnung des Carbids an Einfluß.
Unter Berücksichtigung dieser Energieverschiebung für kleine Kohlenstoffmengen läßt sich dann aus Abbildung 20 ein Volumenwert der C 1s-Bindungsenergie in Be_2C von 282.55 $\pm$0.05 eV ableiten. Die Energieverschiebung gegenüber graphitisch gebundenem Kohlenstoff beträgt also -1.35 $\pm$ 0.05 eV.
Die Bestimmung der Be 1s-Bindungsenergie in Be_2C ist wegen der Verwendung von Beryllium als Substrat bzw. der damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Anpassung der Spektren nur für Carbidschichten durchgeführt worden, die dick genug waren, damit im Be 1s-Spektrum nach der Carbidbildung nur ein einziger Peak vorhanden war. Eine mögliche Peakverschiebung durch andere Signalanteile kann also ausgeschlossen werden. Für diese Schichten ergab sich jeweils ein Wert zwischen 112.80 und 112.85 eV. Da die Schrittweite der Messung in allen Fällen 0.05 eV war, ist eine genauere Angabe nicht möglich. In der Literatur finden sich in relativ guter Übereinstimmung 112.8 eV (*Ashida und Watanabe (1997)*), 112.67 eV (*Nieh et al. (1986)*) und 112.75 eV (*Tzeng et al. (1998)*) für diese Energie (bezogen auf 111.80 eV für metallisches Beryllium). Die Verschiebung gegenüber dem metallischen Beryllium beträgt also bei Carbidbildung etwa 1.0 eV.

Nachdem wir das Ziel endgültig
aus den Augen verloren hatten,
verdoppelten wir unsere Anstrengungen.

Mark Twain

5 Beschuß mit C^+-Ionen

5.1 Probenpräparation

5.1.1 BOMBARDON

Zwei Implantationsserien wurden unter Benutzung des BOMBARDON-Aufbaus durchgeführt. Verwendet wurde eine polierte polykristalline Beryllium-Probe. Die Kontakte für die Temperatur- und Strommessung wurden durch Punktschweißen direkt auf der Probenoberfläche befestigt.
Die Probe wurde im Ultrahochvakuum (Basisdruck kleiner als $2 \cdot 10^{-9}$ Pa) durch abwechselndes Heizen auf 673 K und Zerstäuben mit 5 keV Argon (Ionenquelle 1) gereinigt. Die Heizschritte führten zwar zu einer deutlichen Reduzierung der nachweisbaren Argonmenge in der Probe, allerdings auch zu einer mit RBS nachweisbaren Sauerstoffmenge von ca. $2 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}. Aus diesem Grund und um über Nacht adsorbierten Sauerstoff zu entfernen war der letzte Reinigungsschritt ein kurzes (ca. 10 min, 100 nA) Zerstäuben unmittelbar vor Implantationsbeginn. Nach dieser Reinigungsprozedur waren durch RBS als einzige Verunreinigungen Argon (ca. $1.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) und Tantal (ca. $6.0 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}, etwa 0.04 Monolagen) nachzuweisen. Das Tantal stammt dabei von einer Blende im Strahlverlauf (Zerstäubung), die im weiteren Verlauf der Experimente ausgebaut wurde. Die vorher bereits aufgebrachte Menge konnte jedoch nicht mehr vollständig entfernt werden.
Während Reinigung und Implantation wurde der Ionenstrahl durch eine 1.5 mm durchmessende Blende unmittelbar vor der Probe begrenzt. Für die Implantationen wurde Ionenquelle 1 verwendet, bei der die erzeugten Ionen nach der Quellenkammer durch einen 80° Ablenkmagneten separiert werden können. Sie wurde mit CO-Gas (Linde 3.7) betrieben, da auf diese Art im Vergleich zu CO_2 ein höherer Ionenstrom erzielt werden konnte (bis zu 30 nA C^+) und mit RBS nach Einlassen von Gas in die Quelle (ohne diese zu betreiben), für beide Gassorten keine Probenverunreinigung (Adsorption) feststellbar war. Während der Implantation überstieg der Hauptkammerdruck $6 \cdot 10^{-9}$ Pa nicht.
Für die RBS-Messungen ($^4He^+$, 0.6 MeV) war der Analysestrahl ebenfalls durch die Blende unmittelbar vor der Probe begrenzt. Der Kammerdruck während der Messungen war stets kleiner als $3 \cdot 10^{-9}$ Pa. Mit Hilfe der Blendenfläche von 0.0177 cm^2 und unter der Annahme, daß homogen implantiert wurde, kann die Implantationsdosis ϕ [μC]

C^+-Energie	0.0	0.4	2.0	4.0	8.0	10.1	16.7	20.0	40.0	47.3	54.4
3 keV (I)	X	X	X	X	X			X			
3 keV (II)	X					X	X	X	X	X	
5 keV	X	X	X	X	X			X	X		X

Tabelle 4: Meßreihenübersicht für den C^+-Beschuß in der BOMBARDON-Apparatur. Für jede Ionenenergie sind die C^+-Fluenzen in 10^{16} cm^{-2} angegeben (X), bei denen die Implantation für eine RBS-Messung unterbrochen wurde.

für einfach negativ geladene Ionen (Elementarladung e) direkt in eine Fluenz F [cm^{-2}] umgerechnet werden:

$$F = \frac{\phi}{0.0177 \cdot e} \tag{15}$$

5.1.2 ARTOSS

Eine weitere Meßreihe fand in der neuen ARTOSS-Apparatur statt. Für sie wurde, analog zu den Aufdampf-Experimenten, ein Beryllium-Einkristall verwendet. Die Reinigung der Probe entsprach der unter 4.1 beschriebenen Prozedur, einschließlich Heliumzerstäubung. Nach dieser Reinigung wurde die Probe dann mit einem C^+-Ionenstrahl (Strahlstrom bis zu 50 nA) der Energie 5 keV beschossen. Bei Dosen von 0.4, 0.9, 1.4, 1.9, 2.5, 3.5, 3.9 und 5.0 mC wurde die Implantation unterbrochen und es wurden, ebenfalls analog zu den Aufdampfexperimenten, in-situ RBS-, XPS- und UPS-Analysen durchgeführt. Während der Implantation stieg der Hauptkammerdruck nicht über $2 \cdot 10^{-8}$ Pa. Als Quellengas wurde CO_2 (Linde 4.5) benutzt, da bei Einlassen von CO in die Quelle die XPS-Analyse bereits ohne Ionenbeschuß eine deutliche Adsorption auf der Probenoberfläche (C und O je ca. 4 %) zeigte. Für CO_2 war dies hingegen nicht der Fall.
Für die Implantation wurde auch hier Ionenquelle 1 verwendet, allerdings gab es in diesem Fall keine strahlbegrenzende Blende unmittelbar vor der Probe. Der Ionenstrahl wurde hier mit Hilfe verschiedener elektrostatischer Linsen (insgesamt 8) und des Ablenkmagneten geformt und auf den am Manipulator angebrachten Faraday-Cup fokussiert. Aufgrund von leichten Instabilitäten vor allem in der Feldstärke des Ablenkmagneten und im Gasdrucks in der Quelle war das Strahlprofil zeitlich nicht konstant. Mit Hilfe des Faraday-Cups waren sowohl Fluktuationen der Stromstärke als auch eine leichte Drift des Ionenstrahls zu beobachten. Um die Drift auszugleichen wurde der Strahl während der Implantation regelmäßig neu ausgerichtet. Diese Strahlkorrektur führte durch das Verfahren des Manipulators ohne Unterbrechung des Ionenstrahls zu einem Fehler in der gemessenen Ionendosis von etwa 1%.
Nach Abschluß der Implantation wurde ein XPS-Scan (Survey-Spektren, Durchmesser des Analyseflecks 0.8 mm, Abstand der Meßpunkte in z- und y-Richtung je 0.5 mm) der Probe durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 21. Die erwartete Form des Ionenstrahls wird ausgezeichnet wiedergegeben. Durch die Faltung des Strahlprofils, das in

guter Näherung als gaußförmig angenommen werden kann, mit der kreisförmigen Analysefläche gibt die Abbildung aber nicht das exakte Strahlprofil wieder, wobei die größten Abweichungen am Rand des Implantationsbereichs und im Maximum zu erwarten sind. Es ist zu beachten, daß der eingezeichnete Maximalwert von 91 % das Ergebnis einer Mittelwertbildung über eine Fläche ist, die von ihrer Größe her zwischen den von den 60 % und 70 % Höhenlinien eingeschlossenen Flächen liegt. Da die Konzentration 100 % nicht übersteigen kann, muß für diesen gesamten Bereich ein von 91 % relativ gering abweichender Wert gültig sein.

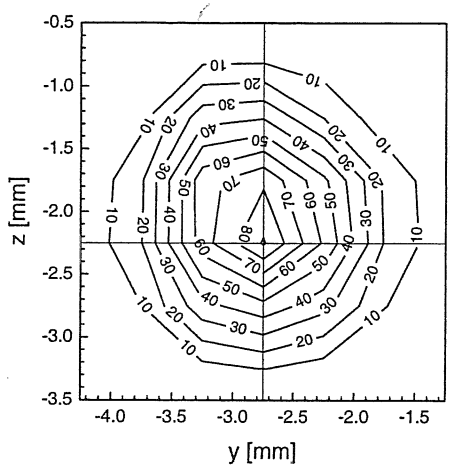

Abbildung 21: Höhenliniendiagramm des C^+-Implantationsflecks auf der Probenoberfläche. Angegeben ist der Kohlenstoffanteil an der Oberflächenzusammensetzung in %. Das Fadenkreuz zeigt den Ort der Messungen zwischen den Implantationsschritten.

Setzt man für diesen Bereich den Wert 91 % und gewichtet die Flächen außerhalb nach Abbildung 21 (perfekt kreisförmiger Fleck, Histogramm, Höhenlinien in der Mitte der Stufen), so kann eine Abschätzung für den Zusammenhang zwischen der implantierten Dosis und der mittleren Flächendichte im Analysebereich angegeben werden. Dosis- und die auf diese Art berechnete Fluenzskala sind in Abbildung 22 b einander gegenübergestellt und die Ergebnisse mit einer TRIDYN-Rechnung verglichen, die, wie weiter unten erläutert, die Experimente gut reproduzieren kann. Der Vergleich von Modellierung und Experiment zeigt eine Abweichung von etwa 20 %. Sie hat verschiedene, durch die Art der Abschätzung begründete Ursachen. Die Bestimmung der Flächen gleicher Konzentration ist schwierig. Außerdem kann XPS maximal 100 % Kohlenstoff detektieren. Ist diese Konzentration erreicht, so wird ein weiterer Fluß durch die entsprechende Fläche nicht mehr wahrgenommen. Ebenfalls vernachlässigt wurden Bereiche einer Konzentration unter 5 %, die ins Gewicht fallen können, da der in eine mittlere Tiefe von ca. 20 nm (TRIM.SP) implantierte Kohlenstoff erst nach einer gewissen Fluenz für XPS sichtbar wird (siehe Abbildung 25). Da typische systematische Fehler der Strommessung (bzw.

Implantationsdosis) ebenfalls etwa in dieser Größenordnung liegen (siehe Kapitel 4.2), liefert das angewendete Verfahren eine gute Näherung für die implantierte C^+-Fluenz. Nach der Implantation wurde diese Probe analog zu der in Kapitel 4.1 beschriebenen Vorgehensweise einer Heizserie (RT, 373 K, 473 K, 573 K und 673 K) unterzogen und zwischen den Heizschritten jeweils analysiert.

5.2 Deponierte Kohlenstoffmengen

Bei Beschuß von Beryllium mit C^+-Ionen beobachtet man, daß die deponierte Menge Kohlenstoff in den Berylliumproben, für die hier betrachteten Ionenenergien, mit der Beschußfluenz kontinuierlich anwächst (Abbildung 22).

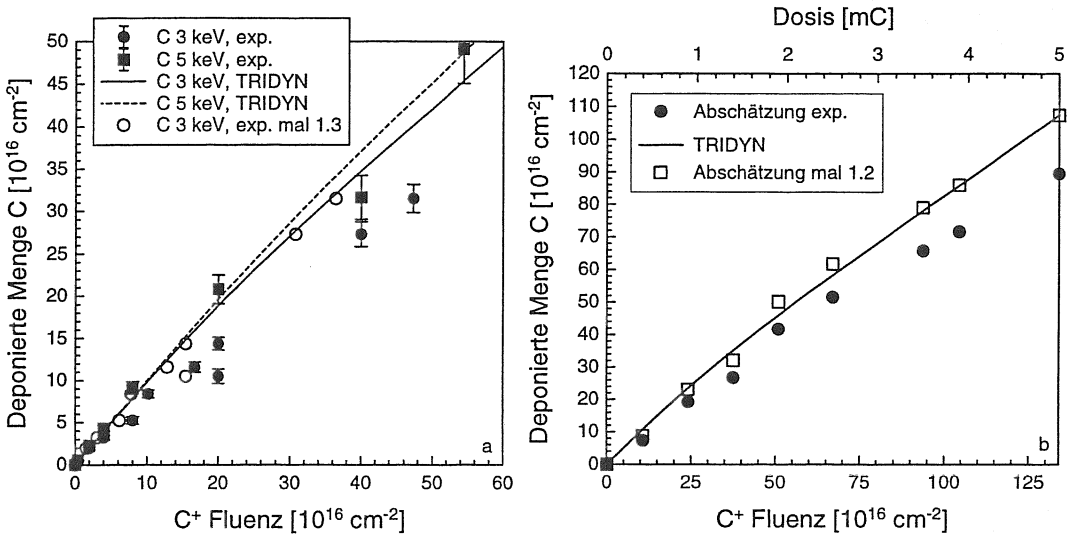

Abbildung 22: Deponierte Kohlenstoffmengen nach C^+-Beschuß. Experimentell (exp.) und TRIDYN-Rechnungen. a) BOMBARDON: Die Fehlerbalken berücksichtigen den statistischen Fehler eines Zählexperiments ($\sqrt{Zählpulse}$). b) ARTOSS.

Die BOMBARDON-Messungen zeigen, daß hier eine gute Modellierung der experimentellen Ergebnisse durch TRIDYN möglich ist. Für 5 keV ist die Übereinstimmung mit der Rechnung ausgezeichnet. Bei 3 keV zeigt sich eine Abweichung der Daten von der Simulation. Sie gibt jedoch den Verlauf der Daten sehr gut wieder, wenn diese mit einem Faktor von 1.3 skaliert werden (offene Symbole in Abbildung 22 a). Da zwischen den Messungen ein Umbau der Apparatur stattfand und die eingezeichneten Fehlerbalken nur den statistischen Fehler des Zählexperiments, nicht aber einen möglichen systematischen Fehler durch die Strommessung bei der Implantation berücksichtigen, ist diese Skalierung möglich.
Die ARTOSS-Meßreihe in Abbildung 22 b zeigt ebenfalls einen kontinuierlich mit der

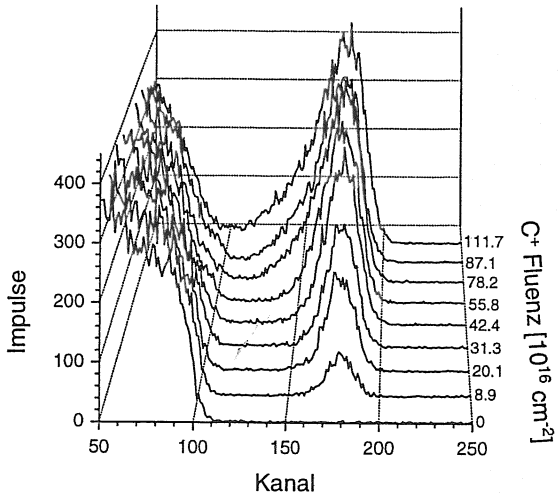

Abbildung 23: RBS-Spektren nach verschiedenen C^+-Beschußfluenzen. Dargestellt ist der Bereich der Berylliumkante und des Kohlenstoffsignals. Rechts an jeder Kurve ist die zugehörige Implantationsfluenz angegeben.

C^+-Fluenz ansteigenden Kohlenstoffgehalt der Probe. Skaliert man die beschriebene Fluenzabschätzung (volle Symbole) mit einen Faktor von 1.2 (offene Symbole), so stimmen die Ergebnisse exzellent mit der TRIDYN-Vorhersage überein. Die von der Skalierung unabhängige Form der Kurven ist für Experiment und Rechnung nahezu identisch. Da diese Übereinstimmung nach den BOMBARDON-Ergebnissen erwartet werden kann und der systematische Fehler der Strommessung in der Größenordnung der Skalierung liegt, wird für alle weiteren Abbildungen von ARTOSS-Ergebnissen diese abgeschätzte und dann skalierte Fluenzskala verwendet.

Die in Abbildung 23 dargestellten RBS-Spektren zeigen mit steigender Fluenz nicht nur ein Anwachsen, sondern auch eine Verbreiterung des Kohlenstoffsignals. Der Energieverlust der Analyseionen im Bereich des deponierten Kohlenstoffs wird also hoch genug, bzw. die Dicke der Kohlenstoff enthaltenden Schicht groß genug, um eine Tiefenauflösung zu ermöglichen. Parallel zu der entstehenden Kante des Kohlenstoffsignals verflacht die Berylliumkante und weicht zurück. Die Position der Kohlenstoffkante liegt dann für die höheren Fluenzen bei der nach dem kinematischen Faktor erwarteten Energie für Rückstreuung an der Oberfläche, im Unterschied zur Position des Kohlenstoff-Maximums nach der niedrigsten Fluenz, welches auf Grund der Implantation in die Tiefe der Probe zu niedrigeren Energien verschoben ist.

Für die höchste Fluenz sind durch Rückwärtsrechnung erstelltes Tiefenprofil und der korrespondierende Fit des Kohlenstoffsignals in Abbildung 24 dargestellt. Deutlich zu sehen ist die zur Oberfläche hin abnehmende Berylliumkonzentration. Der Anstieg an der unmittelbaren Oberfläche ist ein Artefakt der Rechnung. Die Abweichung von Meßsignal

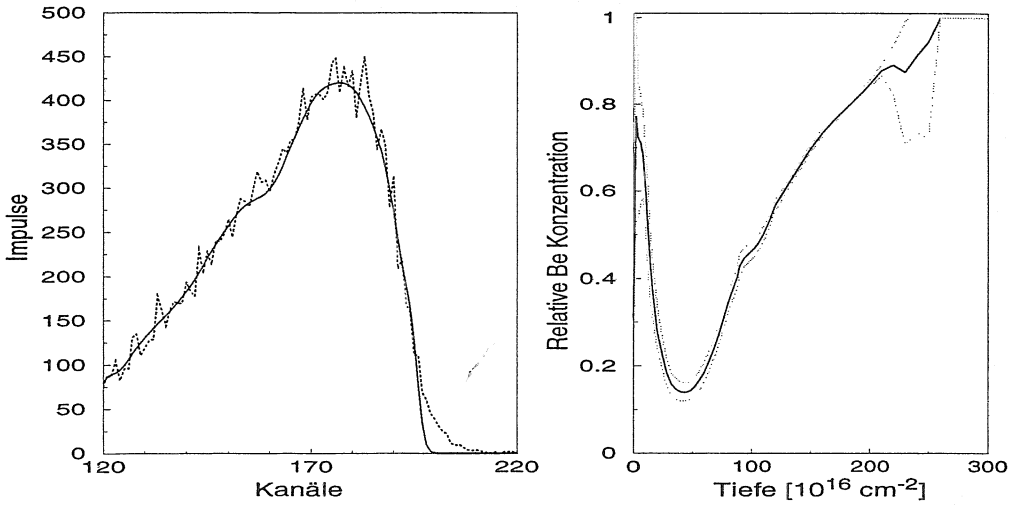

Abbildung 24: Aus dem Kohlenstoffsignal berechnetes Tiefenprofil (die schwächer gezeichneten Linien geben den Fehler an) und korrespondierender Fit des Signals für $111.7 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}.

und Fit an der Kohlenstoffkante verdeutlicht dies. Zum Teil ist diese auf die nur ungenau bekannte Apparatefunktion zurückzuführen, die in die Rechnung eingeht. Durch eine hohe Oberflächenrauhigkeit der Probe wird zusätzlich eine Verbreiterung des Anstieg der Kante verursacht. Eine solche Intensität oberhalb der theoretischen Energie (kinematischer Faktor) der Kohlenstoffkante kann von der Rechnung nicht korrekt berücksichtigt werden und ruft daher das Artefakt hervor.
Insgesamt nimmt also für alle Meßreihen das Kohlenstoffinventar der Proben fortlaufend zu. Da keine Anzeichen für Diffusion zu erkennen sind (Form der Signale für die niedrigen Fluenzen) und die Ionen eine begrenzte Reichweite haben, zeigt sowohl dies, als auch die Form der RBS-Spektren für hohe Fluenzen und das dargestellte Tiefenprofil, daß sich auf dem Berylliumsubstrat eine Kohlenstoffschicht ausbildet.
Die mit XPS bestimmte Oberflächenzusammensetzung der Probe (Abbildung 25) bestätigt dies ebenfalls. Für die niedrigen Fluenzen wird so gut wie kein Kohlenstoff beobachtet. Dies ist der Fall, weil die Ionen in eine mittlere Tiefe von ca. 20 nm (TRIDYN) implantiert werden, also jenseits des XPS-Analysebereichs. Erst mit zunehmender Beschußdauer wächst der Probenbereich der Kohlenstoff enthält. Zusätzlich wird die Oberfläche erodiert und der Kohlenstoff daher für XPS sichtbar. Da die absolute Kohlenstoffmenge zunimmt und Beryllium an der Oberfläche fortlaufend erodiert, aber nicht nachgeliefert wird, nimmt auch die relative Konzentration des Kohlenstoffs mit andauerndem Beschuß zu.
Allerdings wird für die Berechnung der Konzentrationswerte in Abbildung 25 von einer homogenen Zusammensetzung der Oberflächenschicht ausgegangen, die hier nicht vor-

liegt. Geht man davon aus, daß das restliche Beryllium nahe/an der Oberfläche sitzt (Implantation), so führt dies, aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Austrittswahrscheinlichkeit der Photoelektronen von der Tiefe, zu einer Überschätzung seines Anteils. Der Kohlenstoffanteil ist also eher höher als hier dargestellt. Die angegebenen Prozentzahlen sind aus diesem Grund nicht als absolute Werte zu verstehen, auch wenn die Tendenz sicher richtig wiedergegeben wird.
Berücksichtigt man neben dieser Unterschätzung des maximal beobachteten Kohlenstoffanteils von 91 % auch das in Abbildung 21 gezeigten Profil sowie den Umstand, daß die XPS-Messung über einen kreisförmigen Analysefleck mit dem Durchmesser 0.8 mm mittelt, so kann davon ausgegangen werden, daß der Kohlenstoffanteil im Zentrum des Implantationsflecks 100 % erreicht, wie es für den Aufbau einer reinen Kohlenstoffschicht zu erwarten ist.

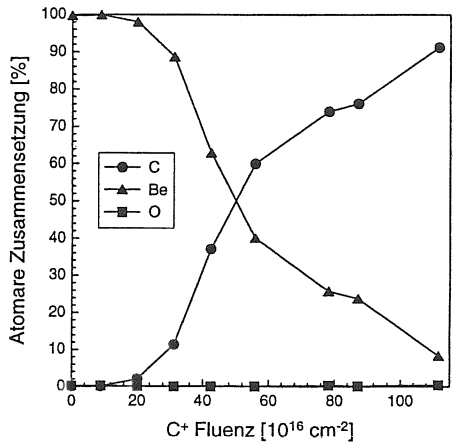

Abbildung 25: Oberflächenzusammensetzung der Probe nach den verschiedenen C^+-Implantationsschritten. Die angegebenen relativen Konzentrationen wurden aus XPS-Survey-Spektren unter Zuhilfenahme der Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Elemente bestimmt.

5.3 Chemische Zusammensetzung

Informationen über die Art der chemischen Bindungen in den erzeugten Schichten liefern die Photoelektronen-Spektroskopien. So zeigt Abbildung 26 die XPS-Spektren des C 1s-Bindungsenergiebereichs nach den verschiedenen Implantationsschritten. Anhand der verschiedenen Bindungsenergien ist deutlich zu erkennen, daß der implantierte Kohlenstoff für die niedrigen Fluenzen carbidisch, für die höheren jedoch vorzugsweise elementar vorliegt.
Die relativen Anteile der verschiedenen Bindungstypen in diesen Spektren zeigt Abbildung 27. Für die kleinste Fluenz liegt der gesamte Kohlenstoff in carbidischer Form vor.

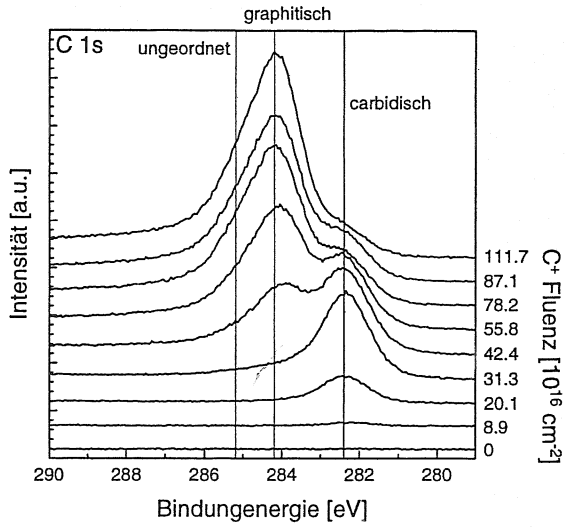

Abbildung 26: C 1s-Bereich der nach den angegebenen C^+-Implantationsschritten aufgenommenen XPS-Multiplex-Spektren. Die 1s-Energien für carbidisch (282.4 eV), graphitisch (284.2 eV) und ungeordnet (285.2 eV) gebundenen Kohlenstoff sind eingezeichnet. Die einzelnen Spektren sind ohne Untergrundabzug dargestellt und jeweils um einen konstanten Wert gegeneinander verschoben.

Dann jedoch nimmt der Carbidanteil mit steigender Fluenz kontinuierlich ab, während sowohl graphitisch als auch ungeordnet vorliegender Kohlenstoff zunehmen. Der Verlauf des Carbidbeitrags erinnert dabei an die Flanke einer Gaußkurve.
Die Erklärung dieser Kurvenform ergibt sich durch die Form des Kohlenstoff-Implantationsprofils. Seine annähernd gaußförmige Flanke liegt mit steigender Fluenz näher an der Oberfläche. Führt man die Profile in Abbildung 29 über die Oberfläche hinweg fort, so erfaßt die XPS-Analyse je nach Fluenz unterschiedliche Ausschnitte eines 100 % erreichenden, gaußartigen Profils. Wie bereits aus Kapitel 4.3 bekannt, bildet aufgedampfter Kohlenstoff bereits bei Raumtemperatur in einem Interfacebereich zu Beryllium Carbid. Durch die Implantation von Ionen mit einer Energie von einigen keV wird der Kohlenstoff in einem größeren Bereich in direkten Kontakt mit dem Beryllium gebracht und es kann Carbid gebildet werden, solange ausreichend Beryllium vorhanden ist. Dies ist gerade an den Flanken des Implantationsprofils der Fall. Teilt man diese in Abschnitte auf, so hängt die Carbidmenge in den einzelnen Abschnitten von den jeweiligen Anteilen der Elemente ab (maximal für stöchiometrische Zusammensetzung). Dies erklärt auch, daß die größte absolute Signalintensität für Be_2C bei $42.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} zu beobachten ist, obwohl lediglich noch etwa 55 % des Kohlenstoffs in carbidischer Form vorliegen. Durch die Erosion der Oberfläche bildet bei dieser Fluenz der Ausschnitt der Flanke den XPS zugänglichen Oberflächenbereich, der in den ersten ein bis zwei Atomla-

gen die größte Carbidmenge enthält und daher (Lambert-Beersches Gesetz) für XPS die größte Carbidintensität hervorruft. In die Tiefe hinein steigt der relative Kohlenstoffanteil und führt zu dem elementaren Signalanteil. Dies bestätigen auch die UPS-Messungen. Über die gleiche Argumentation erklärt sich der Verlauf der Zunahme des Kohlenstoffanteils in Abbildung 25.
Neben der Erzeugung einer Tiefenverteilung wird durch den Ionenstrahl Energie in der Probe deponiert, es werden Defekte erzeugt und es finden Versetzungen statt (Stoßkaskaden). Vom System Titan-Kohlenstoff ist der Effekt der induzierten Carbidisierung von Kohlenstoffschichten durch Ionenbeschuß (Argon/Helium) bekannt (*Luthin et al. (2000)*). Im Vergleich zu den aufgedampften Schichten kann daher hier zusätzlich eine Begünstigung der Carbidbildung erwartet werden.

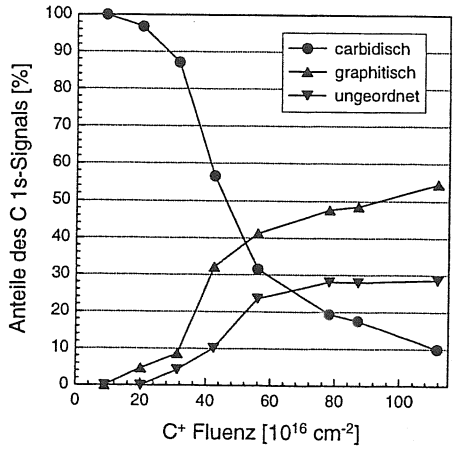

Abbildung 27: Die Graphik zeigt die Anteile von graphitischem und elementarem Kohlenstoff am C-1s Signal über der C^+-Fluenz. Sie sind jeweils auf die Gesamtfläche des C 1s-Peaks normiert. Aufgrund der Anpassung ergänzen sich die Anteile nicht zu 100 %.

Die entsprechenden Spektren des Beryllium 1s-Bereichs bestätigen den geschilderten Sachverhalt. Breite und Lage der Signale lassen jedoch keinen eindeutigen Schluß zu, ob das noch vorhandene Beryllium ausschließlich als Be_2C vorliegt. Die relativ große Halbwertsbreite (1.65 eV) des Signals nach den höheren Fluenzen deutet zwar auf einen metallischen Anteil hin, kann aber auch auf die zu erwartende hohe Ungeordnetheit bzw. die Umgebung des Carbids aus elementarem Kohlenstoff zurückzuführen sein.
Neben dem Carbidanteil ist ein ungeordneter und ein graphitischer Anteil des XPS C 1s-Signals in Abbildung 27 aufgeführt. Ihr Verhältnis beträgt etwa 0.5. Im Vergleich zu den aufgedampften Schichten liegt also deutlich mehr Kohlenstoff in wenig geordneter Form vor. Setzt man für das Auftreten der graphitischen Bindungsenergie geordnete Bereiche einer bestimmten minimalen Größe voraus, so wird dies verständlich da sich durch den „zerstörerischen" Einfluß der Ionen solche Bereiche nur eingeschränkt ausbilden können

bzw. ihre Größe geringer ist.

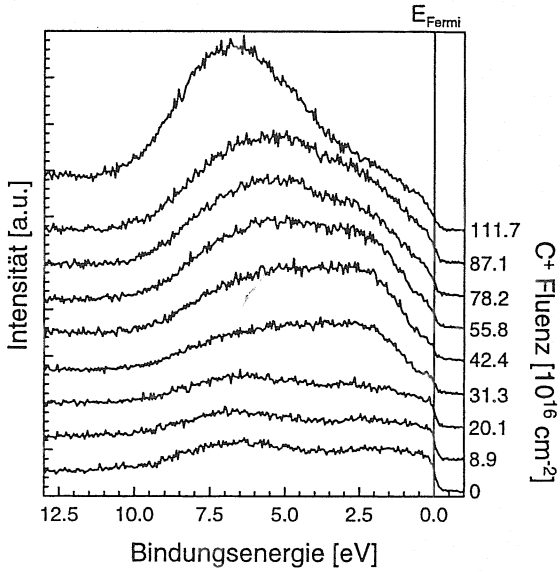

Abbildung 28: UPS-Spektren nach den einzelnen C^+-Implantationsschritten. Die eingezeichnete Fermi-Energie wurde anhand der Fermi-Kante des sauberen Berylliums bestimmt. Die Spektren sind ohne Untergrundabzug dargestellt und um einen konstanten Wert gegeneinander verschoben.

Im Verlauf der gesamten Implantation stieg die Sauerstoffverunreinigung nicht wesentlich an (XPS). Ihr Beitrag in den UPS-Spektren (Abbildung 28) ist daher höchstens von der Größe des an der gereinigten Probe beobachteten Maximums und kann vernachlässigt werden.
Die UPS-Messungen bestätigen die aus den XPS-Spektren abgeleiteten Schlußfolgerungen. Das Spektrum für $111.7 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} weist mit dem breiten Maximum bei etwa 7 eV große Ähnlichkeit mit dem von *Schelz et al. (1996)* gemessenen Spektrum einer durch Magnetron-Sputtern erzeugten reinen Kohlenstoffschicht auf.
Allerdings liegt das Maximum in den Spektren nur für die höheren Fluenzen bei 7 eV. Die erste deutliche Änderung im Vergleich zum Spektrum der sauberen Probe zeigt sich bei $31.3 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Kohlenstoff. Bedingt durch den bei UPS im Vergleich zu XPS schmaleren zugänglichen Oberflächenbereich also bei einer höheren Fluenz als für XPS. Auch wenn hier ein sehr breites Signal vorhanden ist, befindet sich das Maximum der Spektren für 31.3 und $42.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} bei ca. 2 eV. Dieses Signal kann Be_2C zugeordnet werden. Mit steigender Fluenz nimmt dann das Signal bei 7 eV zu und das Carbidsignal wieder deutlich ab. Ursache für dieses Verhalten ist auch hier (wie für XPS), daß je nach Fluenz unterschiedliche Verhältnisse der Elemente, analog zu unterschiedlichen Bereichen der Flanke eines Implantationsprofils, und damit unterschiedliche Carbidmengen

im UPS-Analysebereich vorliegen. Für die höchste Fluenz ist dann das Spektrum einer Kohlenstoffschicht zu beobachten.
Die Bandlücke des Halbleiters Be_2C deutet sich in den UPS-Spektren auch hier durch eine im Vergleich zur sauberen, metallischen Probe verflachte Fermikante ($42.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) an.

5.4 Modellvorstellung

Von früheren Untersuchungen ist bekannt, daß die Zerstäubungsausbeute beim Beschuß von Kohlenstoff mit Kohlenstoffionen unter senkrechtem Einfall kleiner als 1 ist (*Roth et al. (1989)*). Von *Gauthier et al. (1990)* wurde daher aus Messungen der durch C^+-Ionenbeschuß hervorgerufenen Gewichtszunahme eines Beryllium-Targets darauf geschlossen, daß bei senkrechtem Einfall des Strahls der Aufbau einer Kohlenstoffschicht auf dem Berylliumsubstrat stattfindet. Eine TRIDYN-Rechnung für eine Ionenenergie von 3 keV und senkrechten Einfall der Ionen bestätigte diese Annahme (*Eckstein et al. (1991)*).

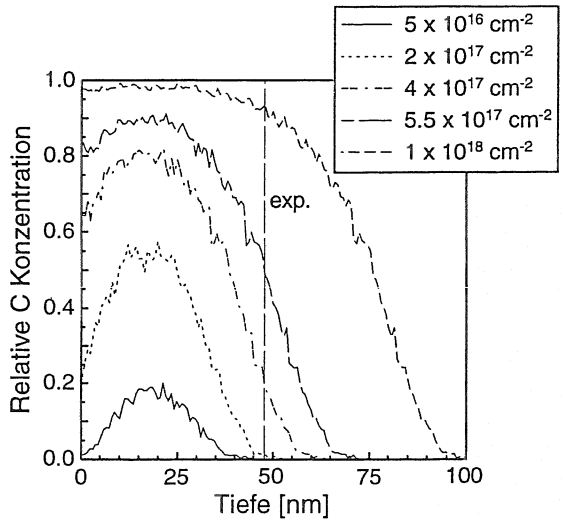

Abbildung 29: Mit TRIDYN berechnete, relative Kohlenstoff-Konzentrationen in der Probe in Abhängigkeit von der Tiefe für verschiedene Beschußfluenzen (5 keV C^+). Die senkrechte, gestrichelte Linie (exp.) gibt die mit RBS bestimmte experimentell deponierte Kohlenstoffmenge für eine Fluenz von $5.5 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} an.

Die Ergebnisse einer solchen TRIDYN-Rechnung für 5 keV C^+ zeigt Abbildung 29. Prognostiziert wird der Aufbau einer reinen Kohlenstoffschicht auf dem Substrat nach anfänglicher Implantation in eine mittlere Tiefe von etwa 20 nm. Die Tiefe 0 nm in der Abbildung entspricht dabei der jeweiligen Oberfläche und ist keine absolute Positionsangabe. Da durch den Ionenbeschuß Beryllium und/oder Kohlenstoff abgetragen werden

können, kann die Probe, je nach Zusammensetzung der für die Zerstäubung relevanten Oberflächenschicht, absolut gesehen dünner oder dicker werden.
Rutherford Backscattering und die Photoelektronen-Spektroskopien boten nun die Möglichkeit, diesen Schichtaufbau direkt zu beobachten, bestätigten die Schlußfolgerungen aus den bereits durchgeführten Untersuchungen und lieferten zusätzlich Informationen über die Bindungsverhältnisse in den erzeugten Mischschichten.
Die aus sämtlichen geschilderten Ergebnissen resultierende Modellvorstellung zeigt Abbildung 30. Zu Anfang des Ionenbeschusses wird Kohlenstoff in etwa 20 nm Tiefe implantiert und praktisch ausschließlich Beryllium zerstäubt. Der Kohlenstoff liegt fast vollständig in carbidischer Form vor. In der Folge baut sich in der Probe eine an Kohlenstoff reiche Schicht auf, in der, je nach lokalem Berylliumangebot, nur ein Teil des Kohlenstoffs carbidisch gebunden ist. Durch Zerstäubung und weitere Implantation wächst diese Schicht weiter an und erreicht schließlich die Oberfläche.

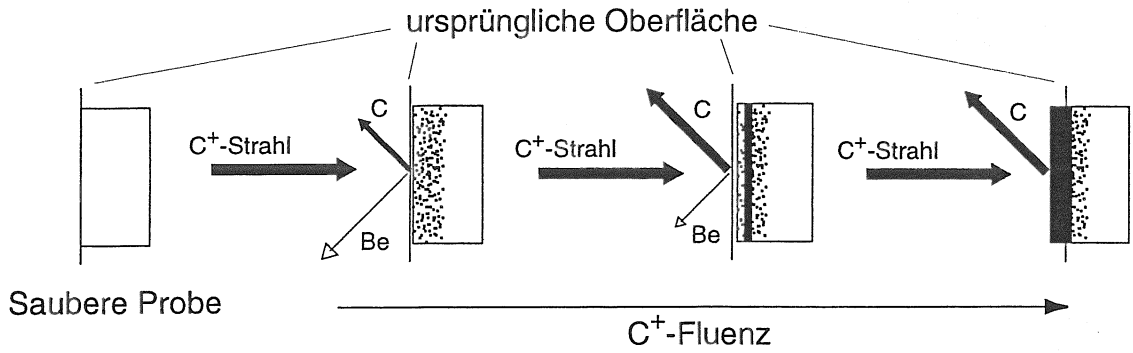

Abbildung 30: Modellvorstellung der C^+-Implantation. Die Berylliumprobe wird durch ein schwarz umrandetes Rechteck repräsentiert. Der deponierte Kohlenstoff ist schwarz eingezeichnet (Punkte bzw. Balken). Der einfallende C^+-Strahl und die von ihm hervorgerufene Zerstäubung von Beryllium und Kohlenstoff sind durch Pfeile dargestellt. Eine senkrechte Linie markiert die Position der Probenoberfläche vor Beginn des C^+-Beschusses.

Danach besteht die Probe dann aus einer ständig wachsenden Kohlenstoffschicht auf einem Berylliumsubstrat. In dieser Schicht liegen etwa 60 % des Kohlenstoffs in graphitischen Bereichen (ausreichender Größe, siehe Kapitel 3.2.2) und 30 % ungeordnet vor. Der Übergang vom reinen Substrat zur reinen Kohlenstoffschicht besteht, je nach den Anteilen der Elemente, aus einer Mischung aus Diberylliumcarbid, Beryllium und Kohlenstoff.
Die Konsequenz für die Erosion des Beryllium-Substrats aus diesem Aufbau einer Kohlenstoffschicht ist, daß mit steigender Bedeckung die Zerstäubungsausbeute von Beryllium abnimmt und schließlich völlig zum Erliegen kommt. Eine Berylliumerosion findet also

nach einer gewissen Fluenz nicht mehr statt. Der Wert dieser Fluenz hängt hierbei von Implantationstiefe und Zerstäubungsausbeute(n) für die jeweilige Ionenenergie ab und kann mit Hilfe von TRIDYN abgeschätzt werden. Für 5 keV liegt diese Fluenz nach Experiment und TRIDYN in der Größe von ca. $1 \cdot 10^{18}$ cm^{-2}.

5.5 Temperaturabhängige Carbidbildung

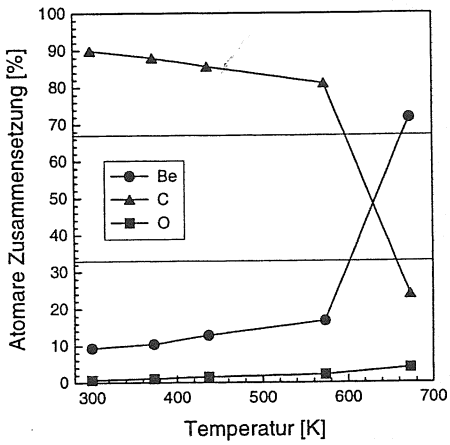

Abbildung 31: Oberflächenzusammensetzung der mit $111.7 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} C^+ beschossenen Probe nach den Heizschritten. Die angegebenen relativen Konzentrationen wurden aus XPS-Survey-Spektren unter Zuhilfenahme der Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Elemente bestimmt.

Analog zu den aufgedampften Schichten wurde die Probe nach der Implantation einer Heizserie unterzogen. Für 373, 473 und 573 K zeigen sowohl das C 1s- als auch das Be 1s-Signal jeweils eine leichte Zunahme des carbidischen Anteils, in guter Übereinstimmung mit der Zunahme von Beryllium und der Abnahme von Kohlenstoff in Abbildung 31. Die beobachtete Carbidintensität ist jeweils etwas größer als nach den Ergebnissen der aufgedampften Schichten zu erwarten, allerdings existiert hier kein definiertes Interface, sondern eine relativ großer, defektreicher Bereich, in dem Beryllium und Kohlenstoff gemeinsam vorliegen. Für die Interdiffusion der Elemente liegen also zumindest anfangs deutlich andere Bedingungen vor. Daneben kann zu dieser Intensitätssteigerung auch die Reaktion eventuell nach der Implantation noch metallisch vorliegenden Berylliums beitragen.
Für 673 K ist dann eine abrupte Carbidbildung zu beobachten. Das C 1s-Signal zeigt eindeutig, daß der gesamte Kohlenstoff nach diesem Heizschritt in Carbid gebunden ist. Das Be 1s-Signal dagegen zeigt Intensität für metallisches Beryllium. Dies kann dadurch erklärt werden, daß auch für diese Probe Blistering nach dem 673 K Heizschritt zu beobachten war, also Material aus der Tiefe der Probe an die Oberfläche transportiert wurde.

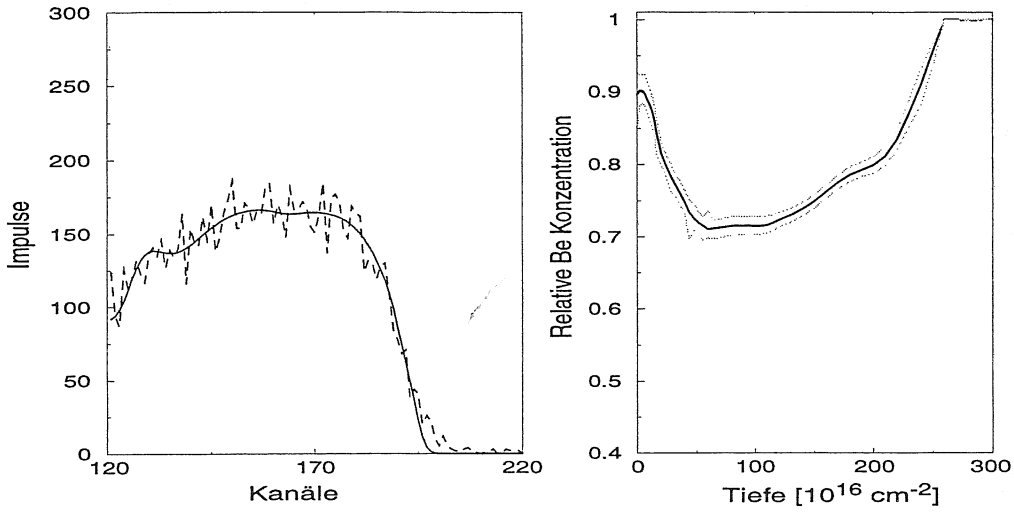

Abbildung 32: Aus dem Kohlenstoffsignal berechnetes Tiefenprofil (die schwächer gezeichneten Linien geben den Fehler an) und korrespondierender Fit des Signals für $111.7 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} nach Heizen auf 673 K.

Auch die RBS-Spektren unterscheiden sich für die ersten drei Heizschritte kaum voneinander. Nach dem 673 K-Heizschritt hatte sich dagegen die Tiefenverteilung des Kohlenstoffs deutlich geändert. Das berechnete Tiefenprofil zeigt Abbildung 32. Zwar liegt offensichtlich keine homogene Schicht mit Be_2C-Stöchiometrie vor, aber der Berylliumanteil fällt bis in die Nähe des theoretischen Wertes von 0.66 ab und deutet so zumindest einen hauptsächlich aus Be_2C bestehenden Bereich an, da der gesamte Kohlenstoff als Carbid vorliegt.
Wie der Vergleich der Daten mit dem Fit zeigt, konnte die Kohlenstoffkante hier wesentlich besser reproduziert werden als für das Spektrum nach der Implantation (Abbildung 24). Dies läßt vermuten, daß der erneute Anstieg der Berylliumkonzentration nahe der Oberfläche nicht vollständig als Artefakt der Rechnung zu betrachten ist, sondern auch als Auswirkung der Materialverschiebung durch das Blistering. Daß an der Oberfläche mehr als 66 % Beryllium vorlagen, bestätigen sowohl die auf Grund der XPS-Messungen ermittelte Zusammensetzung wie auch das Be 1s-Spektrum, da dort ein metallischer Anteil zu beobachten ist.
Auf der Grundlage dieser Beobachtungen kann zwar vermutet werden, daß sich ohne Heliumdeponierung nach vergleichbarem Heizen eine homogene Carbidschicht ausbildet, aber wegen des aufgetretenen Blistereffekts nicht explizit nachgewiesen werden.
Die UPS-Spektren in Abbildung 33 sind ähnlich zu interpretieren wie die entsprechenden Spektren der aufgedampften Schichten. Das direkt nach der Implantation aufgenommene Spektrum ähnelt, wie erwähnt, dem einer reinen Kohlenstoffschicht. Bis einschließlich

473 K zeigt sich kaum eine Änderung in den Spektren.

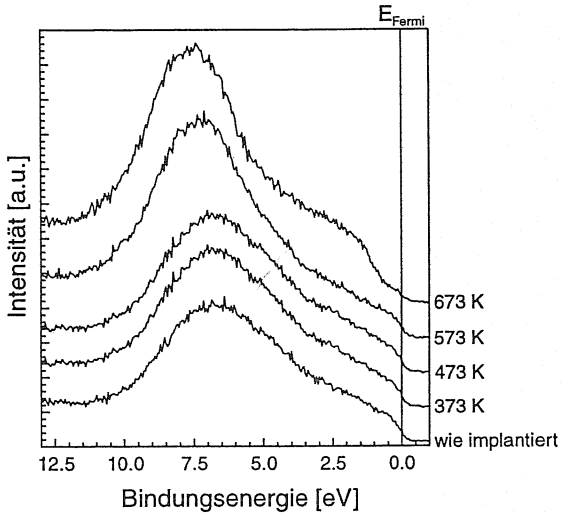

Abbildung 33: UPS-Spektren nach den einzelnen Heizschritten der mit $111.7 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} C^+ beschossenen Probe. Die eingezeichnete Fermi-Energie wurde anhand der Fermi-Kante des sauberen Berylliums bestimmt. Die Spektren sind ohne Untergrundabzug dargestellt und um einen konstanten Wert gegeneinander verschoben.

Die in den C 1s-Spektren beobachtete abrupte Carbidisierung nach dem 673 K Heizschritt äußert sich in den UPS-Spektren in einem sprunghaften Anstieg der Intensität bei der Be_2C-Energie um 2 eV. Gleichzeitig nimmt sie nahe der Fermikante deutlich ab. Eine Abschätzung des Valenzbandmaximums ergibt hier im Vergleich zu den aufgedampften Schichten einen niedrigeren Wert von etwa 1.0 ± 0.4 eV. Allerdings ist der ausgewertete Intensitätsanstieg vergleichsweise flach, was darauf zurückgeführt werden kann, daß nach dem Be 1s-Spektrum auch metallisches Beryllium vorlag, die untersuchte Schicht also, unter anderem durch das Blistering, sicher nicht homogen und defektfrei war.
Die Intensitätserhöhung und leichte Verschiebung des Maximums um 7 eV für 573 K und 673 K ist wiederum auf eine erhöhte Sauerstoffkontamination (673 K: 4 %, also in etwa eine Monolage) zurückzuführen.
In jedem Fall zeigt diese Heizserie, daß in durch Implantation erzeugten Kohlenstoffschichten durch Heizen ebenfalls Carbidbildung induziert wird und zwar in geringem Maße schon bei 373 K, also bei niedrigeren Temperaturen als für aufgedampfte Schichten. Implantation von Kohlenstoff wird daher bei erhöhter Probentemperatur nicht zum Aufbau einer Kohlenstoff-, sondern einer Berylliumcarbidschicht führen. Zwar deuten die Untersuchungen der aufgedampften Schichten auf eine begrenzte, temperaturabhängige Carbidbildung hin, aber bereits für 673 K waren die für diese Arbeit deponierten Mengen

nicht groß genug um eine eindeutige Temperaturbegrenzung zu beobachten. Für noch höhere Temperaturen berichten zudem *Ashida und Watanabe (1997)* und *Anderl et al. (1999)* die Carbidisierung auch wesentlich dickerer Kohlenstoffschichten. Ist die Temperatur so hoch, daß der gesamte Kohlenstoff reagieren kann, so liegt immer Beryllium an der Oberfläche vor und kann erodiert werden.

Die meisten Menschen
sind so glücklich,
wie sie sein wollen.

Abraham Lincoln

6 Beschuß mit CO^+-Ionen

6.1 Probenpräparation

Auch für CO^+-Beschuß wurden sowohl in der BOMBARDON-, wie auch in der ARTOSS-Apparatur Messungen vorgenommen. Hier ist zu beachten, daß von der Zerstörung des CO^+-Molekülions bei seinem Auftreffen auf die Probenoberfläche ausgegangen werden kann. Die Bindungsenergie des Moleküls ist sehr viel kleiner, als die Ionenenergie. Daher können Stöße einen ausreichenden Impulsunterschied der beiden Atome verursachen, um das Molekül zu spalten. Die kinetische Energie des Molekülions teilt sich dann entsprechend ihrem Massenverhältnis (M_O:M_C wie 4:3) auf die Atome auf (12 keV: 6.86:5.14, 5 keV: 2.86:2.14, 3 keV: 1.71:1.29).

6.1.1 BOMBARDON

Die CO^+-Implantation erfolgte analog zu der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen C^+-Implantation. Es wurde die gleiche, identisch gereinigte Probe verwendet. Als Quellengas wurde auch hier CO benutzt. Es wurden Meßreihen für die CO^+-Energien 3, 5 und 12 keV durchgeführt. Während der Experimente war jeweils ein Ionenstrom von bis zu 200 nA erreichbar.

CO^+-Energie	0.0	0.4	2.0	4.0	8.0	20	40	80	120	150	180	200
3 keV	X	X	X	X	X	X	X	X	X			
5 keV	X	X	X	X	X	X	X	X				X
12 keV (I)	X	X	X	X	X	X	X	X	X			
12 keV (II)	X								X	X	X	X

Tabelle 5: Meßreihenübersicht für den CO^+-Beschuß in der BOMBARDON-Apparatur. Für jede Ionenenergie sind die CO^+-Fluenzen in 10^{16} cm^{-2} angegeben (X), bei denen die Implantation für eine RBS-Messung ($^4He^+$, 0.6 MeV) unterbrochen wurde.

6.1.2 ARTOSS

Bei der ARTOSS-Meßreihe wurde eine CO^+-Ionenenergie von 5 keV verwendet. Die Probe war wiederum ein Beryllium-Einkristall, der, wie für C^+-Beschuß beschrieben, ge-

reinigt wurde. Als Quellengas wurde auch hier CO_2 benutzt. Die Implantation wurde bei Dosen von 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 und 5.0 mC für die in-situ Analysen (RBS, XPS, UPS analog zu 4.1) unterbrochen. Die Einrichtung des Ionenstrahls (Strahlstrom bis zu 400 nA) erfolgte, wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben.

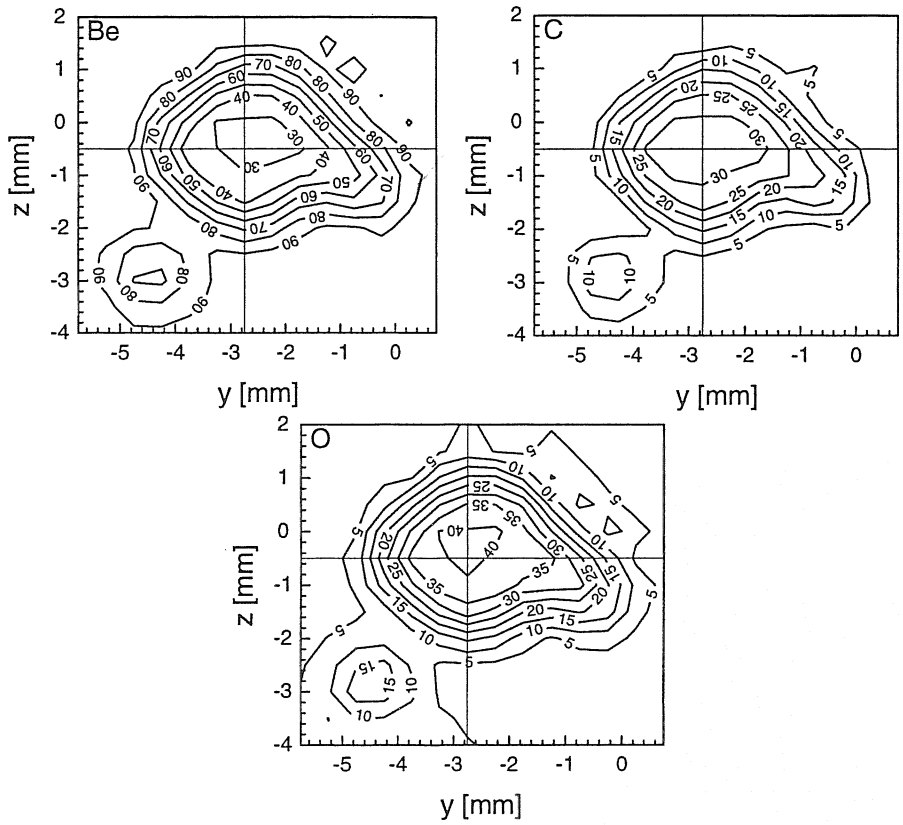

Abbildung 34: Höhenliniendiagramme des CO^+-Implantationsflecks für Beryllium (Be), Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O). Angegeben sind jeweils die mit XPS bestimmten Anteile an der Oberflächenzusammensetzung in %. Die Fadenkreuze zeigen den Ort der Messungen zwischen den Implantationsschritten.

Nach dem Ende der Implantation wurde ein XPS-Scan (Survey-Spektren, Durchmesser des Analyseflecks 0.8 mm, Abstand der Meßpunkte in z- und y-Richtung je 0.5 mm) der Probe durchgeführt. Für die Interpretation der in Abbildung 34 dargestellten Konzentrationsprofile gelten ähnliche Kriterien wie für die des C^+-Implantationsflecks in Kapitel 5.1.2. Hier führt die Mittelung über den Analysefleck und die lineare Interpolation zwischen einzelnen Meßwerten zu einer Unterbewertung der Ausdehnung der Flächen konstanter Konzentrationen im Zentrum des Strahlflecks. Daher kann angenommen werden, daß die Analysebereiche der Messungen (Mittelpunkt angezeigt durch die Fadenkreuze, Durchmesser RBS: 1 mm; XPS und UPS: 0.8 mm) insgesamt in guter Näherung auf

diesen Flächen lagen.
Die asymmetrische Form der Implantationsbereiche in Abbildung 34 kommt durch Ungenauigkeiten bei der in Kapitel 5.1.2 beschriebene Positionskontrolle des Ionenstrahls zustande. Die leichte Ausweitung in Richtung zu positiven y-Werten kann durch Driften des Strahls während der Implantation (es lag eine kontinuierliche, leichte Änderung der Feldstärke des Ablenkmagneten vor) und/oder durch die Überlagerung eines zeitweise falsch positionierten Strahls erzeugt worden sein. Eine solche falsche Positionierung ist für das zweite Implantationsmaximum in der linken unteren Ecke der Graphen verantwortlich. Die dort gemessenen Konzentrationen sind etwas niedriger als die nach 0.2 mC gemessenen Werte. Da also im Vergleich zur Gesamtdosis von 5.0 mC sehr niedrige Dosen bereits gut nachweisbar sind, kann davon ausgegangen werden, daß der CO^+-Strahl während nahezu der gesamten Beschußdauer sehr gut auf die Meßposition zentriert war. Eine Abschätzung der Fluenz auf der Grundlage der Profile wird hier im Vergleich zur C^+-Implantation dadurch erschwert, daß sich im Erosions-/Deponierungsgleichgewicht (siehe weiter unten) die Zusammensetzung der Probe nicht mehr ändert. Ein Fluß durch eine Fläche, auf der sich das Gleichgewicht bereits eingestellt hat, wird daher von XPS nicht mehr wahrgenommen. Legt man einen kreisförmigen Strahlfleck zugrunde, so unterscheidet sich dessen Durchmesser nur unwesentlich von dem des C^+-Flecks. Eine Fluenzabschätzung ist dann möglich, indem man von ähnlichen Strahlprofilen für C^+ und CO^+ ausgeht und das für die C^+-Abschätzung verwendete Profil zugrunde legt, korrigiert mit einem Faktor 1.2 aufgrund des Vergleichs mit TRIDYN für C^+-Implantation. Zusätzlich wurde die Dosis um 0.5 mC nach unten korrigiert um den Abweichungen von einem kreisförmigen Profil Rechnung zu tragen. Die sich so ergebende Abschätzung liegt der Fluenzskala in Abbildung 35 b zugrunde. Ein Vergleich mit dem 5 keV BOMBARDON-Experiment zeigt für beide Fälle das Einsetzen konstanter Mengen zwischen 10 und $20 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}. Da ein exakter Wert nicht bekannt und zudem ein lokales Maximum zu beobachten ist, kann ein genauerer Vergleich nicht vorgenommen werden. Berücksichtigt man dies und mögliche Fehler in den Meßwerten (Strommessung bei der Implantation), so ist die beobachtete Abweichung jedoch akzeptabel. Für alle folgenden Abbildungen (ARTOSS-Ergebnisse) wird daher die hier abgeschätzte Fluenzskala verwendet.

6.1.3 Hochstromionenquelle

Für eine CO^+-Ionenenergie von 3 keV wurden in der Hochstromionenquelle zwei Meßreihen an einer polierten polykristallinen Beryllium-Probe durchgeführt, um die Gewichtsänderung der Probe durch den Ionenbeschuß zu bestimmen. Die Reinigung der Probe erfolgte durch 3 keV Deuteriumbeschuß und resultierte in Restverunreinigungen von $6.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Sauerstoff und $6.0 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} Tantal. Vor und nach dem Beschuß wurde für eine Meßreihe jeweils ein RBS-Spektrum (RKS-Apparatur, $^4He^+$, 1 MeV) aufgenommen.

6.2 Deponierte Mengen

Im Gegensatz zu der kontinuierlichen Nettodeposition durch C^+-Beschuß zeigt sich bei der Bestrahlung von Beryllium mit CO^+-Ionen die Einstellung konstanter Kohlenstoff- und Sauerstoffinventare. Die deponierten Mengen steigen zunächst an, um dann, nachdem sie durch ein Maximum gelaufen sind, konstante Werte anzunehmen (siehe Abbildung 35). Es stellt sich also ein Erosions-/Deponierungsgleichgewicht ein, da für jedes einfallende CO^+-Ion ein Kohlenstoff- und ein Sauerstoffatom erodiert werden müssen.

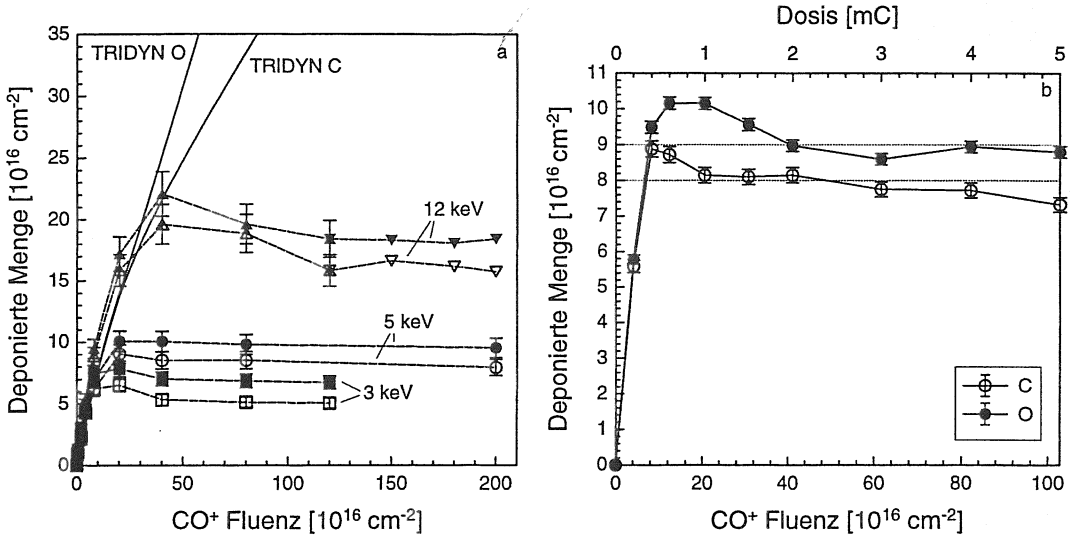

Abbildung 35: Deponierte C und O Mengen nach CO^+-Implantation. Die eingezeichneten Fehlerbalken berücksichtigen in allen Fällen nur den statistischen Fehler eines Zählexperiments. a) BOMBARDON: 3, 5 und 12 keV CO^+-Energie. Die offenen Symbole stehen für Kohlenstoff, die gefüllten für Sauerstoff. Die durchgezogenen Kurven zeigen die Ergebnisse der TRIDYN-Simulation für 5 keV CO^+. Die Meßwerte für 12 keV ohne Fehlerbalken (Meßreihe II aus Tabelle 5) sind mit einem konstanten Faktor so korrigiert, daß die Werte für $120 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} der beiden 12 keV-Meßreihen übereinstimmen, da zwischen diesen ein Umbau der Apparatur mit Einfluß auf die Strommessung stattfand. b) ARTOSS: 5 keV Ionenenergie.

Im Unterschied zu der Situation bei C^+-Beschuß können die Ergebnisse hier nicht vollständig durch TRIDYN reproduziert werden, wie Abbildung 35 zeigt. Der Anstieg der Kohlenstoff- und Sauerstoffmengen zu Beginn der Implantation wird zwar wiedergegeben, die sich dann im weiteren Verlauf einstellenden Gleichgewichtsmengen jedoch nicht. Die TRIDYN-Ergebnisse für die verschiedenen Energien unterscheiden sich dabei nur unwesentlich. Für den Beschuß von Kohlenstoff mit Wolfram ist TRIDYN dagegen beispielsweise in der Lage, ein solches Gleichgewicht korrekt zu reproduzieren (*Zuhr et al.*

(2000)). Für den hier betrachteten Fall des CO^+-Ionenbeschusses bedeutet dies, daß neben den von TRIDYN berücksichtigten Stoßprozessen (siehe Kapitel 3.4) noch weitere Mechanismen zur Erosion der Probe beitragen müssen.
Der Unterschied in den bestimmten Gleichgewichtsmengen nach 5 keV CO^+-Beschuß zwischen der ARTOSS- (O: ca. 9, C: ca. $8 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) und der BOMBARDON-Meßreihe (O: ca. 10, C: ca. $8.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) liegt mit etwa 10 % im Rahmen des typischen Fehlers der Strommessung bei der Implantation und zeigt eine gute Reproduktion der BOMBARDON-Ergebnisse mit der ARTOSS-Apparatur.

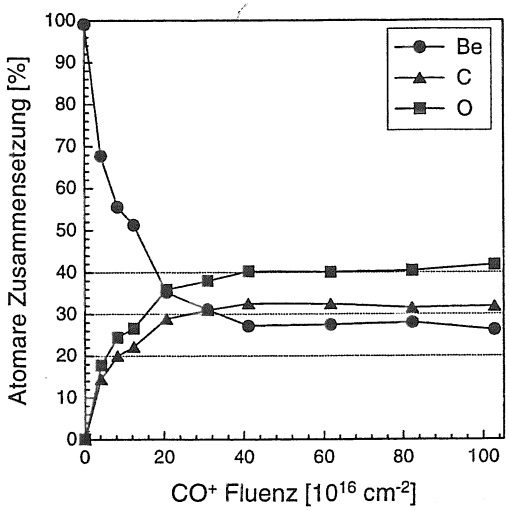

Abbildung 36: Oberflächenzusammensetzung der Probe nach den verschiedenen CO^+-Implantationsschritten. Die angegebenen relativen Konzentrationen wurden aus XPS-Survey-Spektren unter Zuhilfenahme der Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Elemente bestimmt.

Vor der endgültigen Einstellung des Gleichgewichts ist in Abbildung 35 für alle Ionenenergien ein lokales Maximum der deponierten Mengen zu beobachten. Es ist auf die, durch die Implantation in die Tiefe entstehende Verzögerung zurückzuführen, mit der die Oberflächenzusammensetzung sich der jeweiligen Erosion anpassen kann. Ändert sich die Erosion/Zusammensetzung an der Oberfläche, so bedingt dies eine Änderung der Zusammensetzung in der Tiefe der Probe (Reichweite, deponierte Menge pro Tiefeneinheit), deren Auswirkung erst im späteren Verlauf des Beschusses die Oberfläche erreicht und die Zusammensetzung dort beeinflußt. Auf Grund des Gleichgewichts muß es sowohl einen Bereich der Nettoerosion als auch einen Bereich der Nettodeposition von Sauerstoff und Kohlenstoff, in Abhängigkeit von dieser Zusammensetzung, geben. Daraus resultiert ein Einschwingen des Gleichgewichtszustandes, da der Übergang zur Nettoerosion bzw. Nettodeposition verzögert erfolgt. Das erste Maximum wird beobachtet. Ein ähnlicher Einschwingvorgang wurde beispielsweise auch für den Beschuß von

Kohlenstoff mit Wolfram beobachtet (siehe *Zuhr et al. (2000)*) und für dieses System von TRIDYN auch vorhergesagt.
Abbildung 35 zeigt ebenfalls, daß die Größe der Gleichgewichtsmengen abhängig von der Energie des einfallenden Ionenstrahls ist. Da sich für alle drei Energien ein Gleichgewicht einstellt und die Erosionsausbeute von der Oberflächenzusammensetzung abhängt, kann davon ausgegangen werden, daß diese für alle drei Fälle ähnlich ist. Dann kann das beobachtete Verhalten über die jeweilige Dicke der C- und O-haltigen Schicht erklärt werden, da mittlere Implantationstiefe und Halbwertsbreite der Tiefenverteilung der Ionen von der Ionenenergie abhängen, und mit steigender Ionenenergie zunehmen.
Die mit XPS bestimmten Anteile der drei Elemente an der Oberflächenzusammensetzung sind in Abbildung 36 dargestellt. Danach besteht die Oberfläche der Probe nach 5 keV CO^+-Ionenbeschuß im Gleichgewicht aus etwa 40 % Sauerstoff, 32 % Kohlenstoff und 28 % Beryllium. Aus diesem Verhältnis läßt sich keine einfache Stöchiometrie (BeO, Be_2C) ableiten. Mit einem um 20 % höheren Sauerstoff- als Kohlenstoffanteil ergibt sich ein kleineres C:O-Verhältnis (0.80) als aus den RBS-Messungen (ARTOSS-Meßreihe: 0.89). Im für die XPS-Analyse relevanten Bereich ist im Vergleich zu Kohlenstoff also mehr Sauerstoff vorhanden (Verteilung zusätzlich gewichtet nach dem Lambert-Beerschen Gesetz), als es die Integration über die gesamte Implantationstiefe erwarten läßt.

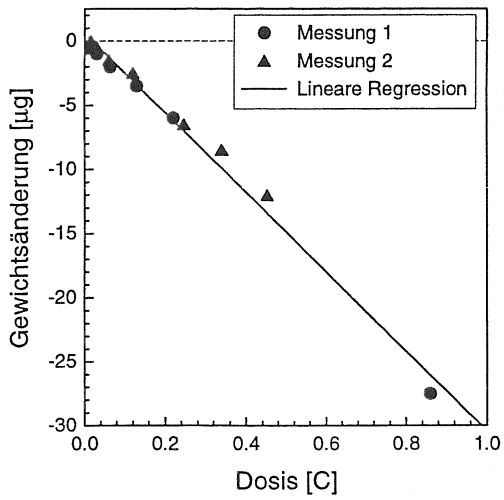

Abbildung 37: Gewichtsänderung eines polykristallinen Beryllium-Targets bei 3 keV CO^+-Ionenbeschuß. Die lineare Regression wurde für die Werte beider Messungen zusammen durchgeführt.

Im Erosions-/Deponierungsgleichgewicht müssen die Erosionsausbeuten von Kohlenstoff und Sauerstoff 1 sein. Um die Erosionsausbeute von Beryllium im Gleichgewicht zu bestimmen, wurden Messungen zur Gewichtsänderung von Beryllium bei 3 keV CO^+-Ionenbeschuß durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 dargestellt. Aufgrund

der hohen Dosen kann davon ausgegangen werden, daß sich bereits bei der ersten Gewichtsbestimmung das Gleichgewicht ausgebildet hatte.
Es zeigt sich, daß eine kontinuierliche Gewichtsabnahme stattfindet, obwohl die Sauerstoff- und Kohlenstoffinventare der Probe konstant sind. Sie muß daher ausschließlich über die Erosion von Beryllium zustande kommen. Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich mit Hilfe des Atomgewichts von Berylliums ($1.4964 \cdot 10^{-23}$ g) und der Elementarladung eine Zerstäubungsausbeute von 0.33 Berylliumatomen für jedes CO^+-Ion. Das Gleichgewicht bezüglich Sauerstoff und Kohlenstoff führt also zu einer Mischschicht aus den drei Elementen an der Oberfläche der Probe, die aber eine fortlaufende Erosion des Substrats nicht verhindert.
Die RBS-Analyse einer der Proben nach dem Beschuß ergab mit $4.2 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Kohlenstoff und $4.8 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Sauerstoff, trotz der hohen Sauerstoffkontamination vor Beschußbeginn, Gleichgewichtsmengen in der Größenordnung der in der ARTOSS-Apparatur gemessenen Werte (ca. 5.2 und $6.9 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} für C und O nach 3 keV CO^+-Beschuß).

6.3 Chemische Zusammensetzung

Aufschluß darüber, welche Verbindungen der drei beteiligten Elemente während der Implantation vorliegen, liefern die Photoelektronen-Spektroskopien.

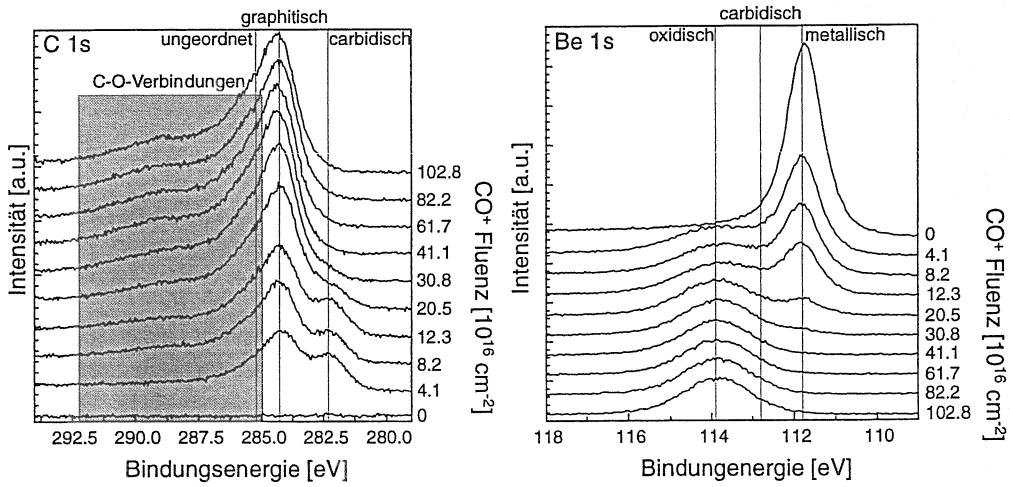

Abbildung 38: Kohlenstoff 1s- und Beryllium 1s-Bereiche der nach den angegebenen CO^+-Implantationsschritten aufgenommenen XPS-Multiplex-Spektren. Die 1s-Energien für carbidisch (282.3 eV), graphitisch (284.2 eV), ungeordnet (285.2 eV) und in C-O-Verbindungen gebundenen Kohlenstoffs, bzw. oxidisch (113.9 eV), carbidisch (112.8 eV) und metallisch (111.8 eV) gebundenen Berylliums sind eingezeichnet. Die einzelnen Spektren sind ohne Untergrundabzug dargestellt und jeweils um einen konstanten Wert gegeneinander verschoben.

In den XPS-Spektren des C 1s-Bindungsenergiebereichs in Abbildung 38 ist, neben einem carbidischen, graphitischen und ungeordneten Beitrag, im Vergleich zu den vorangegangenen Kapiteln eine größere C 1s-Intensität zwischen Bindungsenergien von etwa 286 eV und 291 eV zu beobachten. Nach *Moulder et al. (1995)* liegen, je nach Sauerstoffgehalt, in einem Bereich von 285-292 eV die C 1s-Bindungsenergien sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen. Konkret sind beispielsweise Bindungsenergien für CO nach Adsorption auf unterschiedlichen Substraten zu 284.7 eV (*Meyer et al. (1994)*), 286.0 eV (*Chamberlain et al. (1994)*) und 285.5-286.5 eV (*Andersson et al. (1998)*) bestimmt worden. Für CO_2 sind Energien von 289.8 eV (*Pohl und Otto (1998)*) bzw. je nach System ein Bereich von 285.5 bis 289.5 eV (*Meyer et al. (1994)*) bekannt. Ebenfalls bei *Meyer et al. (1994)* sind für Carbonate Energien von 288.2 bis 289.4 eV aufgeführt. Zudem hat die in der Probe vorliegende Wasserstoffmenge, über die hier keine Aussage gemacht werden kann, sicher einen Einfluß auf die Art der tatsächlich vorliegenden Verbindungen. Es kann aber die Schlußfolgerung gezogen werden, daß nach dem Beschuß bereits C-O-Verbindungen in der Probe vorliegen.
Für die Anpassung der C 1s-Spektren wurde aus diesen Gründen und wegen der Überschneidung des C-O-Bereichs mit der Energie für ungeordnet vorliegenden Kohlenstoff nur jeweils ein carbidischer und graphitischer Signalanteil verwendet. Sie wurden bei Energien von 282.3 eV (aus der Anpassung der niedrigsten Fluenz) und 284.2 eV fixiert und in der Halbwertsbreite auf 1.60 eV begrenzt.

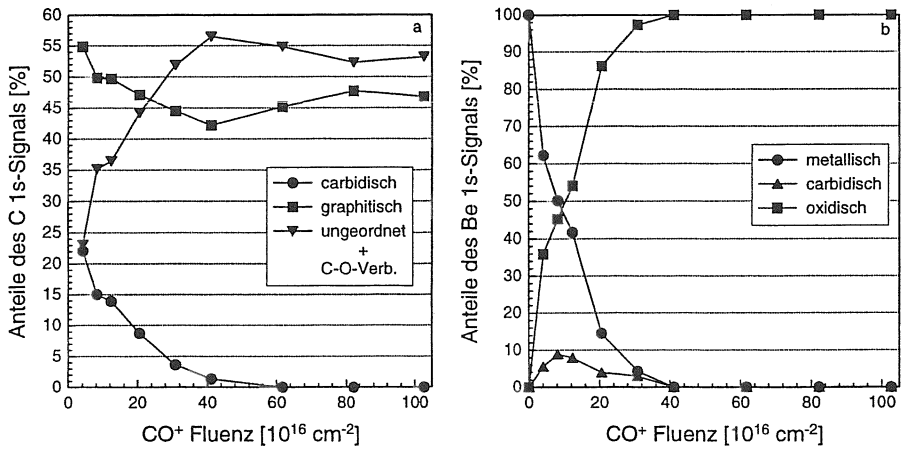

Abbildung 39: Die beiden Graphen zeigen die Anteile der unterschiedlichen Beiträge zu den C 1s- (a) und Be 1s-Signalen (b), in Abhängigkeit von der CO^+-Fluenz. Normiert wurde jeweils auf die Gesamtfläche des C 1s- bzw. Be 1s-Signals.

Die Spektren des Be 1s-Bereichs zeigt Abbildung 38 b. Mit der Zusatzinformation aus den C 1s-Spektren, daß für die höheren Dosen kein Diberylliumcarbid mehr vorliegt, konnte die O 1s-Energie für Berylliumoxid zu 113.9 eV bestimmt werden und entspricht

damit gut dem Literaturwert von 113.8 eV (*Moulder et al. (1995)*). Unter Fixierung der Energien der drei Anteile (metallisch: 111.8 eV, carbidisch: 112.8 eV, oxidisch: 113.9 eV) sowie der Halbwertsbreite des oxidischen Anteils (1.95 eV nach den Spektren für die höchsten Fluenzen) konnten die Spektren angepaßt werden, wobei die Asymmetrie des metallischen Berylliums vernachlässigt wurde.
In Abbildung 39 zeigen die Ergebnisse der Anpassungen, daß zu Beginn der Implantation zwar ein Teil des Kohlenstoffs als Be_2C vorliegt, dieser von Beginn an jedoch kontinuierlich abnimmt und im Erosions-/Deponierungsgleichgewicht kein Carbid mehr vorhanden ist. Zusätzlich liefert das Be 1s-Signal die Information, daß im Gleichgewicht das vorhandene Beryllium vollständig als Oxid vorliegt. Die Verläufe von Carbidabnahme und Oxidzunahme legen die Vermutung nahe, daß nur Be_2C vorliegt, solange nicht genug Sauerstoff vorhanden ist, um das gesamte Beryllium als Oxid zu binden. Ein Vergleich der Abbildungen 36 und 39 zeigt zwar, daß für einen gewissen Fluenzbereich noch Carbid vorliegt nachdem der Sauerstoff- den Berylliumanteil übersteigt, allerdings muß bereits gebildetes Carbid erst aufgespalten und/oder erodiert werden und verursacht daher diesen scheinbaren Widerspruch. Die selektive Verbindungsbildung kann verstanden werden, da BeO energetisch günstiger ist als Be_2C (siehe Tabelle 7). Begünstigt wird sie außerdem durch den Energieeintrag der Ionen bzw. die erzeugten Stoßkaskaden, da so bereits bestehende Bindungen aufgebrochen werden, Defekte entstehen und eventuell wandern, sowie Versetzungen stattfinden können.

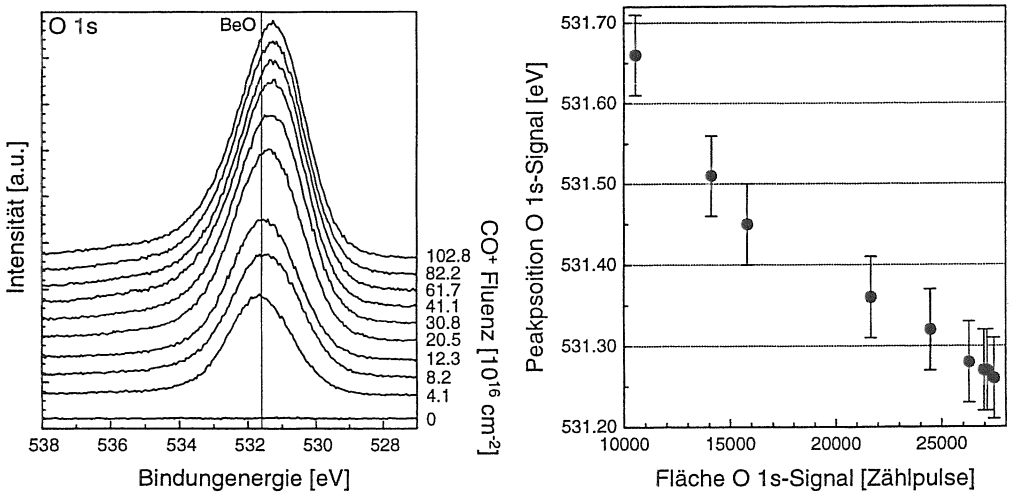

Abbildung 40: O 1s-Bereich nach den CO^+-Implantationsschritten und Position des Peaks in Abhängigkeit von der Peakfläche. Eingetragen ist die 1s-Energie für Berylliumoxid (531.7 eV). Die einzelnen Spektren sind ohne Untergrundabzug dargestellt und jeweils um einen konstanten Wert gegeneinander verschoben. Die angegebenen Fehler der Peakpositionen entsprechen der Schrittweite bei der Messung von 0.05 eV.

Der Anteil der C-O-Verbindungen in den C 1s-Spektren für die hohen Fluenzen beträgt nach einer Abschätzung für die höchste Fluenz etwa 25-30 %. Da das Beryllium vollständig als Oxid vorliegt, kann aus der Zusammensetzung in Abbildung 36 abgeleitet werden, daß etwa 30 % des Sauerstoffs nicht an das Beryllium gebunden sind (Näherung für eine homogene Schicht). Dies deutet ebenso wie die vorliegenden C 1s-Bindungsenergien darauf hin, daß überwiegend nur ein einzelnes Sauerstoffatom an den Kohlenstoffatomen gebunden ist, aber auch sauerstoffreichere C-O-Verbindungen vorliegen, da absolut mehr Sauerstoff als Kohlenstoff vorhanden ist.
Der Kohlenstoff liegt im Gleichgewicht als eine Mischung der weiter oben beschriebenen Bindungstypen vor. Nach der erwähnten Abschätzung beträgt der ungeordnete Anteil ebenfalls etwa 25-30 % des C 1s-Signals. Das Verhältnis von ungeordnetem zu graphitischem Kohlenstoff ist dann etwa 0.5, ähnlich wie für die durch C^+-Beschuß erzeugten Kohlenstoffschicht. Im Vergleich zu den aufgedampften Schichten (0.3) ist es auch hier durch den Einfluß des Ionenstrahls (Defekterzeugung bzw. Stoßkaskaden) deutlich größer.

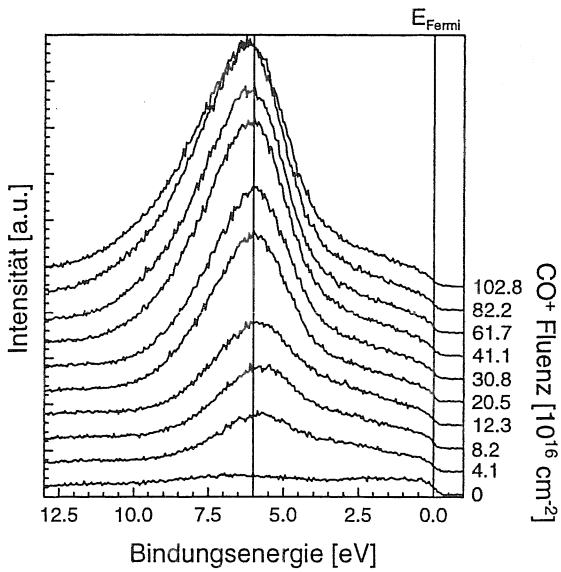

Abbildung 41: UPS-Spektren nach den einzelnen CO^+-Implantationsschritten. Die eingezeichnete Fermi-Energie wurde anhand der Fermi-Kante des sauberen Berylliums bestimmt. Die senkrechte Linie bei 6.0 eV dient als Hilfslinie zur Verdeutlichung der Peakposition.

Die Verschiebung des O 1s-Maximums zu niedrigeren Energien in Abbildung 40 verläuft parallel zu dem Anwachsen der Intensität für C-O-Verbindungen in den C 1s-Spektren und zeigt so ebenfalls deren Anwesenheit in der Probe. Im Vergleich zu der O 1s-Bindungsenergie in Berylliumoxid von 531.7 eV (*Moulder et al. (1995)*) sind Energien

von 530.3-531.9 eV für CO, 531.0-536.3 eV für CO_2 und 529.9-531.7 eV für Carbonate, je nach dem System in dem sie vorliegen (z.B. 530.3 eV für CO auf Ni(100)), bekannt (siehe *Meyer et al. (1994)*). Die CO_2-Energien sind zwar teilweise höher als 531.7 eV, gerade die Werte der wahrscheinlichsten Verbindung CO (siehe weiter oben) sind aber tendenziell niedriger.
Ebenso wie in den O 1s-Spektren ist in den UPS-Spektren ein einzelnes, breites Maximum zu erkennen (Abbildung 41). Seine Position verschiebt sich im Verlauf der Implantation leicht von anfangs 5.7 eV ($4.1 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) zu 6.2 eV für $102.8 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} CO^+. Wie bereits in Kapitel 4.4.1 diskutiert, wird es durch eine Überlagerung der Sauerstoff- und Kohlenstoffsignale erzeugt. Zusätzlich liegt hier eine Kombination verschiedenster Verbindungen vor und das Material ist keinesfalls homogen (Zusammensetzung, Defekte). Aus diesen Gründen liegt das Maximum mit 5.7 eV bei einer deutlich niedrigeren Position als die entsprechenden Maxima in den vorangegangenen Kapiteln. Daß der Sauerstoff bzw. das Berylliumoxid einen bestimmenden Einfluß haben, zeigt die im Vergleich zu den von Kohlenstoff dominierten Spektren extrem hohe Intensität des Maximums. Obwohl die hier beobachtete Verschiebung an die des O 1s-Peaks erinnert, ist über die genaue Zusammensetzung der ersten Atomlagen zu wenig bekannt, um sie zuverlässig auf die gleiche Weise zu interpretieren.

6.4 Modellvorstellung

Eine wichtige Voraussetzung für die folgenden Betrachtungen ist, daß bei Raumtemperatur Diffusion in das Volumen der Probe keine Rolle spielt. Die RBS-Messungen lassen bei Raumtemperatur anhand der Form der Signale (keine typische Diffusionsform mit langsamem Abflachen der Signale zu niedrigeren Streuenergien) keine Hinweise auf eine solche Diffusion erkennen. Ein in der Hochstromionenquelle durchgeführter 3 keV CO^+-Beschuß während dessen Dauer die Probentemperatur auf 573 K gehalten wurde, führte dagegen bei ähnlicher Beschußfluenz zu einer solchen für Diffusion typische Form der Signale. Bei Raumtemperatur findet also keine Diffusion in das Volumen statt, bei erhöhten Temperaturen (beobachtet ab 573 K) tritt sie jedoch auf.
Es kann ebenfalls davon ausgegangen werden, daß kein C- und/oder O-Verlust bei Abwesenheit des Ionenstrahls, beispielsweise über bei Raumtemperatur flüchtige bzw. bewegliche Moleküle stattfindet, da Messungen nach längeren Standzeiten (bis 12 h, Ultrahochvakuum) keine Änderungen der deponierten Mengen zeigen. Ebenfalls vernachlässigt werden kann die Reflektion der einfallenden Teilchen. Nach TRIM.SP-Rechnungen (für reines Beryllium und für 40 % O, 32 % C, 28 % Be durchgeführt) liegt sie für Kohlenstoff und Sauerstoff weit unter 1 %.
Es kann also insgesamt für die Erosionsbilanz davon ausgegangen werden, daß im Gleichgewicht bei Raumtemperatur nur der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Verlust über die Oberfläche, während des Ionenbeschusses, eine Rolle spielt und die gesamte auftreffende CO^+-

Menge in der Probe deponiert wird.
Bei den RBS-Ergebnissen fällt auf, daß das Gleichgewichtsinventar des Sauerstoffs stets etwas größer ist als das des Kohlenstoffs. Dies erklärt sich durch unterschiedliche, von der jeweiligen Zusammensetzung abhängige Erosionsausbeuten ($Y(n)$) für Kohlenstoff und Sauerstoff vor der Ausbildung des Gleichgewichts. Die Gleichgewichtsmenge M ergibt sich für beide Elemente getrennt als die Summe der Differenz zwischen Deposition (1) und Erosion ($Y(n)$) für jedes Ion, wobei $Y(n)$ im Gleichgewicht 1 ist. Ist $Y(n)$ für Kohlenstoff zu Beginn größer als für Sauerstoff, so führt dies zu dem beobachteten Unterschied der Inventare. Wegen $Y(n) = 1$ für beide Elemente im Gleichgewicht bleibt dieser Anfangseffekt erhalten.

$$M = \sum_{n=1}^{F} (1 - Y(n)) \tag{16}$$

Eine größere Zerstäubungsausbeute von Kohlenstoff zu Beginn der Implantation ist zu erwarten, da Berylliumoxid eine höhere Bindungsenergie hat als Carbid (siehe Bildungsenthalpien in Tabelle 7) und daher ein höherer Energieübertrag zur physikalischen Zerstäubung des Sauerstoffs nötig ist. Da die XPS-Spektren zeigen, daß C-O-Verbindungen im selben Maß zunehmen wie Beryllium bereits als Oxid vorliegt, spielt zu Anfang der weiter unten beschriebene Mechanismus für verstärkte C-O-Erosion nur eine geringe Rolle. Dies belegt auch die gute Übereinstimmung von Experiment und TRIDYN-Rechnungen zu Anfang der Implantation.
Mit der Energie der Ionen ändern sich allerdings sowohl die Implantationsprofile (mittlere Tiefe, Halbwertsbreite) als auch die an der Oberfläche deponierte Energie und damit auch die durch physikalische Zerstäubung bestimmten Erosionsausbeuten von Sauerstoff und Kohlenstoff vor der Einstellung des Gleichgewichts. Dies führt hier dazu, daß sich das Verhältnis der Gleichgewichtsmengen mit steigender Energie an 1 annähert (C:O-Verhältnis: 3 keV: 0.80, 5 keV: 0.88 für beide Experimente, 12 keV: 0.91, jeweils ± 0.05), also die Stärke des Anfangseffekts abnimmt.

	Be	C	O
$Y_{gem.}$	0.33	1.00	1.00
Y_{TRIDYN}	0.36	0.24	0.29

Tabelle 6: Gemessene Erosionsausbeuten ($Y_{gem.}$) und TRIDYN-Rechnungen (Target aus 40 % O, 32 % C und 28 % Be) für 3 keV CO^+-Beschuß

Einen Vergleich der gemessenen Erosionsausbeuten und der mit TRIDYN berechneten Ausbeuten für ein homogenes Target (Zusammensetzung nach Abbildung 36) gibt Tabelle 6. Sie zeigt deutlich, daß zwar für Beryllium gemessene und berechnete Erosionsausbeute etwa die gleiche Größe haben, daß aber für Kohlenstoff und Sauerstoff der dominierende Erosionseffekt von TRIDYN nicht berücksichtigt wird. Eine Konsequenz

dieses Effekts ist auch, daß die Erosionsausbeute von Kohlenstoff und Sauerstoff für alle betrachteten Energien 1 ist. Eine solche, von der Ionenenergie relativ unabhängige Erosionsausbeute von etwa 1, wurde für den Beschuß von Kohlenstoff mit Sauerstoff bereits beobachtet (*García-Rosales (1994)*).

Reaktion	$\log(K_f)$	H_f [kJ/mol]
$2Be + C \rightleftharpoons Be_2C$	19.935	-116.982
$Be + O \rightleftharpoons BeO$	100.792	-612.485
$C + O \rightleftharpoons CO$	23.914	-110.530
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	68.666	-393.506

Tabelle 7: Gleichgewichtskonstanten K_f und Bildungsenthalpien H_f für die Bildung einfacher, bei Beteiligung von Beryllium, Sauerstoff und Kohlenstoff möglicher Verbindungen. Alle Angaben für eine Temperatur von 300 K nach *Barin (1995)*.

Durch die Erosion der Oberfläche kann es nun sein, daß bereits in der Probe vorliegende C-O-Moleküle, wie z.B CO und CO_2 diese erreichen. Es reicht aber auch eine Energie von einigen eV aus, um Bindungen aufzubrechen, also auch, um von kohlenstoffreicheren C-O-Verbindungen solche Moleküle abzuspalten (Bindungsenergien in Ethan, Ethen und Ethin: 3.6, 6.3 und 8.7 eV nach *Beyer (1984)*). Diese sind nur äußerst schwach an die Oberfläche gebunden und können daher leicht desorbieren (typische Adsorptionsenergien unter 500 meV). TRIDYN verfolgt Stoßkaskaden nicht bis zu so niedrigen Energien (unterhalb der Sublimationsenthalpien der Elemente, siehe Kapitel 3.4) und kann diese Erosion daher nicht modellieren.
Bei Abspaltung einzelner Atome kann die Bildung solcher Moleküle durch Reaktionen an der Oberfläche ermöglicht werden. Ihre Bildungsenthalpie stellt dann bereits eine Energie in der Größe zur Verfügung, wie sie für die Desorption notwendig ist (siehe Tabelle 7, 1 kJ/mol entspricht etwa 10.4 meV). Da die Gleichgewichtskonstanten für alle Reaktionen positiv sind und die Produkte entfernt werden, wird die Bildung solcher Moleküle auch fortlaufend stattfinden.
Diese Trennung von Bindungen kann nicht nur als Folge einer Stoßkaskade stattfinden, die gleichzeitig einen aus der Probe gerichteten Impuls überträgt und das Teichen aus der Oberfläche stößt (Grundlage von TRIDYN). Ausreichend ist auch ein entsprechender, anders gerichteter Energieübertrag (z.B von einem Ion auf dem Weg in die Probe), um die beschriebene chemisch unterstützte Erosion zu ermöglichen.
Wird die BeO-Bindung gebrochen, so ist es aufgrund der Bildungsenthalpie und der Gleichgewichtskonstante wahrscheinlich, daß das Beryllium wieder BeO bildet. Im Unterschied zu Verbindungen wie CO und CO_2 ist BeO ein Festkörper und eine ähnlich leichte Desorption nicht zu erwarten. Dies erklärt auch die gute Übereinstimmung der errechneten und gemessenen Erosionsausbeute von Beryllium, da es physikalisch zerstäubt werden muß. Über die Emission welcher Teilchenkombination die beschriebene C-O-Erosion tatsächlich stattfindet, kann nicht abschließend beantwortet werden, auch

wenn die identischen Erosionsausbeuten und die je etwa 30 % Kohlenstoff und Sauerstoff in C-O-Verbindungen intuitiv CO erwarten lassen. Findet Bildung von C-O-Molekülen auf der Oberfläche aus den Elementen statt, so lassen die Bildungsenthalpien auch einen CO_2-Anteil wahrscheinlich erscheinen, allerdings bedingt dies eine höhere physikalische Zerstäubung von Kohlenstoff als von Sauerstoff, im Widerspruch zu den berechneten Werten aus Tabelle 6.

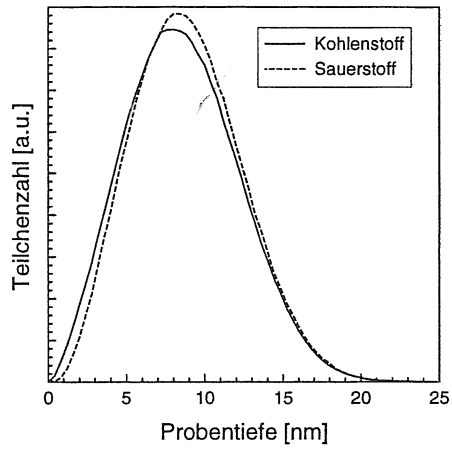

Abbildung 42: Mit TRIM.SP errechnete Tiefenprofile nach 2.847 keV O^+- bzw. 2.143 keV C^+-Implantation (je 1000000 Teilchen) in Beryllium.

Eine Konsequenz der bisher geschilderten Sachverhalte ist eine Verarmung der Oberfläche an Kohlenstoff, da C und O im Gleichgewicht in einem Konzentrationsverhältnis von 1:1 „in der Tiefe" implantiert werden und die, in Abbildung 42 dargestellten, berechneten Implantationsprofile keine wesentlichen Abweichung voneinander zeigen. Gerade einen solchen größeren Konzentrationsunterschied an der unmittelbaren Oberfläche (XPS-Informationstiefe), als integral vorhanden, verlangt der Vergleich des C:O-Verhältnisses von 0.80 aus den XPS-Messungen zu dem von 0.89 aus den RBS-Messungen. In erster Näherung wird daher von einer homogenen Oberflächenschicht mit der Zusammensetzung aus Abbildung 36 ausgegangen, hinter der sich die Konzentrationen von C und O wie 1:1 verhalten. Der mit RBS beobachtete Mengenunterschied soll vollständig innerhalb dieser Oberflächenschicht lokalisiert sein.
Aus diesem Unterschied und dem Konzentrationsverhältnis (nach XPS) der Elemente ergeben sich dann 6.0, 4.8 und $4.2 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} O, C und Be, also insgesamt $15 \cdot 10^{16}$ Atome/cm^2 in dieser Schicht. Nimmt man als Dichte für BeO 3 und für C und 2 $g\,cm^{-3}$ an und errechnet eine mittlere Dichte unter Annahme von 56 % BeO und 44 % C (Vernachlässigung des nicht in BeO gebundenen Sauerstoffs), so ergibt sich für die Dicke einer homogen zusammengesetzten Schicht (mit den relativen Konzentrationen nach Abbildung 36) ein Wert von etwa 12 nm.

Dieser Wert erklärt das XPS-Ergebnis ausreichend, da für eine IMFP von 2 nm weniger als 5 % der Information aus einer größeren Tiefe als 6 nm kommen. Da die mittlere Implantationstiefe für Beryllium der Dichte 1.9 $g\,cm^{-3}$ aber etwa bei 8 nm liegt und für höhere Dichten noch kleiner ist, kann keine homogen zusammengesetzte Schicht vorliegen. Der beobachtete Unterschied in den XPS- und RBS-Ergebnissen muß daher durch eine inhomogene Zusammensetzung im Bereich der XPS-Analyse zustande kommen. Dabei ist die Oberfläche relativ sauerstoffreich (BeO) bzw. durch den beschriebenen Anfangseffekt an Kohlenstoff verarmt. Dies ändert sich im Verlauf der Bestrahlung nicht, da Kohlenstoff, sobald er die Oberfläche erreicht, wie beschrieben chemisch unterstützt erodiert wird, das BeO aber nicht. Mit zunehmender Tiefe nähern sich die relativen Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlenstoff dann einander an. Da der Mengenunterschied mit steigender Ionenenergie kleiner wird und der Bereich der Mischschicht größer, kann angenommen werden, daß für steigende Ionenenergien eine immer homogenere Oberflächenschicht vorliegt.

Insgesamt wird folgendes Modell vorgeschlagen:

- Bei CO^+-Beschuß eines Berylliumtargets bildet sich bei Raumtemperatur und den hier betrachteten Energien ein Erosions-/Deponierungsgleichgewicht aus.
- Es entsteht eine, der Zusammensetzung nach inhomogene Schicht aus C, O und Be, deren Dicke (und damit die absolut deponierten C- und O-Mengen) mit der Ionenenergie wächst.
- Die unmittelbare Oberfläche ist reich an Sauerstoff (BeO) bzw. an Kohlenstoff verarmt. Das C:O-Verhältnis nähert sich mit zunehmender Tiefe 1:1 an.
- Durch anfangs unterschiedliche Erosionsausbeuten von Kohlenstoff und Sauerstoff sind die deponierten Mengen der beiden Elemente im Gleichgewicht unterschiedlich. Dabei liegt stets mehr Sauerstoff als Kohlenstoff vor. Mit steigender Ionenenergie verschwindet dieser Anfangseffekt und die Zusammensetzung der Oberfläche wird homogener.
- Diffusion in das Volumen der Probe und Emission möglicherweise in der Probe vorliegender, flüchtiger Moleküle finden bei Raumtemperatur (ohne Ionenstrahl) nicht statt.
- Beryllium ist im Gleichgewicht ausschließlich als Oxid gebunden, während Berylliumcarbid nur bei nicht ausreichendem Sauerstoff-Angebot vorkommt.
- Kohlenstoff liegt in der Probe sowohl elementar als auch bereits in Form verschiedener C-O-Verbindungen (25-30 %) vor.

- Durch Bildung und/oder Desorption von Molekülen wie CO und CO_2 chemisch begünstigte Erosion verursacht etwa zwei Drittel der gesamten Kohlenstoff- und Sauerstoff-Erosion, spielt aber für Berylliumerosion keine Rolle.

- Die beobachtete Nettoerosion der Probe findet ausschließlich über Berylliumzerstäubung statt. In Hinblick auf die Verwendung von Beryllium als Material für die erste Wand in Fusionsmaschinen wirft dies die Frage auf, inwieweit bereits ein geringer Sauerstoffanteil am Teilchenfluß auf die Wand die Bildung einer abdeckenden Kohlenstoffschicht auf Beryllium verhindern oder verlangsamen kann und so eine fortlaufende Berylliumerosion begünstigt.

Ich habe fertig!

Giovanni Trapattoni

7 Zusammenfassung

Apparatur:

Um unter definierten Bedingungen Mischmaterialien herstellen und untersuchen zu können, wurde die Ultrahochvakuum-Apparatur (Basisdruck kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ Pa) ARTOSS aufgebaut und in Betrieb genommen. Sie erlaubt die Präparation von Proben mittels Aufdampfen, durch Zerstäuben bzw. Implantation mit Ionenenergien von 50 eV bis 20 keV und durch Heizen und Kühlen (kontrolliert zugänglicher Probentemperaturbereich von unter 200 K bis über 1000 K). Ein Schleusensystem gestattet den Probenwechsel innerhalb einiger Stunden. Die Anlage ermöglicht eine in-situ Analyse der Proben mittels RBS, XPS, UPS und eines optischen Mikroskops. Neben diesen in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind die Voraussetzungen für in-situ (Röntgen-)AES, ISS, NRA und H-ERD geschaffen worden (Kapitel 2.1).
Unterhalb einer der inelastischen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen entsprechenden Schichtdicke zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Kohlenstoffquantifizierung für aufgedampfte Schichten durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und Rutherford Backscattering Spectrometry (Kapitel 4.2).

Aufgedampfter Kohlenstoff:

An bei Raumtemperatur aufgedampften Kohlenstoffschichten wurde erstmals die Bildung von Be_2C am Interface direkt nach dem Aufdampfen nachgewiesen. Mit bis zu $6 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} in Carbid gebundenem Kohlenstoff ging sie deutlich über eine Monolage hinaus. Für das Be_2C kann Inselwachstum auf dem Substrat angenommen werden. Schichten ab etwa $3 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Kohlenstoff bestehen nach dem Aufdampfen zu 60 % aus graphitischen Bereichen (Kapitel 4.3).
Erstmals konnte eine weitere, wenn auch geringe Be_2C-Bildung bereits nach Heizen auf 473 K nachgewiesen werden. Eine größerer Anstieg der Carbidmenge war nach 573 K zu beobachten. Diese, im Vergleich zur bekannten Literatur (Beginn der Carbidbildung bei 673 bis 773 K, siehe Tabelle 1) niedrigeren Temperaturen erklären sich durch die hohe Verunreinigung (in allen Fällen mindestens 20 % Sauerstoff gegenüber weniger als 4 % bei den ARTOSS-Experimenten) der dort diskutierten Kohlenstoffschichten. Für die nicht von Blistering betroffenen Proben lagen spätestens ab einer Temperatur von 773 K stöchiometrische Be_2C-Schichten auf dem Berylliumsubstrat vor. In Hinblick auf

eventuell veränderte Eigenschaften des Carbids bezüglich der Wasserstoffspeicherung kann dies für Fusionsanlagen von Bedeutung sein (Kapitel 4.4.1).
Verlust von Kohlenstoff durch Diffusion in das Volumen und/oder Desorption im Verlauf der Temperaturbehandlung finden nicht statt (Kapitel 4.4.1).
Für die unterschiedlichen Temperaturen wurde die Bildung charakteristischer Carbidmengen beobachtet. Innerhalb der hier durchgeführten maximal 30-minütigen Heizdauern konnte keine zeitabhängige Diffusion beobachtet werden. Eine Reihe verschiedener Abläufe der Carbidbildung sind denkbar, die genaue Erklärung dieser limitierten Carbidbildung erfordert allerdings weitere Untersuchungen (Kapitel 4.4.2).
Für aufgedampften Schichten ab $5.83 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} Kohlenstoff und die durch C^+-Beschuß erzeugte Schicht trat im Verlauf der Temperaturbehandlung Blistering durch den RBS-Helium-Analysestrahl auf. Dies deutet auf Spannungen im Material und auf eine erhöhte Sprödigkeit bzw. geringere Belastbarkeit des Carbids hin. Für Fusionsanlagen ist Blistering allerdings nicht von Bedeutung, da es für breite Verteilungen von Energie und Einfallswinkel der Teilchen nicht auftritt (Kapitel 4.4.1 und 5.5).
Die 1s-Bindungsenergie von Beryllium in Be_2C wurde zu 112.80 bis 112.85 eV, die von Kohlenstoff in Be_2C zu 282.55 $\pm$ 0.05 eV bestimmt. Es wurde erstmals eine mengenabhängige C 1s-Bindungsenergieverschiebung in Berylliumcarbid nachgewiesen. Für ihre Erklärung wird ein initial state effect, verursacht durch eine zusätzliche Ladungsverschiebung vom Berylliumsubstrat in das Carbid, vorgeschlagen (Kapitel 4.5).

Implantierter Kohlenstoff:

Für den senkrechten Beschuß eines Berylliumtargets mit Kohlenstoffionen (keV-Energien) wurde der Aufbau einer reinen Kohlenstoffschicht auf dem Substrat nachgewiesen und ein Modell für den Schichtaufbau vorgeschlagen. Diese Schicht führt zu einer Nettodeposition und besteht zu etwa 60 % aus graphitisch gebundenem Kohlenstoff bzw. graphitischen Bereichen. Der Übergang von Kohlenstoffschicht zu Berylliumsubstrat ist hinsichtlich der relativen Konzentrationen von Kohlenstoff und Beryllium fließend und besteht teilweise aus Diberylliumcarbid. Das Maximum erreicht die lokale Carbidmenge für eine stöchiometrische Zusammensetzung. Die Berylliumerosion kommt durch die Kohlenstoffschicht zum Erliegen (Kapitel 5.2 bis 5.4).
Eine Temperaturbehandlung der durch Implantation hergestellten Schicht führte zu einer abrupten Carbidisierung der gesamten Schicht bei 673 K. Allerdings war die Carbidbildung durch Blistering beeinflußt. Eine erste, geringe Carbidbildung durch Heizen fand schon bei 373 K statt, also im Vergleich zu den aufgedampften Schichten bei niedrigeren Temperaturen (Kapitel 5.5).

Kohlenmonoxidbeschuß:

Der senkrechte Beschuß eines Berylliumsubstrats mit Kohlenmonoxidionen (keV-Energien) führt zu einem Erosions-/Deponierungsgleichgewicht. Die deponierten Kohlenstoff- und Sauerstoffmengen sind abhängig von der Ionenenergie und unterscheiden sich aufgrund unterschiedlicher Erosionsausbeuten vor Ausbildung des Gleichgewichts (Kapitel 6.2).
Mit einem Anteil von etwa zwei Drittel ist eine chemisch begünstigte Erosion über die Bildung von Molekülen wie CO und CO_2 der bestimmende Erosionsprozeß für Kohlenstoff und Sauerstoff. Für Beryllium spielt er keine Rolle (Kapitel 6.4).
Die Zusammensetzung der entstehenden Schicht bezüglich der prozentualen Anteile der drei Elemente ist teilweise inhomogen. Im Bereich der XPS-Analyse (ca. 6 nm) ist sie relativ gesehen reich an Sauerstoff und arm an Kohlenstoff. Mit zunehmender Tiefe in der Probe nähert sich das C:O-Verhältnis 1 an (Kapitel 6.4).
Diffusion von Kohlenstoff und Sauerstoff in das Volumen und/oder Emission möglicherweise in der Probe vorliegender, flüchtiger Moleküle finden bei Raumtemperatur nicht statt (Kapitel 6.4).
Beryllium ist im Erosions-/Deponierungsgleichgewicht ausschließlich als Oxid gebunden. Kohlenstoff liegt in der Probe sowohl elementar als auch in Form verschiedener C-O-Verbindungen (25-30 %) vor. Berylliumcarbid ist nur vor Einstellung des Gleichgewichts vorhanden, da nicht ausreichend (stöchiometrisch) Sauerstoff zur Verfügung steht, um das gesamte Beryllium als Oxid zu binden (Kapitel 6.3).
Die Berylliumerosion dauert im Unterschied zum Kohlenstoffbeschuß an und führt zu einer Nettoerosion der Probe. Dies wirft die Frage auf, inwieweit ein Sauerstoffanteil in den Plasmen die Bildung abdeckender Kohlenstoffschichten in Fusionsmaschinen verhindern oder verlangsamen kann (Kapitel 6.4).

Literatur

Anderl R., Causey R., Davis J., Doerner R., Federici G., Haasz A., Longhurst G., Wampler W., Wilson K.
Journal of Nuclear Materials, **273** (1999) S. 1.

Anderl R., Longhurst G., Pawelko R., Oates M.
Journal of Fusion Energy, **16**, 1/2 (1997) S. 95.

Andersson S., Frank M., Sandell A., Giertz A., Brena B., Brühwiler P., Mårtensson N., Libuda J., Bäumer M., Freund H.
Journal of Chemical Physics, **108**, 7 (1998) S. 2967.

Aratari R., Eckstein W.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **42** (1989) S. 11.

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

Ashida K., Watanabe K., Okabe T.
Journal of Nuclear Materials, **241-243** (1997) S. 1060.

Barin I.
Thermochemical Data of Pure Substances, Band 1.
VCH, Weinheim, 3. Auflage, (1995).

Bertolini E.
Fusion Engineering and Design, **27** (1995) S. 27.

Beyer W.
Lehrbuch der Organischen Chemie.
S. Hirzel, Stuttgart, 20. Auflage, (1984).

Biersack J., Eckstein W.
Applied Physics A, **34** (1984) S. 73.

Biersack J., Haggmark L.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **174** (1980) S. 257.

Bozoian M.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **82** (1993) S. 602.

Briggs D.
Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy.
Heyden & Son, London, (1978).

Briggs D., Seah M.
Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy.
John Wiley & Sons, Chichester, (1983).

Chamberlain J., Clemons J., Pounds A., Gillis H.
Surface Science, **301** (1994) S. 105.

Chu W.K., Mayer J., Nicolet M.A.
Backscattering Spectrometry.
Academic Press, New York, (1978).

Corkill J., Cohen M.
Physical Review B, **48**, 23 (1993) S. 17138.

Dahl D.
SIMION 3D Version 6.0.
43rd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, (1995).

Díaz J., Paolicelli G., Ferrer S., Comin F.
Physical Review B, **54**, 11 (1996) S. 8064.

Disko M., Spence J., Sankey O., Saldin D.
Physical Review B, **33**, 8 (1986) S. 5642.

Doniach S., Šunjić M.
Journal of Physics C, **3** (1970) S. 285.

Eckstein W.
Computer Simulation of Ion-Solid Interactions.
Springer-Verlag, Berlin, (1991).

Eckstein W., García-Rosales C., Roth J., Ottenberger W.
Sputtering Data.
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 9/82, Garching, (1993).

Eckstein W., Hou M., Shulga V.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **119** (1996) S. 477.

Eckstein W., Krieger K., Roth J.
Journal of Nuclear Materials, **258-263** (1998) S. 912.

Eckstein W., Roth J., Gauthier E., László J.
Fusion Technology, **19** (1991) S. 2076.

Eckstein W., Verbeek H.
Vacuum, **23**, 5 (1973) S. 159.

Egelhoff W.
Surface Science Reports, **6** (1987) S. 253.

García-Rosales C.
Journal of Nuclear Materials, **211** (1994) S. 202.

Gauthier E., Eckstein W., László J., Roth J.
Journal of Nuclear Materials, **176 & 177** (1990) S. 438.

Göbel H.
Persönliches Gespräch, Firma H. Göbel, Goldschaggbogen 11, 81735 München, (2000).

Harting E., Read F.
Electrostatic Lenses.
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1976).

Heddle D.
Electrostatic Lens Systems.
Bristol. Adam Hilger, (1991).

Henzler M., Göpel W.
Oberflächenphysik des Festkörpers.
Teubner, Stuttgart, (1991).

Herzig P., Redinger J.
Journal of Chemical Physics, **82** (1985) S. 372.

Hirooka Y., Won J., Boivin R., Sze D., Neumoin V.
Journal of Nuclear Materials, **228** (1996) S. 148.

Hultgren R.
Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements.
American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1973).

ITER Project.
Detailed Design Document, IDoMS# G 16 DDD 2 96-11-27 W 0.2, (1996).

Jennrich R., Sampson P.
Technometrics, **10** (1968) S. 1.

Johansson L., Johansson H., Andersen J., Lundgren E., Nyholm R.
Physical Review Letters, **71**, 15 (1993) S. 2453.

Klages K.U.
Persönliches Gespräch, (2000).

Kohiki S., Ikeda S.
Physical Review B, **34**, 6 (1986) S. 3786.

Lesiak B., Jablonski A., Prussak Z., Mrozek P.
Surface Science, **223** (1989) S. 213.

Lichanot A., Chaillet M., Larrieu C.
Chemical Physics, **164** (1992) S. 383.

Liebl H., Bohdansky J., Roth J., Dose V.
Review of Scientific Instruments, **58**, 10 (1987) S. 1830.

Lindig S.
Aufbau eines dE-E-Teleskopdetektors für ERDA und Reichweitenmessung von Wasserstoff in oberflächennahen a-C:H bzw. a-C:D Schichten mit ERD-Ionenstrahlanalyse.
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 9/121, Garching, (1998).

Linsmeier Ch.
Vacuum, **6/7** (1994) S. 673.

Luthin J., Linsmeier Ch.
Surface Science, **454-456** (2000).

Luthin J., Plank H., Roth J., Linsmeier Ch.
To be published, (2000).

Martin C., Arakawa E., Callcott T., Ashley J.
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **35** (1985) S. 307.

Mason M.
Physical Review B, **27**, 2 (1982) S. 748.

Mayer M.
Reflexion von niederenergetischem Deuterium an Graphitoberflächen.
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 9/104, Garching, (1995).

Mayer M., Behrisch R., Plank H., Roth J., Dollinger G., Frey C.
Journal of Nuclear Materials, **230** (1996) S. 67.

Meyer G., Reinhart E., Borgmann D., Wedler G.
Surface Science, **320** (1994) S. 110.

Miller S.
Untersuchung der chemischen Wechselwirkung von Titan und Kohlenstoff mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.
Doktorarbeit, Universität Bayreuth, (1997).

Möller W., Eckstein W.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **2** (1984) S. 814.

Moulder J., Stickle W., Sobol P., Bomben K., Chastain J., King R.
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.
Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota, (1995).

Nieh T., Wadsworth J., Joshi A.
Scripta Metallurgica, **20** (1986) S. 87.

Pohl M., Otto A.
Surface Science, **406** (1998) S. 125.

Rebut P., Hugon M., Booth S., Dean J., Dietz K., Sonnenberg K., Watkins M.
Low-Z Material for Limiters and Wall Surfaces in JET: Beryllium and Carbon.
JET-R(85)03. JET Joint Undertaking, Abingdon, (1985).

Reilman R., Msezane A., Manson S.
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **8** (1976) S. 389.

Reinke P., Oelhafen P.
Journal of Applied Physics, **81**, 5 (1997) S. 2396.

Reinke P., Oelhafen P.
Diamond and Related Materials, **8** (1999) S. 155.

Riffe D., Wertheim G.
Surface Science, **399** (1998) S. 248.

Robertson J.
Diamond and Related Materials, **1** (1992) S. 397.

Roth J., Bohdansky J., Ottenberger W.
Journal of Nuclear Materials, **165** (1989) S. 193.

Roth J., Eckstein W., Guseva M.
Fusion Engineering and Design, **37**, 4 (1997a) S. 465.

Roth J., García-Rosales C.
Nuclear Fusion, **36**, 12 (1996) S. 1647.

Roth J., Wampler W., Jacob W.
Journal of Nuclear Materials, **250** (1997b) S. 23.

Satori R., Saibene G., Goodall D., Usselmann E., Coad P., Holland D.
Journal of Nuclear Materials, **176 & 177** (1990) S. 624.

Schelz S., Richmond T., Kania P., Oelhafen P., Güntherrodt H.
Surface Science, **359** (1996) S. 227.

Scherzer B.
Sputtering by Particle Bombardment II, Editor: R.Behrisch.
Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, Berlin, (1983).

Seah M., Dench W.
Surface and Interface Analysis, **1** (1979) S. 2.

Sevier K.
Low Energy Electron Spectroscopy.
John Wiley & Sons, New York, (1972).

Shirley D.
Physical Review B, **5**, 12 (1972) S. 4709.

Steiner P., Höchst H., Hüfner S.
Zeitschrift für Physik B, **30** (1978) S. 129.

Tanuma S., Powell C., Penn D.
Surface and Interface Analysis, **11** (1988) S. 577.

Terreault B.
Journal of Nuclear Materials, **93 & 94** (1980) S. 707.

Thomas P.
Journal of Nuclear Materials, **176 & 177** (1990) S. 3.

Tzeng C., Tsuei K., Lo W.
Physical Review B, **58**, 11 (1998) S. 6837.

Tzeng C., Yuh J., Lo W., Chu R., Tsuei K.
Surface Science, **423** (1999) S. 232.

van Attekum P., Wertheim G.
Physical Review Letters, **43**, 25 (1979) S. 1896.

von Toussaint U.
Anwendung der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie auf Ionenstrahldiagnostiken.
Doktorarbeit, Universität Bayreuth, (2000).

Wampler W., Bastasz R., Buchenauer D., Whyte D., Wong C., Brooks N., West W.
Journal of Nuclear Materials, **233-237** (1996) S. 791.

Wesson J.
Tokamaks.
The Oxford Engineering Science Series 20. Clarendon Press, Oxford, (1987).

Wilson K., Causey R., Hsu W., Mills B., Smith M., Whitley J.
Journal of Vacuum Science & Technology A, **8**, 3 (1990) S. 1750.

Wilson W., Haggmark L., Biersack J.
Physical Review B, **15**, 5 (1977) S. 2458.

Won J., Spada F., Boivin R., Doerner R., Luckhardt S., Sze F., Conn R.
Journal of Nuclear Materials, **241-243** (1997) S. 1110.

Wu C., Mszanowski U., Martin J.
Journal of Nuclear Materials, **258-263** (1998) S. 782.

Ziegler J., Biersack J., Littmark U.
The Stopping and Range of Ions in Matter, Band 1.
Pergamon, New York, (1985).

Zuhr R., Roth J., Eckstein W., von Toussaint U.
To be published in: Journal of Nuclear Materials, (2000).

Veröffentlichungen

P. Goldstraß, W. Eckstein, Ch. Linsmeier
Erosion of beryllium and deposition of carbon and oxygen due to bombardment with C^+ and CO^+ ions
In: Journal of Nuclear Materials **266-269** (1999) S. 581-586

P Goldstraß, Ch. Linsmeier
Combined ion and electron spectroscopy study of the surface reactions of beryllium with carbon
In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **161-163** (2000) S. 411-414

P.Goldtraß, W. Eckstein, Ch. Linsmeier
Surface reactions and layer formation on beryllium through carbon and oxygen bombardment and carbon vapour deposition
In: Proceedings of the 4th IEA International Workshop on Beryllium Technology for Fusion, Karlsruhe, September 1999

Ch. Linsmeier, P. Goldstraß, K.U. Klages
ARTOSS - A new surface science experiment to study the hydrogen inventory in multi-component materials
In: Physica Scripta (to be published), Proceedings of the 5th International Workshop on Hydrogen Isotopes in Solids, Stockholm, Mai 2000

P. Goldstraß, Ch. Linsmeier
Formation of mixed layers and compounds on beryllium due to C^+ and CO^+ bombardment
In: Journal of Nuclear Materials (to be published), Proceedings of the 14th International Conference on Plasma Surface Interactions, Rosenheim, Mai 2000

P. Goldstraß, K.U. Klages, Ch. Linsmeier
Surface reactions on beryllium after carbon vapor deposition and thermal treatment
In: Journal of Nuclear Materials (to be published), Proceedings of the 14th International Conference on Plasma Surface Interactions, Rosenheim, Mai 2000

Ch. Linsmeier, J. Luthin, P. Goldstraß
Mixed Material Formation and Erosion
In: Journal of Nuclear Materials (to be published), Proceedings of the 14th International Conference on Plasma Surface Interactions, Rosenheim, Mai 2000

Vorträge

Titel: Schichtaufbau auf Beryllium durch Beschuß mit C^+- und CO^+-Ionen
Veranstaltung: Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Ort: Universität Regensburg
Datum: März 1998

Titel: Kohlenstoff auf Beryllium
Veranstaltung: Ringbergseminar der Abteilung Oberflächenphysik des IPP
Ort: Schloß Ringberg
Datum: Juli 1999

Titel: Combined ion and electron spectroscopy study of the surface reactions of beryllium with carbon and oxygen
Veranstaltung: International Conference on Ion Beam Analysis 14
Ort: World Trade Center, Dresden
Datum: Juli 1999

Titel: Surface Reactions and Adlayer Formation on Beryllium after Carbon and Oxygen Bombardment
Veranstaltung: 4th IEA International Workshop on Beryllium Technology for Fusion
Ort: Forschungszentrum Karlsruhe
Datum: September 1999

Titel: Verbindungsbildung auf Beryllium beim Beschuß mit C^+- und CO^+-Ionen
Veranstaltung: Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Ort: Universität Regensburg
Datum: März 2000

No man is an island ...

John Donne

Danksagung

Mein Dank für Unterstützung während der vergangenen drei Jahre gilt den folgenden Personen:

Herrn Prof. Dr. Dr. Volker Dose für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Abteilung Oberflächenphysik des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik durchführen zu können und für die akademische Betreuung dieser Arbeit.

Meinem Betreuer Herrn Dr. Christian Linsmeier. Seine freundschaftliche und fachlich kompetente Art der Betreuung waren mir stets Motivation und ermöglichten mir ein selbständiges Arbeiten in einer ausgezeichneten Atmosphäre. Seine Bereitschaft sich jederzeit auf Diskussionen einzulassen kann ich nicht hoch genug schätzen, zudem er durch sein häufiges und charakteristisches Lachen leicht lokalisierbar war.

Frau Sabine Bassen für Anfertigung und Interpretation so mancher Zeichnung, die prompte Beantwortung aller Anfragen und Ihre Ruhe und Freundlichkeit, die mir so manchen Tag rettete.

Herrn Dr. Anton Steltenpohl dafür, daß er bei den alltäglichen Labordingen die Rolle meines Vorgängers übernahm und für ungezählte wissenschaftliche und nicht so wissenschaftliche Gespräche.

Herrn Andreas Kohl, dafür daß er drei Jahre mit mir in einem Büro verbrachte ohne seine gute Laune zu verlieren (obwohl wir nie im Lotto gewonnen haben) und für sämtliche Gespräche, wissenschaftlich oder nicht, die unter Mitbewohnern so üblich sind.

Herrn Jens Luthin dafür, daß er ebenfalls XPS benutzte, ein Diskussionspartner (fachlich und privat) war wie man ihn besser kaum finden dürfte und für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Dr. Wolfgang Eckstein für seine Unterstützung bei den TRIDYN und TRIM.SP-Rechnungen.

Herrn Udo von Toussaint für die Berechnung der RBS-Tiefenprofile und das Kreuzen der Klingen über den fachlichen Bereich hinaus.

Der Werkstatt des Bereichs Oberflächenphysik. Insbesondere Herrn Albert Holzer für seine Hilfe beim ARTOSS-Aufbau, Herrn Josef Schäftner für die feinstmechanischen Arbeiten an Probenhalter und Ionenoptik und Herrn Walter Ottenberger für die Durchführung der Experimente in der Hochstromionenquelle.

Herrn Konrad Klages für genau die Art von Unterstützung während der Endphase meiner Arbeit, die ein Nachfolger leisten sollte.

Herrn Dr. Edmund Taglauer für die freundliche Aufnahme in das Seminar seiner Arbeitsgruppe und die Bereitschaft sich als Informationsquelle zur Verfügung zu stellen.

Frau Marion Rehm für die Aufnahme der REM-Bilder.

Den Mitarbeitern des Bereichs Oberflächenphysik für die stets gute Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre. Nicht zuletzt aus diesen Gründen werde ich meine Doktorandenzeit in guter Erinnerung behalten.

Meinen Eltern Erika und Heinz Goldstraß, meiner Schwester Anja Goldstraß und meinen Freunden Tanja Kohwagner, Martin Kohwagner und Martin Schöniger. Sie haben mich während dieser drei Jahre zu allen Zeiten und in allen (manchmal recht seltsamen) Zuständen ertragen und unterstützt. No man is an island ...