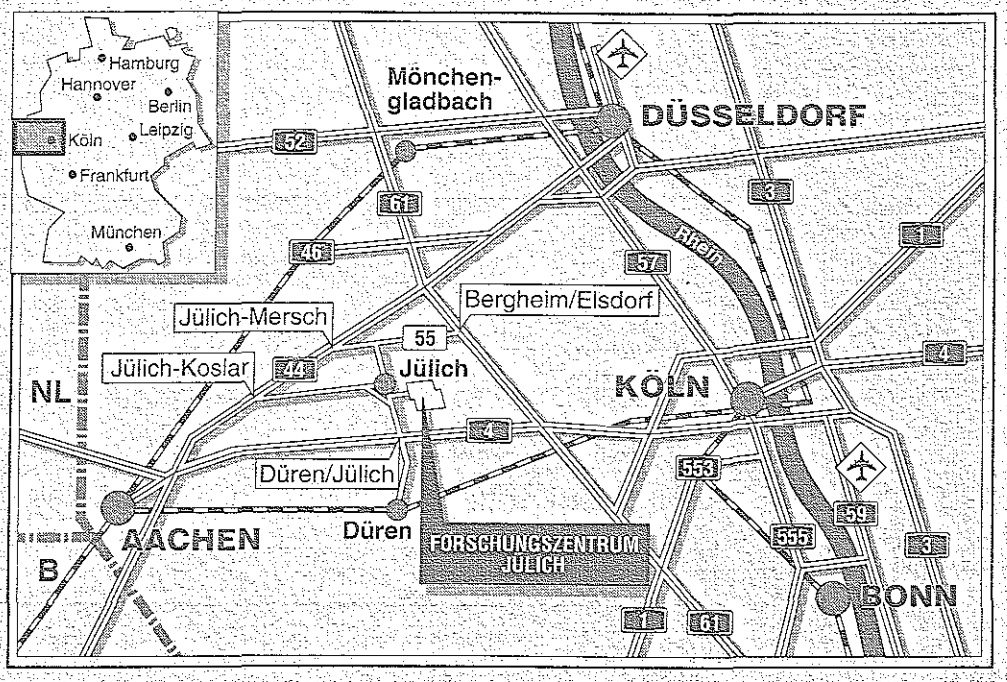
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Plasmaphysik
Assoziation EURATOM-KFA

Untersuchung der chemischen Reaktionen von energetischem Sauerstoff mit Graphit, B_4C sowie bor- und siliziumhaltigen Kohlenstoffmaterialien

Arno Refke



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2995
ISSN 0944-2952
Institut für Plasmaphysik Jül-2995
Assoziation EURATOM-KFA
D 61 (Diss. Univ. Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchung der chemischen Reaktionen von energetischem Sauerstoff mit Graphit, B_4C sowie bor- und silliziumhaltigen Kohlenstoffmaterialien

Arno Refke

Abstract:

One of the major problems in plasma-wall-interaction is the impurity control of the fusion plasma. In this task the use of carbon as plasma facing material was a major step in reducing the metal and oxygen impurity concentration in the plasma. The remaining impurities were then carbon and oxygen, the last one being responsible for the high carbon contamination of the plasma due to chemical erosion in form of CO and CO_2. It has been found that the use of boron/carbon (B/C) and silicon/carbon (Si/C) materials has significantly reduced the oxygen contamination in the plasma due to a gettering effect and therefore led to an enhanced plasma performance.

For a better understanding of the underlying reaction mechanisms irradiation experiments have been performed to investigate the chemical erosion, the retention behaviour, the thermal desorption and the energy distribution of the reaction products during the bombardment of different pure carbon as well as B/C- and Si/C-materials with energetic oxygen ions depending on target temperature. The experiments were performed with a mass separated $^{18}O_2^+$ ion beam of 2 - 10 keV in the temperature range between room temperature and 1800 K. The reaction products were detected by means of mass spectroscopy either with residual gas analysis or by direct detection without hitting the wall in a "line-of-sight" quadrupol mass spectrometer. The energy of the reaction products was measured by means of "time-of-flight" experiments.

Pure graphite shows a high chemical erosion yield of 0.7 C/O in form of CO and CO_2 only slightly depending on ion energy and target temperature in the investigated parameter range. The retained oxygen reached a saturation value of 0.25 O/C independent of ion energy and is completely desorbed in form of CO and CO_2 in the temperature range of 700 and 1000 K after degassing with a linear temperature ramp during thermal desorption measurements. The observed behaviour of the CO-reemission could be well described with a simple local saturation model. Special experiments have led to a better understanding of the underlying reaction mechanisms for CO- and CO_2-production and release: postirradiation of oxygen saturated graphite with Ne^+ ions as well as isotope exchange experiments with $^{16}O/^{18}O$ and irradiation of ^{13}C-overlaid graphite indicates, that the release mechanism of chemically eroded reaction products is an ion-induced collision process. The molecules are formed at the ion implantation depth and will then be released and transported from the end of ion range to the target surface. Diffusion dominated transport of the molecules can be excluded. Time-of-flight measurements have shown that the chemically eroded CO molecules exhibit not only a thermal energy distribution but also an overthermal component with a maximum at 0.12 eV whereas the CO_2 molecules are only thermally released.

In comparison to pure graphite the B/C- and Si/C-materials have shown an enhanced retention capacity and a reduced chemical erosion yield due to energetic oxygen up to temperatures of 1000 K. The thermal desorption of the retained oxygen occures mainly in form of different boron oxides (BO, BO_2, B_2O_2 and B_2O_3) for temperatures above 1100 K. Besides CO and CO_2 these boron oxides are also released during irradiation of the B/C materials even at room temperature. CO and CO_2 show nearly the same energy distribution as from pure graphite. At room temperature all boron oxides are emitted only with overthermal energies with maxima in the range of 0.06 - 0.14 eV whereas at higher temperatures an additional thermal component appears.

The behaviour of the chemical erosion of the B/C materials is in good agreement with the observed reduction of the oxygen contamination in fusion devices in which such materials are used for plasma facing components. This is mainly due to the high gettering of oxygen and the reduced chemical erosion yield. The appearence of molecules with overthermal energies leads to a higher penetration of the chemical erosion products into the plasma edge and therefore influences the ionisation and transport process of those molecules in the plasma.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung . . . 1
   1.1 Die Plasma-Wand-Wechselwirkung . . . 1
   1.2 Einfluß der Sauerstoffverunreinigung . . . 3
   1.3 Verwendung von Niedrig-Z-Materialien zur Reduzierung des Sauerstoffs . . . 4
   1.4 Bisherige Ergebnisse zur Sauerstoff-Graphit-Wechselwirkung . . . 5
      1.4.1 Reaktionen von molekularem Sauerstoff (O_2, thermisch) mit Graphit . . . 5
      1.4.2 Reaktionen von energetischem Sauerstoff (O^+) mit Graphit . . . 7
   1.5 Zielsetzung der Arbeit . . . 8

2. Theoretische Grundlagen . . . 9
   2.1 Wechselwirkungsprozesse energetischer Ionen mit Festkörperoberflächen . . . 9
      2.1.1 Allgemeine Betrachtung der Elementarprozesse . . . 9
      2.1.2 Implantation . . . 10
      2.1.3 Physikalische Zerstäubung . . . 12
      2.1.4 Chemische Erosion . . . 15
   2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie . . . 16
      2.2.1 Allgemeine Betrachtungen . . . 16
      2.2.2 Auswertung der Desorptionsspektren . . . 17

3. Experimenteller Aufbau der Ionenstrahlapparatur für die Restgasmessung . . . 18
   3.1 Übersicht über das Gesamtsystem . . . 18
      3.1.1 Steuerung der Vakuumapparatur . . . 18
   3.2 Die Ionenquelle . . . 20
      3.2.1 Aufbau und Betrieb . . . 20
      3.2.2 Massenseparation . . . 20
   3.3 Das Strahlführungssystem . . . 21
      3.3.1 Differentielle Pumpstufe . . . 21
      3.3.2 Elektrostatische Einzellinse . . . 23
      3.3.3 Strahlablenkung . . . 24
      3.3.4 Ionenstrom- und Strahlprofilmessung . . . 25
   3.4 Die Meßanordnung . . . 26
      3.4.1 Probenmanipulator mit Schleusensystem . . . 27
      3.4.2 Probenheizung und Temperaturmessung . . . 27
      3.4.3 Restgas-Massenspektrometer . . . 28
         3.4.3.1 Aufbau des QMS . . . 28
         3.4.3.2 Meßmethode und Kalibrierung des QMS . . . 28
      3.4.4 Probenmaterial . . . 30
      3.4.5 Probenpräparation . . . 31

4. Ionenstrahlapparatur für den direkten Nachweis der Produkte . . . 32
   4.1 Aufbau der Apparatur . . . 32
   4.2 Kalibrierung des Massenspektrometers . . . 32
   4.3 Flugzeitmessung . . . 34

5. Messungen am System Sauerstoff/Graphit . . . 35
   5.1 Chemische Erosion während der Bestrahlung von reinem Graphit mit O^+ bei RT . . . 35
      5.1.1 Fluenzabhängigkeit . . . 35
      5.1.2 Energieabhängigkeit . . . 36
      5.1.3 Reaktionsverhältnis von CO_2/CO . . . 37
   5.2 Thermische Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs . . . 37
      5.2.1 Fluenzabhängigkeit . . . 38

5.2.2 Energieabhängigkeit 38
5.2.3 Verhältnis der Desorptionsprodukte CO_2/CO 39
5.3 Rückhaltevermögen von Sauerstoff in Graphit 41
5.4 Abhängigkeit der chemischen Reaktionsprodukte von der Probentemperatur 42
5.4.1 Anlauf- und Sättigungsverhalten der Reemission 44
5.4.2 Energieverteilung der Reaktionsprodukte 45
5.4.3 Gesamte Erosionsausbeute 48
5.4.4 Thermische Desorption und Sauerstoffbilanz 49
5.5 Weitere Experimente zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen 52
5.5.1 Nachbestrahlung von O-gesättigtem Graphit mit Ne^+ 52
5.5.2 Isotopenaustauschmessungen mit ^{16}O - ^{18}O in Graphit 54
5.5.3 Messungen an a-^{13}C:H Schichten auf Graphit 56
5.6 Fehlerbetrachtungen 63

6. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse mit einfachen Modellvorstellungen zur Reemission und Desorption 64
6.1 Reemissionsmechanismus 64
6.1.1 Modell für die Sauerstoffrückhaltung und chemische Erosion 64
6.1.2 Reaktionsverhältnis von CO_2/CO 67
6.1.3 Bildungsort der Reaktionsprodukte 69
6.1.4 Freisetzungsprozeß, Transport und Energieverteilung der Reaktionsprodukte . . 69
6.2 Desorptionsmechanismus 72
6.2.1 Thermische Oberflächendesorption 72
6.2.2 Diffusionsbestimmte Freisetzung 74

7. Messungen an B/C-Materialien 77
7.1 Restgasmessungen bei der Bestrahlung mit O^+ bei RT 77
7.1.1 3% B-dotierter Graphit 77
7.1.2 20% B-dotierter Graphit 78
7.1.3 USB15 (15% B-dotierter Graphit) 81
7.1.4 B_4C 81
7.1.5 a-C/B:H - Schicht 81
7.1.6 Zusammenfassender Vergleich der verschiedenen B/C-Materialien 87
7.2 Produktspektrum mittels "line-of-sight"-Messung 92
7.2.1 B_4C 92
7.2.2 USB15 95
7.3 Energieverteilung der Reaktionsprodukte mittels Flugzeitmessung 97
7.3.1 CO von B_4C 97
7.3.2 Boroxide von B_4C 98
7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 100

8. Messungen an Si/C-Materialien 103
8.1 SiC30 103
8.2 a-Si:H - Schicht 105
8.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 109

9. Zusammenfassung 111

10. Literaturverzeichnis 115

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Wechselwirkung von energetischem Sauerstoff mit reinen und bor- bzw. siliziumdotierten Kohlenstoffmaterialien, wie sie zur Zeit in der Fusionsforschung vielfach eingesetzt werden. Diese Materialien werden dort als Wandmaterial in Form massiver Bauteile sowie als Beschichtung der inneren Gefäßkomponenten von Fusionsanlagen eingesetzt, um das Plasma vor metallischen Verunreinigungen aus den Strukturkomponenten sowie Sauerstoffverunreinigungen zu schützen. Sauerstoff spielt als Verunreinigung eine wesentliche Rolle, wie aus der nachfolgenden Darstellung hervorgeht.

Das Ziel der Kernfusion ist die friedliche Nutzung der bei der Verschmelzung leichter Kerne freiwerdenden Energie. Aussichtsreichster Prozeß ist dabei die Kernverschmelzung (Fusion) der beiden Wasserstoffisotope Deuterium (D) und Tritium (T) zu Helium (He) und einem Neutron (n), wobei sich die dabei freiwerdende Energie von 17.6 MeV folgendermaßen auf die beiden Fusionsprodukte verteilt:

$$^2D + {}^3T \rightarrow {}^4He\ (3.5\ MeV) + n\ (14.1\ MeV)\ .$$

Um einen solchen thermonuklearen Fusionsprozeß zu ermöglichen, müssen die Kerne zur Überwindung der Coulombbarriere ausreichend hohe thermische Energien besitzen, die zwischen 10 und 30 keV liegen. Das Brennstoffgemisch liegt unter diesen Bedingungen als Plasma mit Temperaturen von etwa 10^8 K vor. Für den stationären Betrieb eines Fusionsreaktors ist es außerdem notwendig, daß in dem Plasma mit Teilchendichten $> 10^{14}$ cm^{-3} die Energie über eine ausreichend lange Zeit eingeschlossen bleibt, damit eine genügende Anzahl von erfolgreichen Fusionsstößen stattfinden kann. Diese Bedingungen lassen sich durch das sogenannte "Fusionsprodukt" aus Plasmadichte n, Energieeinschlußzeit τ_E und Teilchentemperatur T formulieren. Wenn die bei den Fusionsreaktionen erzeugte Leistung, welche von den α-Teilchen (^{4}He) an das Plasma übertragen wird, die Verluste durch Strahlung und Transportprozesse kompensieren soll, muß bei einer Temperatur von 30 keV das Fusionsprodukt

$$n\ \tau_E\ T \geq 5 \cdot 10^{22}\ cm^{-3}\ s\ K$$

sein [WES87]. Um die thermonuklearen Fusionsplasmen einzuschließen und vor einer schnellen Abkühlung durch Kontakt mit den umgebenden Wänden des Reaktionsgefäßes zu bewahren, wird als derzeit vielversprechendste Möglichkeit der magnetische Einschluß des Plasmas mit toroidaler Geometrie nach dem Tokamak- oder Stellaratorprinzip eingesetzt. In dieser Anordnung kommt es aufgrund der speziellen Magnetfeldgeometrie, die zu Teilchendriften senkrecht zum Magnetfeld führt, sowie durch Stöße der Plasmateilchen untereinander, die eine Diffusion der Ionen und Neutralteilchen aus dem Plasma bewirken, dennoch zu einer Wechselwirkung der Teilchen mit den umgebenden Wänden. Dieser Wandkontakt ist sogar unumgänglich, um die α-Teilchen, die als "Asche" des Fusionsprozesses anfallen, aus dem Plasma zu entfernen. Dabei bleibt der materielle Kontakt durch die magnetische Anordnung zum größten Teil auf spezielle Bauteile wie Limiter oder Divertorplatten, die das Plasma gezielt begrenzen, konzentriert. Die für diese Komponenten verwendeten Werkstoffe sowie die damit zusammenhängenden Fragen der Plasma-Wand-Wechselwirkung (PWW) treten mit den zunehmenden Leistungsdichten der größeren Fusionsreaktoren immer mehr in den Vordergrund der Betrachtungen.

1.1 Die Plasma-Wand-Wechselwirkung

Durch den ständigen Teilchen- und Energiefluß aus dem Plasma auf die inneren Gefäßwände kommt es zur thermischen Belastung sowie zur Abtragung (Erosion) des Wandmaterials und dadurch zu einer Verunreinigung des Fusionsplasmas. Um die zur Zündung des Fusionsplasmas erforderlichen

Bedingungen einhalten zu können, darf die Konzentration der Verunreinigungen einen gewissen Grenzwert nicht überschreiten, da diese zum einen zu einer verstärkten Abstrahlung der Energie aus dem Plasma führen und zum anderen eine Verdünnung des Wasserstoffplasmas bewirken. Unter der Annahme, daß nur eine Verunreinigungsart vorhanden ist, muß z.B. die Konzentration von Metallen wie Fe, Ni etc. $< 10^{-3}$ bleiben; die von noch schwereren Elementen (Mo, W etc.) sogar $< 10^{-4}$. Bei leichteren Verunreinigungen wie C und O sind dagegen einige Prozent zulässig.

Die wesentlichen Prozesse, die zur Erosion von Wandmaterial führen, sind:

1) Physikalische Zerstäubung:

Darunter versteht man die Freisetzung von Oberflächenatomen des eingesetzten Wand- bzw. Limitermaterials durch kinetische Stoßprozesse mit energetischen Ionen oder Neutralteilchen. Die Erosionsausbeuten liegen in Abhängigkeit von der Masse und der Energie der einfallenden Teilchen typischerweise zwischen 10^{-2} und 1. Merkliche Erosion erhält man erst für Teilchenenergien oberhalb 100 eV; dies entspricht auch der typischen Energie, welche die Plasmateilchen im Potentialfeld der Randschicht erhalten, bevor sie auf die Wand treffen. Bei Selbstzerstäubung und schrägen Auftreffwinkeln kann die Ausbeute auch deutlich über 1 liegen [ROT86a].

2) Chemische Erosion:

Bei verschiedenen Projektil-Target-Kombinationen kann es neben der physikalischen Zerstäubung zu einer chemischen Reaktion der einfallenden Teilchen mit den Targetatomen kommen. Insbesondere die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff und Sauerstoff mit Graphit führt zu einer zusätzlichen chemischen Erosion des Wandmaterials, wobei sich als Reaktionsprodukte flüchtige Moleküle (CH_4, CO, CO_2, etc.) und Radikale (z.B. CH_3) bilden [VIE89]. Diese Prozesse sind temperaturabhängig und können zu einer deutlich höheren Ausbeute als bei der physikalischen Zerstäubung führen [ROT86b].

3) Strahlungsinduzierte Sublimation (RES):

Bei erhöhter Wandtemperatur, wie sie lokal bei starker Wärmebelastung einzelner Gefäßkomponenten auftreten kann, zeigt Graphit oberhalb 1200 K eine verstärkte Sublimation während der Bestrahlung mit energetischen Teilchen. Der dabei freigesetzte Kohlenstoff wird hauptsächlich atomar und mit thermischer Energieverteilung entsprechend der Wandtemperatur emittiert [PHI91, ROT86b].

4) Thermische Sublimation:

Durch sehr hohe Energieflüsse aus dem Plasma kann die Temperatur soweit ansteigen, daß es besonders an exponierten Komponenten wie Limiter- oder Divertorplatten zum lokalen Aufschmelzen des Materials und zur thermischen Freisetzung von Wandteilchen kommt. Bei Graphit und den B/C-Materialien tritt diese natürliche Sublimation merklich erst für Temperaturen oberhalb 2200 K auf [VIE92].

Durch diese bei der Erosion von Wandmaterial freigesetzten Teilchen ergibt sich ein Verunreinigungsfluß in das Plasma. Dabei werden die Moleküle und Atome durch das Plasma in der Randschicht dissoziiert bzw. ionisiert und folgen dann den Magnetfeldlinien des Plasmas. Durch Transportprozesse können sie tiefer ins Plasmazentrum eindringen und dort das Brennstoffgemisch verdünnen sowie durch verstärkte Abstrahlung zur Abkühlung des Plasmas führen.

Da die durch Strahlung emittierte Leistung mindestens proportional zum Quadrat der Kernladung ist (durch Anteile von Bremsstrahlung $\sim Z^2$ und von Linienstrahlung $\sim Z^4$), tragen vor allem Teilchen mit hoher Kernladungszahl zum Energieverlust des Plasmas bei. Solche "Hoch-Z"-Materialien (Fe, Cr, Ni, Mo etc.) stellten neben Sauerstoff die hauptsächlichen Verunreinigungen in den Fusionsanlagen mit metallischen Wänden und Limitern dar. Demgegenüber bezeichnet man Elemente mit Kernladungszahlen kleiner acht als "Niedrig-Z"-Materialien (z.B. Be, B und C); sie bewirken als Verunreinigungen wesentlich geringere Strahlungsverluste. In den meisten heutigen Tokamaks werden deshalb Limiter und Divertoren aus Graphit oder anderen Niedrig-Z-Materialien (Bor bzw. Beryllium) verwendet.

Zur Reduzierung der metallischen Verunreinigungen und des Sauerstoffs wurden am Jülicher Tokamak TEXTOR (Toroidal Experiment for Technology Oriented Research) [WOL84] verschiedene Beschichtungsverfahren wie Karbonisierung, Borierung und Silizierung entwickelt, die von den meisten Fusionsanlagen mit Erfolg übernommen wurden. Dabei wird die gesamte Innenfläche des Fusionsreaktors (Gefäßwand und Limiter) mit einer Schutzschicht aus Niedrig-Z-Material belegt. Bei der *"Karbonisierung"* handelt es sich um die Abscheidung einer amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht (a-C:H - Schicht) mit Hilfe einer RF-unterstützen Glimmentladung in einem Gasgemisch aus CH_4 und H_2 [WIN87]. Dadurch konnte die Konzentration an metallischen Verunreinigungen drastisch gesenkt werden ($< 3 \cdot 10^{-5}$). Daneben wurde auch der Sauerstoffverunreinigungsgehalt gesenkt. Als Hauptverunreinigungen in einer solchen "Ganz-Kohlenstoff"-Maschine verbleiben dann Kohlenstoff und Sauerstoff, wobei der Sauerstoffgehalt gegenüber unbeschichteten Wänden jedoch um etwa einen Faktor 5 reduziert ist [WIN92, ESS92].

1.2 Einfluß der Sauerstoffverunreinigung

Durch die Verwendung von Kohlenstoff als massives Limitermaterial in Form von Graphit oder als dünner Schutzfilm der inneren Gefäßwände in Form von a-C:H - Schichten tritt neben der physikalischen Zerstäubung von Kohlenstoff die chemische Erosion des Kohlenstoffs durch Wasserstoff und Sauerstoff als wesentlicher Mechanismus für die Produktion von Verunreinigungen auf. Es hat sich gezeigt, daß die Wechselwirkung mit Sauerstoffverunreinigungen den wesentlichen Beitrag zur Freisetzung von Kohlenstoff liefert, sowohl durch physikalische Zerstäubung von C-Atomen als auch durch die chemische Erosion in Form von CO und CO_2. Insofern kommt der Vermeidung bzw. Reduzierung von Sauerstoff-Verunreinigungen hinsichtlich der PWW in heutigen Fusionsanlagen eine besondere Bedeutung zu.

Zwar hat die Karbonisierung den Sauerstoffgehalt gegenüber den metallischen Wänden reduziert, dennoch gelang es nicht, den Sauerstoffgehalt unter die Prozentgrenze zu beschränken. Weiter hat sich gezeigt, daß die Verringerung der Sauerstoffkonzentration durch die Karbonisierung nur ein vorübergehender Effekt ist. Zum einen wird die Kohlenstoffschicht, die eine typische Dicke von etwa 50 - 150 nm besitzt, mit der Zeit durch Erosionsprozesse wieder abgetragen, was eine Erneuerung der Schicht nach einer bestimmten Operationszeit des Reaktors (einige 100 Entladungen) erfordert.

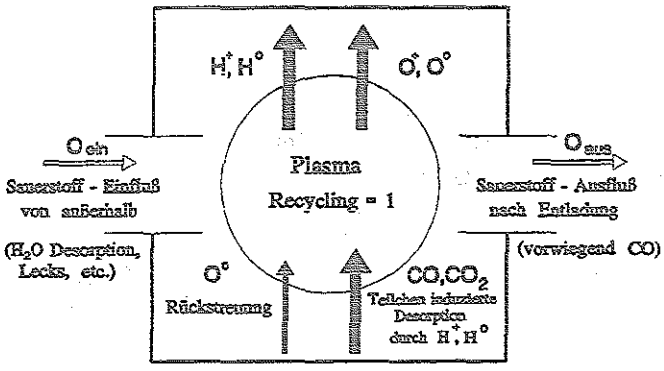


Abb.1-1 Schematische Darstellung des Sauerstoff-Verunreinigungszyklus in Fusionsanlagen.

Andererseits unterliegt vor allem Sauerstoff einem komplexen Verunreinigungszyklus, durch den sich der Sauerstoff wieder zu einer stärkeren Verunreinigungskonzentration im Plasma ansammelt. Eine schematische Darstellung dieser Prozesse zeigt die Abb.1-1. Der Sauerstoff gelangt hauptsächlich durch Freisetzung von CO und CO_2 aufgrund chemischer Erosion aus den plasmabegrenzenden Wandkomponenten in das Plasma [PHI89] und wird während der Tokamak-Entladungen durch Implantation wieder in der Wandoberfläche gespeichert. Eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes kann durch Reinigung der Wandoberfläche in He-Glimmentladungen und Abpumpen des desorbierten CO zwischen den Entladungen sowie Beschichtung mit frischen a-C:H - Filmen vorübergehend erreicht werden. Der Sauerstoffgehalt steigt aber schnell wieder an, da von äußeren Quellen neuer Sauerstoff nachgeliefert wird. Dieser stammt vorwiegend aus kleineren Lecks und dem Wasserdampf, der beim Ausgasen von nicht optimal konditionierten Wandstellen wie Fenstern und Flanschen freigesetzt wird. Somit bleibt ein Verunreinigungsgrad von etwa 2-3% Sauerstoff im Gleichgewicht erhalten, der vor allem durch die chemische Erosion eine zusätzliche Verunreinigung von Kohlenstoff im Plasma bewirkt.

1.3 Verwendung von Niedrig-Z-Materialien zur Reduzierung des Sauerstoffs

Eine weitere Reduzierung des Gehaltes an Sauerstoff und Kohlenstoff in Tokamaks konnte durch die "*Borierung*" der inneren Wand des Entladungsgefäßes erreicht werden. Dabei handelt es sich um eine der Karbonisierung entsprechende Beschichtung, die neben Kohlenstoff jedoch zusätzlich einen gewissen Anteil an Bor (Z=5) enthält und als a-C/B:H - Schicht bezeichnet wird [WIN89]. Das Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff in der Schicht kann durch die Wahl des Gasgemisches in der Glimmentladung aus B_2H_6, CH_4 und He eingestellt werden. Das Bor ist durch eine karbidische B-C Bindung an den Kohlenstoff gebunden [SEG90]. Der Sauerstoffgehalt des Plasmas wird durch die Borierung über zwei Mechanismen beeinflußt: durch reaktives Gettern der Metalloxide an der Wandoberfläche durch Diboran (B_2H_6), wobei der Sauerstoff vornehmlich in einer stabilen Boroxidverbindung (B_2O_3) gebunden und damit die Freisetzung von Wasserdampf unterdrückt wird, sowie durch Co-Deponierung von O und B in redeponierten Schichten, wobei O stabil an B gebunden wird [WIE92, ZEH90]. Durch die Sauerstoffreduzierung wird die CO-Bildung um einen Faktor 3 - 5 reduziert [PHI92a]. Zusammen bewirkt dies eine deutliche Verringerung der Sauerstoffverunreinigung des Plasmas, und, über die CO-Freisetzung bei der chemischen Erosion miteinander verbunden, eine weitere Reduktion des Kohlenstoffs (s.Abb.1-2). Trotz alledem ist auch dieser Effekt, wie oben erwähnt, transient, und der Sauerstoff bleibt auch in den auf solche Weise konditionierten Fusionsanlagen neben Kohlenstoff und Bor der wesentliche Verunreinigungsbestandteil.

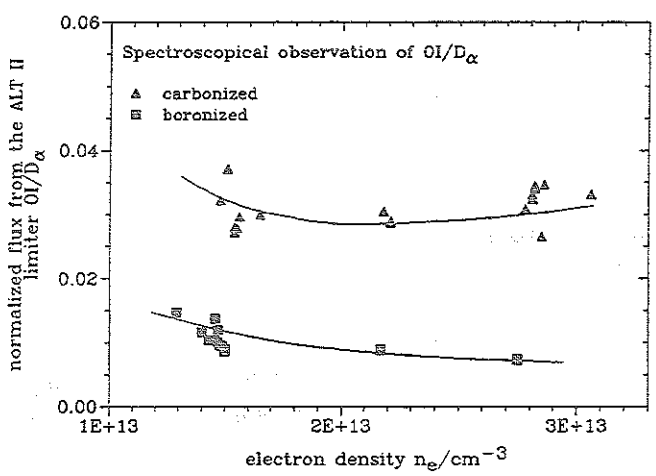


Abb.1-2 Einfluß der Karbonisierung und Borierung auf die Sauerstoff-Verunreinigungen [ESS92].

Aufgrund der begrenzten Lebensdauer solch dünner Beschichtungen besonders auf hochbelasteten Wandkomponenten wurde in letzter Zeit der Einsatz von verschiedenen massiv bordotierten Graphitmaterialien sowie Borkarbid (B_4C) als Limitermaterial untersucht [PHI92b, HIN92].

Ebenfalls sehr gute Gettereigenschaften für Sauerstoff zeigt Beryllium (Z=4), dessen Verwendungsmöglichkeit als Limitermaterial erstmals am Tokamak UNITOR demonstriert wurde [HAC84] und anschließend als Beschichtungs- und Limitermaterial im Europäischen Tokamak JET mit Erfolg eingesetzt wurde. Dadurch konnte die Sauerstoffkonzentration um einen Faktor 20 auf Werte < 0.1% gesenkt werden [KEI90]. Der dadurch bedingte Rückgang der Zerstäubungsraten von C durch Sauerstoff über CO-Bildung führte auch zu einer Verringerung der Kohlenstoffverunreinigung um etwa eine Größenordnung. Im Hinblick auf die Reduzierung des Sauerstoffs liefert die Verwendung von Beryllium als Wandbeschichtung zusammen mit Limiterplatten aus Beryllium im Vergleich mit borierten Wänden und gleichzeitigem Einsatz von bordotierten Limitern vergleichbar gute Ergebnisse [WIN90].

Vor kurzem wurde erstmals der Jülicher Versuchsreaktor TEXTOR mit einem dünnen Siliziumfilm beschichtet. Bei dieser "*Silizierung*" wurde ein reiner a-Si:H - Film (≈ 100 nm) auf die innere Gefäßwand und die plasmabegrenzenden Komponenten aufgebracht. Silizium (Z=14) besitzt aufgrund verschiedener Eigenschaften, wozu insbesondere auch ein schnelles Abklingen der Radioaktivität nach Beschuß mit den hochenergetischen Fusionsneutronen zählt, gute Vorraussetzungen für den Einsatz als Werkstoff in Fusionsanlagen. Silizium besitzt ein mit Bor und Beryllium vergleichbares Potential zum Gettern von Sauerstoff, da die Bindungsenergie pro O-Atom in SiO_2 ($\Delta G/O$ = 428 kJ/mol) ähnliche Werte aufweist wie im Beryllium (581 kJ/mol) und im Bor (397 kJ/mol). Die Silizierung führte u.a. durch eine höhere Reduktion des Sauerstoffs gegenüber der Borierung sowie durch die Möglichkeit der Strahlungskühlung in der Plasmarandschicht [SAM92] zu deutlich verbesserten Betriebsbedingungen in TEXTOR [WIN93].

1.4 Bisherige Ergebnisse zur Sauerstoff-Graphit-Wechselwirkung

Aus den vorherigen Betrachtungen geht hervor, daß der Sauerstoffverunreinigung und deren Auswirkungen bei der Plasma-Wand-Wechselwirkung insbesondere mit Kohlenstoffmaterialien in den heutigen Fusionsanlagen eine zentrale Rolle in Bezug auf die Erosion von Wandmaterial zukommt. Leider sind die darüber vorliegenden Informationen speziell für den Fall der Einwirkung von energetischem Sauerstoff noch zu gering, um ein klares Bild zum Verständnis der den Reaktionen zugrundeliegenden Prozessen entwickeln zu können. Es fehlt vor allem auch ein Modell zum Verständnis der Reaktionsmechanismen. Des weiteren existieren nur wenige Arbeiten, die den Einfluß von Dotierungen wie Bor oder Silizium in Graphitmaterialien auf die Wechselwirkung mit Sauerstoff hin untersuchen und über eine phänomenologische Beschreibung der Effekte, wie Sauerstoff-Gettern und Oxidbildung, hinausgehen. Um einen Überblick über die grundlegenden Erscheinungen des Systems Sauerstoff/Graphit zu erhalten, sind im folgenden Abschnitt die bisher bekannten Ergebnisse für die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kohlenstoffmaterialien zusammengefaßt.

1.4.1 Reaktionen von molekularem Sauerstoff (O_2, thermisch) mit Graphit

Die Reaktionen von Graphit mit Sauerstoff thermischer Energien ($E \leq 1$ eV) sind seit langem bekannt und aufgrund ihrer Wichtigkeit für die Kohlevergasung hinsichtlich der chemischen Reaktionskinetik bereits umfassend untersucht. Da es sich bei dieser Verbrennung von Kohlenstoff unter einer Sauerstoffatmosphäre ausschließlich um eine Oberflächenreaktion handelt, sind für diese Prozesse hauptsächlich Adsorptions- und Desorptionsmechanismen verantwortlich, zu deren Verständnis die Kenntnis der zugehörigen Bildungsraten für die Reaktionsprodukte erforderlich ist. Eine gute und aktuelle Zusammenfassung der bisher bekannten Ergebnisse über diese Reaktionen ist in [WAL91] und [LAI91] gegeben.

Die derzeitigen Vorstellungen sind die folgenden: Die Oberflächenstruktur von Graphit besteht zum einen aus einer relativ inerten, ebenen Oberfläche, in der die C-Atome durch π-Elektronen gebunden sind, und zum anderen aus sehr reaktiven Eckatomen in sogenannter "zig-zag" bzw. "arm-chair" Anordnung, die freie Bindungen durch sp^2- oder sp-Elektronen enthalten. Die Bildung eines C(O) Oberflächenkomplexes geschieht vorwiegend an den (re)aktiven Stellen der Graphitoberfläche. Die Reaktivität des Graphits gegen Sauerstoff ist also im Gegensatz zum inerten Diamant, der ausschließlich C-Atome mit vollständig abgesättigten sp^3-Bindungen enthält, auf das Vorhandensein von sp^2- und sp-hybridisierten C-Atomen bzw. delokalisierten π-Elektronen zurückzuführen.

Die wesentlichen dabei auftretenden Reaktionen sind:

$$2\,C + O_2 \rightarrow 2\,C(O) \quad (1)$$
$$C(O) + O_2 \rightarrow CO + O_2 \quad (2)$$
$$C(2O) + O_2 \rightarrow CO_2 + O_2 \quad (3)$$
$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \quad (4)$$
$$2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2 \quad (5)$$

Der beaufschlagte Sauerstoff wird unter Ausbildung einer chemischen Bindung mit Oberflächenatomen des Graphits in einem C(O)-Oberflächenkomplex adsorbiert ("Chemisorption"). Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2) sind dabei primäre Reaktionsprodukte, d.h. sie entstehen direkt als flüchtige Produkte bei der Desorption des gebildeten C(O)-Oberflächenkomplexes nach Gl.(1) - (3). Die Reaktionen (4) und (5) treten unter bestimmten Bedingungen auch auf, sind aber nicht unbedingt für die Produktion von CO und CO_2 notwendig. Für die CO- bzw. CO_2-Bildung werden unterschiedliche Oberflächenkomplexe (C(O) bzw. C(2O)) verantwortlich gemacht. Das Verhältnis der beiden primären Reaktionsprodukte hängt daher von der besetzten aktiven Oberfläche und dem Anteil des jeweils gebildeten C(O)-Komplexes ab [AHM85].

Auch die Aktivierungsenergie für die Chemisorption des Sauerstoffs hängt von den jeweilig besetzten aktiven Stellen ab und beträgt 0.15 - 0.55 eV. Dabei besitzen die aktiven Stellen, die zur CO-Freisetzung führen, die höhere Energie. Die Desorption des gebundenen Sauerstoffs erfolgt merklich erst bei Temperaturen oberhalb von 600 K und erreicht ein Maximum bei 900 - 1000 K. Aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie der zur CO_2-Bildung führenden Stellen setzt die Desorption von CO_2 bei etwas tieferen Temperaturen ein als diejenige von CO. Die Reaktionsraten liegen im Bereich 10^{-4} - 10^{-2} für CO und sind für CO_2 um 1 - 2 Größenordnungen kleiner. Das Reaktionsverhältnis CO/CO_2 wächst exponentiell mit steigender Temperatur.

Die Aktivierungsenergie, welche die thermische Desorption von CO und CO_2 bestimmt, hängt von den unterschiedlichen besetzten aktiven Stellen und deren Bedeckungsgrad ab. Sie entspricht daher einer Überlagerung der den verschiedenen aktiven Stellen entsprechenden diskreten Energien. Betrachtet man die Desorptionsrate des an den aktiven Stellen der Oberfläche gebundenen Sauerstoffs als Funktion der Temperatur, indem man die Temperatur mit einer festen Rate (im Bereich 5 - 20 K/s) kontinuierlich erhöht, so findet man ein Maximum der CO-Desorption bei einer Temperatur von 900 K. Es wird vermutet, daß CO ein direktes Reaktionsprodukt bei der thermischen Desorption des C(O)-Komplexes von der Oberfläche ist, wobei die thermische Aktivierungsenergie etwa 2.8 eV beträgt [TRE78].

Die Reaktion (1) ist nicht reversibel; daher desorbiert der chemisorbierte Sauerstoff thermisch *nur* in Form von CO und CO_2 und *nicht* als O oder O_2 [WAL90]. Das zeigen auch Messungen von Vietzke et al., welche die Reaktionsrate von molekularem Sauerstoff mit Graphit in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Oberflächenerosion massenspektroskopisch ermittelt haben [VIE87]. Dabei wurde erst oberhalb von 1000 K eine Bildung von CO beobachtet mit einer maximalen Reaktionsrate

von $2 \cdot 10^{-3}$ bei etwa 1200 K, die bei noch höheren Temperaturen wieder abfällt. Eine Freisetzung von CO_2 konnte innerhalb der Nachweisgrenze nicht beobachtet werden, was eine Reaktionsrate von CO_2 kleiner als 10^{-4} bedeutet.

Bei der gleichzeitigen Bestrahlung von Graphit mit thermischem O_2 und energetischen (5 keV) Ar^+-Ionen kommt es zu einer erhöhten Reaktionsrate bei der CO-Bildung (etwa um den Faktor 2). Die größere Reaktionsrate ist dabei auf eine erhöhte ioneninduzierte Chemisorption von O_2 durch die energetischen Teilchen zurückzuführen [VIE87].

1.4.2 Reaktionen von energetischem Sauerstoff (O^+) mit Graphit

Wird Graphit mit energetischen Sauerstoffionen (O^+) bestrahlt, so kommt es nach einem transienten Anlaufverhalten zur Reemission des Sauerstoffs in Form von CO und CO_2. Bevor die chemische Erosion des Graphits durch die Reemission von CO und CO_2 einsetzt, wird der implantierte Sauerstoff bis zu einer bestimmten Sättigungskonzentration im Graphit zurückgehalten. Dieser Wert hängt von der Bestrahlungstemperatur ab und wurde unter der Annahme, daß der implantierte Sauerstoff gleichmäßig bis zur Implantationstiefe im Graphit verteilt ist, für eine Bestrahlung mit 2.5 keV O^+ bei Raumtemperatur (RT) zu 0.35 O/C angegeben [VIE87]. Wampler et al. fanden in Abhängigkeit vom betrachteten Modell bei 3 keV O^+ einen Sättigungswert von 0.25 - 0.47 O/C [WAM86]. Der reemittierte Fluß erreicht dann für beide Reaktionsprodukte ebenfalls einen Gleichgewichtswert, der bei weiterer Bestrahlung nicht mehr merklich ansteigt. Die gesamte Reaktionsausbeute ($CO + CO_2$) beträgt etwa 0.6 - 0.8 und hängt nur schwach von der Temperatur der bestrahlten Graphitprobe ab. CO und CO_2 zeigen ein gegenläufiges Temperaturverhalten, wobei der CO-Anteil jedoch immer deutlich überwiegt. Neben dieser chemischen Erosion des Graphits kommt es unter energetischem Sauerstoffbeschuß auch zur physikalischer Zerstäubung in Form von C-Atomen, deren Ausbeute unabhängig von der Probentemperatur ist (s.Kap.2.1.3) und etwa 0.3 - 0.4 beträgt [ECK93]. Die gesamte Zerstäubungsausbeute von C liegt für $T < 1200$ K bei Werten zwischen 1.0 und 1.2. Oberhalb 1200 K steigt die Erosion von Kohlenstoff dann durch die strahlungsinduzierte Sublimation (RES) des Graphits stärker an [PHI91].

Andere Messungen der Erosion von Graphit durch O^+-Ionen berichten über eine von der Temperatur unabhängige Zerstäubungsausbeute im Bereich von 300 - 1200 K für Ionenenergien von 150 eV - 20 keV [HEC86]. Da die C-Erosion dabei durch die Bestimmung des Massenverlustes der bestrahlten Graphitprobe ermittelt wurde, konnte bei der Messung jedoch nicht zwischen den Anteilen von physikalischer und chemischer Erosion sowie zwischen einzelnen möglichen Reaktionsprodukten unterschieden, sondern nur die gesamte Ausbeute bestimmt werden. Diese beträgt ungefähr 1 für niedrige Energien und übersteigt 1 für O^+-Energien > 500 eV. Die geringe Energieabhängigkeit sowie die gegenüber physikalischer Zerstäubung stark erhöhte Erosion auch bei Energien < 500 eV werden der chemischen Erosion allein in Form von CO zugeschrieben.

Eine nachfolgende Messung derselben Gruppe, in der die Reaktionsprodukte durch Restgasmassenanalyse nachgewiesen wurden [HEC88], führt die in [VIE87] beobachtete Bildung von CO_2 bei der Bestrahlung von Graphit mit O^+-Ionen auf eine Reaktion des im Restgas befindlichen CO mit der geheizten Graphitoberfläche zurück, bei der entsprechend der chemischen Gleichgewichtsreaktion

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO\,,\ \Delta H = 173\ \text{kJ} \quad \text{(Boudouard-Gleichgewicht)}$$

die Bildung von CO_2 vermehrt bei niedrigeren Temperaturen auftritt, während bei Temperaturen über 1000 K fast nur noch CO als Reaktionsprodukt vorliegt. Daraus resultiert, nach Abzug dieses "Restgaseffektes", eine temperaturunabhängige Produktion von CO im Bereich von Raumtemperatur bis $T \approx 1200$ K, was für O^+-Energien zwischen 500 eV und 10 keV gezeigt wurde. Eine Frei-

setzung von CO_2 aufgrund der Wechselwirkung von energetischen O^+-Ionen mit Graphit wird in [HEC88] ausgeschlossen.

Der bei der Bestrahlung im Graphit zurückgehaltene Sauerstoff wird beim anschließenden Ausheizen des Graphits in Form von CO und CO_2 thermisch desorbiert. Bei isochronem Ausheizen der Probe setzt die Desorption oberhalb etwa 500 K ein und ist ab 1000 K fast vollständig erfolgt [WAM86]. Bei der thermischen Desorption mit einer linearen Temperaturrampe wird der zurückgehaltene Sauerstoff im Bereich zwischen 500 K und 1500 K in Form zweier Desorptionspeaks von CO_2 und CO freigesetzt [VIE87], wobei das Verhältnis von CO/CO_2 hauptsächlich von der jeweiligen Bestrahlungstemperatur abhängt. CO_2 desorbiert mit deutlich kleinerem Anteil mit einem Peakmaximum bei ca. 700 K, während der größte Teil des Sauerstoffs in dem CO-Desorptionspeak bei etwa 900 K freigesetzt wird. Das Desorptionsspektrum ist in Übereinstimmung mit Messungen der thermischen Desorption von adsorbiertem molekularem Sauerstoff, wie in Kap.1.4.1 beschrieben.

1.5 Zielsetzung der Arbeit

Die vorangehenden Betrachtungen haben gezeigt, daß den Sauerstoffverunreinigungen in Fusionsanlagen eine große Bedeutung für die Plasma-Wand-Wechselwirkung insbesondere mit graphitischen Materialien zukommt. Die zugrundeliegenden Prozesse sind dabei jedoch nur unzureichend geklärt, und erste Ergebnisse allein auf reine Graphitmaterialien beschränkt. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Rolle des Sauerstoffs bei der Wechselwirkung mit reinen und dotierten Graphitmaterialien weiter aufzuklären. Neben dem Verständnis der dabei auftretenden Reaktionsmechanismen soll vor allem auch der Einfluß von Dotierungen des Graphits mit Bor bzw. Silizium auf das Erosionsverhalten untersucht werden.

In Kapitel 2 dieser Arbeit werden zunächst einige theoretische Grundlagen zur Wechselwirkung von energetischen Ionen mit Festkörperoberflächen sowie zur thermischen Desorptionsspektroskopie dargestellt. Die Experimente zur Untersuchung der Einwirkung von energetischem Sauerstoff auf diese Materialien wurden im Labor durch den Beschuß von Graphitproben mit einem O_2^+-Ionenstrahl durchgeführt und die entstehenden Teilchen entweder im Restgas oder direkt ohne vorherigen Wandkontakt ("line-of-sight") nachgewiesen. Der experimentelle Aufbau der für die Restgasanalyse eingesetzten Ionenstrahlapparatur sowie die notwendigen Kalibriermessungen werden ausführlich in Kapitel 3 beschrieben. In Kapitel 4 erfolgt dann eine kurze Darstellung der Apparatur und des zugehörigen Meßverfahrens für den direkten Nachweis der Teilchen sowie für die Bestimmung der Energieverteilung der Reaktionsprodukte mittels Flugzeitmessung. Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen am System Sauerstoff/Graphit, die ausführlich in Kapitel 5 dargestellt sind, werden im 6. Kapitel im Vergleich mit einfachen, daraus entwickelten Modellvorstellungen detailliert diskutiert. In den Kapiteln 7 und 8 schließen sich die Ergebnisse der Messungen mit bor- bzw. siliziumhaltigen Kohlenstoffmaterialien an. In Kapitel 9 sind die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Wechselwirkungsprozesse energetischer Ionen mit Festkörperoberflächen

Zum Verständnis der Prozesse, die beim Beschuß von Graphit mit Sauerstoffionen auftreten, sind in diesem Kapitel die wesentlichen Aspekte der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung dargestellt.

2.1.1 Allgemeine Betrachtung der Elementarprozesse

Durch den Beschuß einer Festkörperoberfläche mit energetischen Ionen kommt es zu einer Anzahl von Prozessen, die man üblicherweise in *elastische* und *inelastische* Prozesse aufteilt. Bei den inelastischen Prozessen wird ein wesentlicher Anteil der übertragenen Energie in Wärme umgesetzt, während ein kleinerer Anteil auch zur Emission von *Sekundärelektronen* sowie zur Anregung von Gitteratomen, und dadurch u.a. zur *Photonenemission* führt. Durch elastische Stöße kommt es entweder zur *Reflexion* der einfallenden Ionen in der oberflächennahen Schicht, oder zur *Implantation* in den Festkörper, wobei die energetischen Teilchen durch Stöße im Festkörper abgebremst und nach Abgabe ihrer Energie eingefangen werden (*trapping*). Die reflektierten Ionen können umgeladen oder auch neutralisiert worden sein oder als angeregte Teilchen die Oberfläche wieder verlassen. Beim Eindringen der Ionen in den Festkörper können diese durch Stöße andere Gitteratome verlagern und dadurch *Strahlenschäden* verursachen. Innerhalb der Eindringtiefe der Teilchen, die im wesentlichen durch die Energie der Ionen sowie dem Massenverhältnis von Projektil- zu Targetatomen bestimmt ist, werden durch die Rückhaltung von implantierten Teilchen und durch die Schaffung von Defektstrukturen die physikalischen und chemischen Eigenschaften in der oberflächennahen Zone des Festkörpers verändert. Werden durch die Stoßprozesse Gitterteilchen oder rückgestreute Ionen in Richtung auf die Oberfläche gestreut, so kann es zur Entfernung von Oberflächenatomen kommen, wenn die beim Stoß übertragene Energie größer als die Bindungsenergie der Teilchen an der Oberfläche ist. Dieser Prozeß wird als *physikalische Zerstäubung* bezeichnet und führt während des Beschusses zu einer sukzessiven Abtragung der Oberfläche. Bei bestimmten Kombinationen von Projektil und Targetmaterial kann es außerdem zu chemischen Reaktionen kommen, die, falls flüchtige Verbindungen entstehen, zu einer *chemischen Erosion* des Targetmaterials führen. Dieser Prozeß tritt vor allem bei der Reaktion von Wasserstoff oder Sauerstoff mit Graphitmaterialien auf und kann die physikalische Zerstäubung unter bestimmten Bedingungen deutlich überwiegen. Da diese Prozesse nicht ganz scharf zu trennen sind, und beim Beschuß von Festkörpern an der Oberfläche stets Veränderungen der Zusammensetzung und Eigenschaften in physikalischer sowie in chemischer Hinsicht auftreten, kommt es auch zu Effekten, die durch die gegenseitige Beeinflussung von physikalischer und chemischer Zerstäubung bestimmt und oft als *chemisch induzierte physikalische Zerstäubung* bezeichnet werden. Darüber hinaus werden durch die verursachten Strahlenschäden zusammen mit dem weiteren Beschuß des Materials verschiedene Prozesse induziert, die komplexe Mechanismen für die Bildung, den

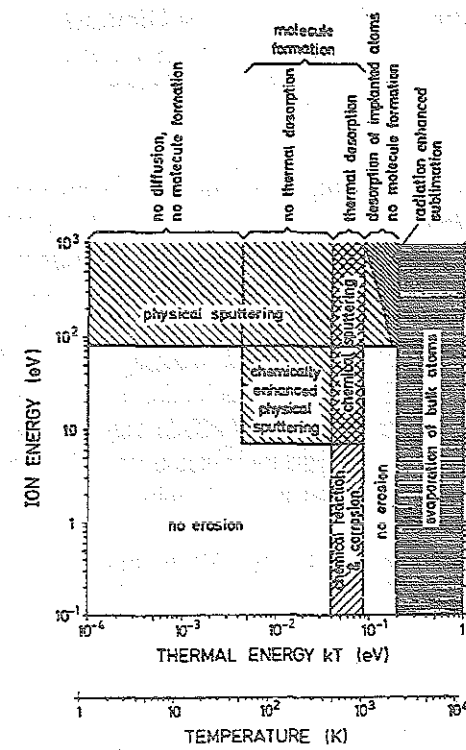


Abb.2-1 Überblick der Erosionsprozesse bei der WW von O^+-Ionen mit Graphit nach [ROT86a].

Transport und die Emission von verschiedenen Teilchensorten auslösen. Dazu zählt u.a. die sogenannte *strahlungsinduzierte Sublimation (RES)*, die in graphitischen Materialien bei Temperaturen über 1200 K zu einer stärkeren Erosion der Probe führt, als durch die natürliche thermische Sublimation zu erwarten wäre, die erst bei noch höheren Temperaturen einsetzt [PHI91]. Ein Überblick über die Energie- und Temperaturbereiche, innerhalb der die aufgeführten Prozesse bei der Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit Kohlenstoffmaterialien auftreten, ist in Abb.2-1 gegeben.

Im folgenden werden für die relevanten Prozesse, die bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten auftreten, wie Implantation, physikalische Zerstäubung und vor allem chemische Erosion, einige detailliertere Betrachtungen gegeben.

2.1.2 Implantation

In dem für die hier durchgeführten Experimente relevanten Energiebereich von 1 - 5 keV O^+ verlieren die Ionen beim Eindringen in den Festkörper ihre Energie im wesentlichen durch zwei Prozesse:

1. elastische Stöße mit den Targetatomen
2. inelastische Stöße mit den Elektronen

Ist die beim elastischen Stoß durch das Ion übertragene Energie T größer als die Verlagerungsenergie E der Atome im Festkörper ($T > E$), so wird ein Targetatom, das sogenannte *Primärrückstoßatom*, von seinem Gitterplatz versetzt. Durch den Impulsübertrag kommt es zu einer Ablenkung der Flugbahn des Ions, das auf seinem weiteren Weg durch den Festkörper solange weitere Atome aus ihren Gitterplätzen herausschlagen kann, bis es durch die Abbremsung zur Ruhe kommt. Bei kleinerem Energieübertrag ($T < E$) werden die Targetatome zu Gitterschwingungen angeregt. Reicht die auf ein primäres Rückstoßatom übertragene kinetische Energie aus, so schlägt es seinerseits sekundäre Atome aus ihren Gitterplätzen, welche diesen Prozeß solange fortsetzen, bis die Bindungsenergie nicht mehr überwunden werden kann. Die elastischen Stöße führen so zur Ausbildung von *Stoßkaskaden*, die je nach Massenverhältnis und Energie unterschiedliche Erscheinungsformen zeigen können [SIE81].

Die inelastischen Stöße mit den Elektronen bewirken wegen des Massenverhältnisses keine wesentliche Ablenkung der Ionentrajektorie. Diese Wechselwirkung führt lediglich zu Energieverlusten im Sinne einer Reibungskraft, wobei die Anregungsenergie der Elektronen sofort auf andere Gitterelektronen übertragen wird, so daß es insbesondere zu keiner Verlagerung von Gitteratomen kommt.
Da die Verteilung der Anregungsenergie in der Implantationsschicht und die Erzeugung von Defektstrukturen einen wesentlichen Einfluß auf die Rückhaltung der implantierten Teilchen sowie auf die Erzeugungsmechanismen für die Freisetzung von Targetmaterial durch physikalische bzw. chemische Prozesse ausüben kann, ist es notwendig die Beiträge der einzelnen Stoßprozesse für den jeweiligen Fall zu berücksichtigen. In dem hier für die Ionenimplantation eingesetzten Energiebereich (1 - 5 keV) sind beide Anteile zu betrachten.

Zur Berechnung der Verlustmechanismen definiert man Abbremsquerschnitte für elektronische Abbremsung S_e und Kernabbremsung S_n, für die gilt:

$$S_{e,n} = -\frac{1}{N}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{e,n} \quad . \qquad (2\text{-}1)$$

Darin ist dE der Energieverlust pro Wegeinheit dx, und N die atomare Dichte des Targetmaterials. Unter der Annahme, daß beide Prozesse voneinander unabhängig sind, ergibt sich der gesamte Energieverlust pro Wegstrecke additiv aus beiden Anteilen zu

$$-\frac{dE}{dx} = N\,[\,S_n(E) + S_e(E)\,] \quad . \tag{2-2}$$

Die Abb.2-2 zeigt den theoretisch nach [ZIE85] bzw. [MÖL86] ermittelten Verlauf des Energieverlustes durch Kernabbremsung, bzw. die Abbremsung durch inelastische Stöße mit den Elektronen für die in dieser Arbeit untersuchte Bestrahlung von Graphit mit Sauerstoffionen ($^{18}O^+ \rightarrow C$) im Energiebereich von einigen keV. Man erkennt, daß bei der Bestrahlung von Graphit mit 3 keV O^+ die Kernabbremsung maximal ist und den Anteil an elektronischer Abbremsung in diesem Energiebereich etwa um einen Faktor 6 überwiegt. Bei abnehmender Ionenenergie steigt das Verhältnis von S_n/S_e ungefähr auf einen Wert von 15 an, so daß die meiste Energie in Form von Gitterschäden im Festkörper deponiert wird. Da sich das Verhältnis von nuklearem (S_n) und elektronischem (S_e) Energieverlust mit abnehmender Ionenenergie, also mit zunehmender Abbremsung im Festkörper, verändert, ergibt sich für die im Festkörper abgegebene Anregungsenergie eine Verteilung über die Eindringtiefe der Ionen. Mit Hilfe des mittleren Energieverlustes läßt sich eine mittlere Reichweite R(E) der Ionen im Festkörper berechnen:

$$R(E) = \frac{1}{N}\int_0^E \frac{dE}{S_n(E)+S_e(E)} \approx \frac{1}{N}\int_0^E \frac{dE}{S_n(E)} \quad . \tag{2-3}$$

Das entspricht der mittleren Wegstrecke der Ionen entlang der Stoßkaskade, die sie im Festkörper zurücklegen bevor sie die gesamte Energie durch Stöße abgegeben haben und zur Ruhe gekommen sind. Da man es bei der Bestrahlung der Probe meist mit einer sehr großen Anzahl von Ionen mit unterschiedlichen Bahnen zu tun hat, erhält man eine Reichweiten- bzw. Energieverlustverteilung. Es

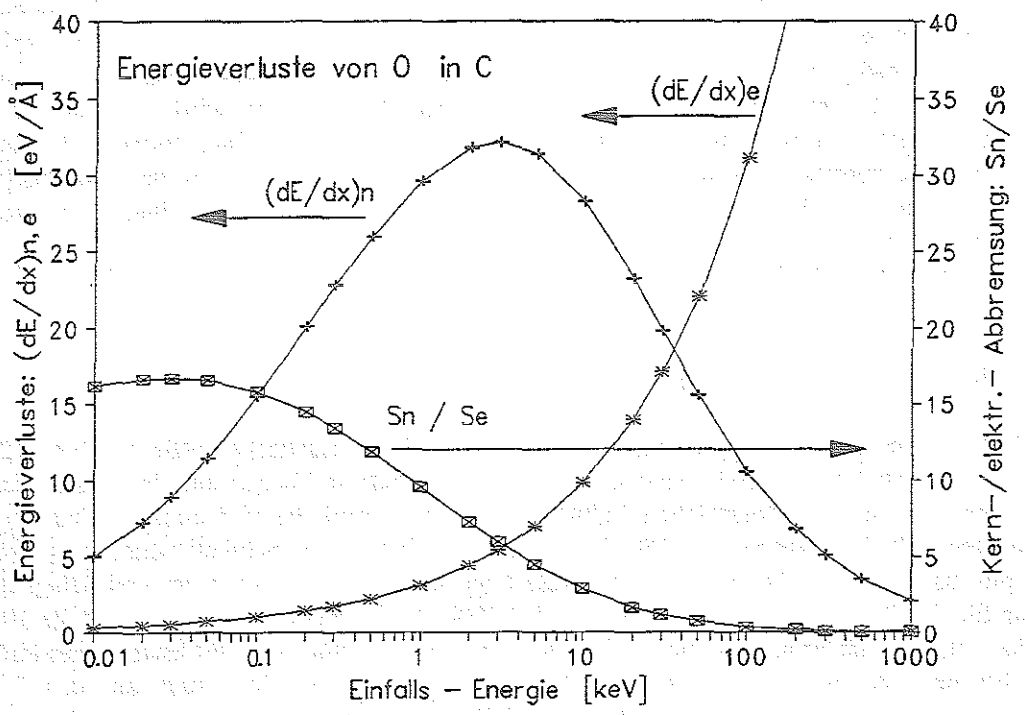


Abb.2-2 Energieverlust bei der Abbremsung von $^{18}O^+$ in C (ρ=1.86g/cm^3) durch Kernstöße bzw. inelastische Stöße in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Sauerstoffionen.

wird i.a. angenommen [LIN61], daß die implantierten Ionen unter der Annahme eines homogenen und unendlichen Mediums eine gaußförmige Reichweitenverteilung besitzen, die sich aus der mittleren projizierten Reichweite R_p, der zugehörigen Standardabweichung ΔR_p und der implantierten Dosis N_i zu:

$$R_p(x) = \frac{N_i}{\sqrt{2\pi}\ \Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\ \Delta R_p^2}\right] \tag{2-4}$$

ergibt. Für die hier durchgeführte Bestrahlung von Graphit mit Sauerstoffionen im Bereich um 3 keV beträgt die Implantationstiefe demnach etwa 90 Å (s.Tab.5-1). Reflektierte Ionen sind in dieser Näherung vernachlässigt. Der Fehler durch die Annahme einer unendlich ausgedehnten Probe ist gering. Eine genauere Verteilung sowie die Anzahl der reflektierten Ionen lassen sich durch Monte-Carlo-Rechnungen bestimmen. Mit Hilfe eines solchen Simulationsprogrammes, wie TRIM-88 [ZIE87], ist es möglich, die Verteilung der Strahlenschäden durch die Implantation zu berechnen, die von der Verteilung der Ionen abweicht, da der Ort der maximalen Energieabgabe näher zur Oberfläche liegt als der Ort, an dem die Ionen zur Ruhe kommen. Dabei werden sowohl die Ionentrajektorien, als auch die Stoßkaskaden der erzeugten Rückstoßatome soweit verfolgt, bis eine untere Energieschwelle erreicht ist. Aus solchen Rechnungen zeigt sich, daß in dem hier untersuchten Fall (1 - 5 keV $O^+ \rightarrow C$) der reflektierte Anteil kleiner als 10^{-3} ist und daher für die in dieser Arbeit notwendigen Betrachtungen vernachlässigt werden kann.

Die Rechnungen zum Energieverlust zeigen (s.Abb.2-2), daß bei der Implantation der größte Anteil durch nuklearen Energieübertrag im Gitter deponiert wird, wovon ein Teil zur Erzeugung von Strahlenschäden in Form von Versetzung der Targetatome auf Zwischengitterplätze und gleichzeitiger Schaffung von Leerstellen (≙ Bildung von Frenkel-Paaren) führt, während der Rest in Wärme umgesetzt wird. Aus Berechnungen mit dem Simulationsprogramm TRIM-88 läßt sich für 3 keV O^+-Ionen eine Bildungsrate von 23 Leerstellen pro einfallendem Ion ermitteln, wobei etwa die Hälfte davon durch die einfallenden Ionen und die andere Hälfte durch die Targetrückstoßatome erzeugt wird. Bei einer für die in dieser Arbeit durchgeführten Ionenstrahlexperimente typischen Bestrahlungsfluenz von $\geq 5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 entspricht dies einer Erzeugung von etwa $1.2 \cdot 10^{18}$ Leerstellen bzw. Zwischengitteratomen in einem Implantationsvolumen, das ungefähr $1.1 \cdot 10^{17}$ C-Atome enthält, also einer Strahlenschädigung ≥ 10 DPA (displacement per atom). Das bedeutet, daß bei der Implantation im Mittel jedes Targetatom etwa zehnmal von seinem Platz versetzt wird. Eine solche "Durchmischung" innerhalb des bestrahlten Bereichs der Probe führt zu einer fortschreitenden Amorphisierung des Targetmaterials, also zu einer völligen Umordnung der Struktur des Graphits [NIW88]. Hinzu kommt noch die Einlagerung der implantierten Sauerstoffionen bis zu einer Sättigungskonzentration von ungefähr 0.25 O/C. Daraus resultiert eine Änderung der Bindungsverhältnisse und somit die Schaffung aktiver Stellen, die eine chemische Reaktion der implantierten O-Atome mit den C-Atomen im bestrahlten Probenvolumen ermöglichen.

2.1.3 Physikalische Zerstäubung

Die physikalische Zerstäubung ist ein Prozeß, bei dem durch elastische Stöße mit den einfallenden Ionen bzw. den rückgestreuten Ionen oder Gitteratomen genügend Energie auf die Oberflächenteilchen übertragen wird, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden und einzelne Teilchen von der Festkörperoberfläche freizusetzen. Für diesen Prozeß existiert eine Schwellenenergie, unterhalb der keine physikalische Zerstäubung auftritt. Diese liegt ungefähr im Bereich der vierfachen Bindungsenergie für die entsprechende Teilchensorte [BOH80] und beträgt typischerweise einige 10 eV. Die physikalische Zerstäubung hängt neben dem Massenverhältnis stark von der Energie des einfallenden Projektils und, da es nicht nur auf die übertragene Energie sondern auch auf den "richtigen" Impulsübertrag ankommt, vom jeweiligen Einfallswinkel des Ions ab. Dagegen ist der Prozeß unabhängig von der Probentemperatur, da die entsprechende thermische Energie der Gitteratome im

Festkörper (kT einige 10^{-2} - 10^{-1} eV) um 2 - 3 Größenordnungen niedriger ist als die zur Freisetzung der Teilchen benötigte Schwellenenergie. Bei den zerstäubten Teilchen handelt es sich fast ausschließlich um einzelne Atome, da es schwierig ist, durch elastische Stoßprozesse eine ausreichende Energie annähernd gleichmäßig auf mehrere Atome eines Moleküls bzw. Clusters zu übertragen, ohne die Bindungskräfte zwischen diesen Atomen zu überwinden. Jedoch ist auch die Freisetzung von Atomclustern oder mehratomigen Molekülen durch Stoßkaskadenprozesse von der Oberfläche möglich und an vielen Systemen beobachtet worden [OEC85], wobei die Ausbeuten sehr stark von der jeweiligen Oberflächenbeschaffenheit und der Art der Stoßkaskade abhängen. Die zerstäubten Teilchen können zusätzlich angeregt oder auch geladen sein, wenn beim Stoß zusätzlich durch inelastischen Energieübertrag Elektronen angeregt bzw. entrissen wurden, oder Moleküle bzw. Cluster durch den Stoß in Fragmente dissoziiert sind. Der Anteil an zerstäubten Ionen beträgt jedoch nur einige Prozent und ist stark von der Oberflächenbeschaffenheit während der Bestrahlung abhängig [OEC83].

Die Zerstäubungsausbeute

Die bei diesem Prozeß auftretende, absolute Zerstäubungsausbeute Y ist definiert durch die Anzahl der pro einfallendem Ion zerstäubten Oberflächenatome. Dabei handelt es sich um eine Ausbeute, welche die zerstäubten Teilchen unabhängig von der Emissionsrichtung und der Geschwindigkeit erfaßt. Die Zerstäubungsausbeute ist daher eine spezielle Funktion des bestrahlten Materials sowie der Masse und der Energie des einfallenden Ions.

Die Energieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute aus experimentellen und theoretischen Daten für die Bestrahlung von Graphit mit He^+, C^+ und O^+ bei senkrechtem Einfall zeigt die Abb.2-3 [ECK93]. Die berechneten Werte zeigen den scharfen Einsatz der Zerstäubung oberhalb der Schwellenenergie E_{th}, und ein deutlich ausgeprägtes Maximum, das für Sauerstoff im Bereich von 3 - 10 keV Werte um 0.3 erreicht. Für höhere Energien fällt die Ausbeute in Analogie zu $S_n(E)$ wieder stark ab. Demgegenüber ergeben die experimentellen Daten für die Bestrahlung mit Sauerstoff deutlich höhere Ausbeuten von z.T. größer als 1, die fast unabhängig von der Energie bis hinunter zu 50 eV annähernd gleich bleiben und auch keinen Schwelleneffekt zeigen. Dies ist durch zusätzliche chemische Effekte bei der Zerstäubung von C mit O bedingt, die bei diesen Messungen [HEC86] aufgrund der angewandten Methode (Bestimmung von Y durch Massenverlust) nicht von der reinen physikalischen Zerstäubung zu trennen sind.

Energie- und Winkelverteilung

Bei der physikalischen Zerstäubung von Oberflächenatomen kann die Energie- und Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen durch die Thompson-Verteilung [THO68]

$$\frac{dY}{dE\,d\beta} \sim S_n(E_o)\,\frac{E}{(E+E_s)^3}\cos\beta \quad , \qquad (2\text{-}5)$$

beschrieben werden, wobei der Freisetzungsprozeß auf dem Modell einer linearen Stoßkaskade im Festkörper und einer Oberflächenbindungsenergie E_s beruht (analytische Darstellung der Theorie in [SIE81]). Hinsichtlich der Energie der zerstäubten Teilchen ist dies eine Verteilung mit einem Maximum bei $E_{max} = E_s/2$, die für höhere Energien mit $1/E^2$ abfällt und durch die maximal übertragbare Energie $T_{max} = \gamma\, E_o$ begrenzt wird. Dabei ist $\gamma = 4M_1M_2/(M_1+M_2)^2 \leq 1$ der Energieübertragungsfaktor. Für große Einfallswinkel kann das Maximum der Verteilung auch bei etwas höheren Werten als $E_s/2$ liegen (jedoch immer $< E_s$) und einen schwächeren Abfall für hohe Energien zeigen [BIE84], da unter streifendem Einfall auch eine direkte Zerstäubung durch die einfallenden Ionen möglich ist. Für die Winkelabhängigkeit der zerstäubten Teilchen kann in guter

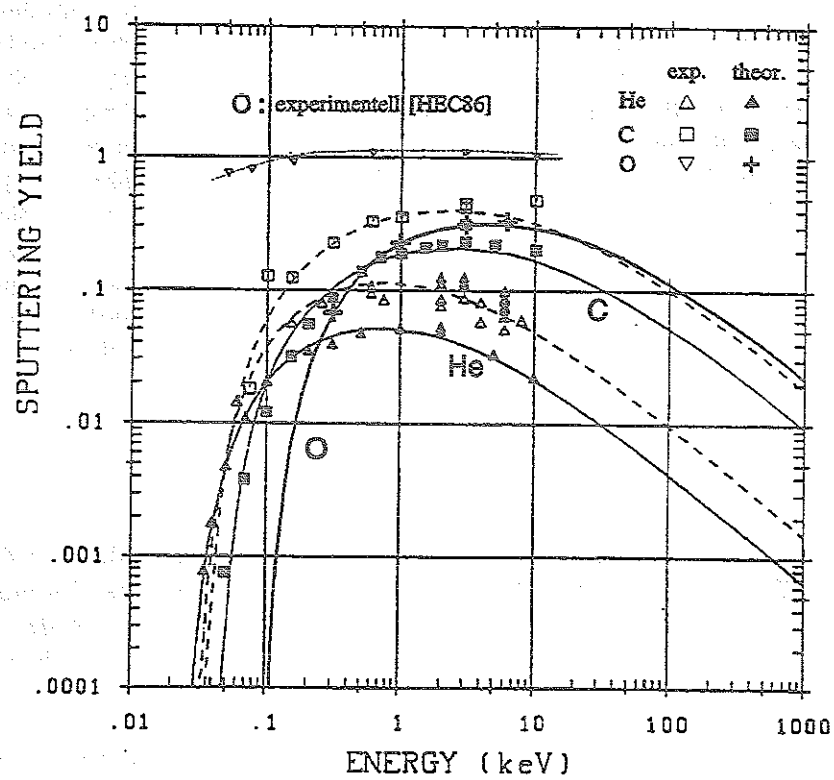


Abb.2-3 Energieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute von C bei der Bestrahlung von Graphit mit He^+, C^+ bzw. O^+-Ionen ermittelt durch theoretische Berechnungen nach [ECK93].

Übereinstimmung mit Computersimulationsrechnungen eine Kosinusverteilung angenommen werden (Gl.(2-5)). Darin ist β der Winkel zwischen der Emissionsrichtung der Teilchen und der Oberflächennormalen der Probe. Das wird auch durch die meisten experimentellen Ergebnisse bestätigt [BIE84, LAN84].

Zerstäubung von Molekülen

Auch bei der Zerstäubung von zwei- oder mehratomigen Molekülen bzw. Atomclustern kann der zugrundeliegende Prozeß durch einen Stoßkaskadenmechanismus beschrieben werden [URB87]. Für die Freisetzung der Teilchen von der Oberfläche können neben einem Einzelstoßprozeß auch Mehrfachstöße, bei denen verschiedene Atome des zerstäubten Moleküls gleichzeitig einen Impulsübertrag durch Rückstoßatome der Stoßkaskade erhalten, in Frage kommen. Solche Stöße führen nur dann zur Freisetzung eines Moleküls, wenn die im einzelnen Stoßprozeß übertragene Energie die Dissoziationsenergie zwischen den Konstituenten des Moleküls nicht überschreitet. Die im Stoßprozeß insgesamt übertragene Energie teilt sich im Fall elektronisch elastischer Einzelstöße, bei denen keine elektronische Anregung des Moleküls erfolgt, in die kinetische Energie des Moleküls und interne Energien, wie Rotations- und Vibrationsenergie, auf. Dabei ist im allgemeinen die interne Energie kleiner als die kinetische Energie des Moleküls. Die kinetische Energieverteilung der so zerstäubten Moleküle hängt daher von der Anzahl der beim Freisetzungsprozeß beteiligten Stöße ab und kann für höhere Energien ($E \gg E_B$) durch eine allgemeine Stoßkaskadenverteilung der Form

$$\frac{dY}{dE} = Y_0 f(E) \sim E^{-(5N-1)/2} \quad , \qquad (2\text{-}6)$$

beschrieben werden [HOO87], worin N die Anzahl der Einzelstöße darstellt. Somit läßt sich aus dem

Abfall des hochenergetischen Teils der Verteilung auf den verantwortlichen Freisetzungsmechanismus schließen. Liegt ein Einzelstoßprozeß vor (N=1), so läßt sich die Energieverteilung der freigesetzten Teilchen bei senkrechter Emission durch eine der Thompson-Verteilung entsprechenden Form gemäß

$$\frac{dY}{dE} = Y_0 f(E) \sim \frac{E}{(E+E_B)^3} \qquad (2\text{-}7)$$

beschreiben, wobei E_B eine aus der Messung der Energieverteilung ermittelte Oberflächenbindungsenergie darstellt, die nicht der tatsächlichen Bindungs- bzw. Sublimationsenergie des Teilchens, sondern einer kleineren effektiven Bindungsenergie entspricht, die von der internen Energie des Teilchens beeinflußt werden kann und u.a. von der molekularen Orientierung an der Oberfläche und dem Emissionswinkel abhängt [URB87].

2.1.4 Chemische Erosion

Im Gegensatz zur physikalischen Zerstäubung, die ausschließlich auf kinetischen Prozessen beruht und daher für alle Targetmaterialien bei der Bestrahlung mit allen energetischen Teilchen auftritt, kommt es bei der chemischen Erosion aufgrund von chemischen Reaktionen zwischen den einfallenden Teilchen und dem Targetmaterial zur Bildung von Molekülen, deren Bindungsenergie an das umgebende Gitter niedrig genug ist, um anschließend von der Oberfläche des bestrahlten Materials thermisch zu desorbieren. Dieser Erosionsprozeß tritt daher nur bei bestimmten Projektil-Target Kombinationen auf. Dazu zählen insbesondere die Wechselwirkungen von chemisch reaktiven Ionen wie H^+ und O^+ mit reinem Kohlenstoff (in Form von Graphit) und kohlenstoffhaltigen Substanzen (Karbide, etc.), bei denen vornehmlich verschiedene Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) sowie CO und CO_2 gebildet werden [ROT91]. Im Gegensatz zur physikalischen Zerstäubung werden diese Prozesse aufgrund ihrer chemischen Natur sehr stark von der Probentemperatur beeinflußt. Obwohl der Ablauf der chemischen Reaktion durch die übliche chemische Gleichgewichts-Reaktionskinetik bestimmt sein kann, gilt es hierbei zu beachten, daß die Reaktionsprozesse während der Bestrahlung des Materials unter der Zwangsbedingung der fortlaufenden Implantation in den Festkörper stattfinden, und somit die im Gleichgewicht geltenden chemischen Reaktionsgleichungen nicht ohne weiteres angewandt werden können. Zum einen kommt es unter dem Einfluß der einfallenden Teilchen zu einer Veränderung der Materialstruktur im oberflächennahen Bereich (z.B. durch Ausbildung von Oxidschichten an der Oberfläche). Zum anderen ist vor allem der Einfluß des Energieübertrags der einfallenden Teilchen auf die lokale Umgebung der bereits implantierten Teilchen zu beachten, durch den die verschiedenen Prozesse, die zur Molekülbildung und zur Freisetzung der Reaktionsprodukte führen, bestimmt werden können. Dies kann durch das Aufbrechen von chemischen Bindungen, durch die Produktion von Gitterschäden oder anderen Anregungsmechnismen zur Schaffung von reaktiven Stellen im Festkörper geschehen. Dabei können sowohl die Veränderungen, die durch elastischen als auch die durch inelastischen Energieübertrag hervorgerufen werden, maßgebend für das Auftreten und die Beeinflussung der Reaktionsmechanismen sein. Es ist jedoch nicht möglich, das Reaktionsverhalten aufgrund allgemein gültiger Formalismen für die chemische Erosion zu bestimmen. Daher können für eine unbekannte Kombination von Projektil und Targetmaterial keine quantitativen Vorhersagen über das chemische Erosionsverhalten gemacht werden. Diese müssen für ein bestimmtes System unter verschiedenen Bedingungen, wie Targettemperatur, einfallender Teilchenfluß und Teilchenenergie, experimentell ermittelt werden.

Es wurde bisher angenommen, daß die bei der chemischen Erosion gebildeten Reaktionsprodukte nur thermisch aus dem Festkörper bei der entsprechenden Temperatur freigesetzt werden [ROT83], so daß die Energieverteilung des emittierten Teilchenflusses durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der zugehörigen Targettemperatur gegeben wird:

$$\frac{dY}{dE} = Y_0 f(E) \sim E\, e^{-E/k_B T} \quad . \qquad (2\text{-}8)$$

Bei der Reaktion von Sauerstoffionen mit reinem und bordotiertem Graphit wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzlich überthermische Verteilungen der Reaktionsprodukte beobachtet. Über diese Ergebnisse wird in den Abschnitten 5.4.2 und 7.3 berichtet.

Die chemische Erosion zeigt keine deutliche Schwellenenergie wie die physikalische Zerstäubung, sondern tritt auch im Bereich bis hinunter zu thermischen Einfallsenergien (< 1 eV) auf, da die chemischen Reaktionen zur Molekülbildung auch in diesem Energiebereich stattfinden. Allerdings sinken die Erosionsraten von reinem und bordotiertem Graphit bei sehr niedrigen Energien merklich ab. Beim Beaufschlagen von Graphit mit thermischem, atomarem Wasserstoff liegen die Reaktionsraten bis zu 2 Größenordnungen unter denen bei energetischer Bestrahlung. Die gleichzeitige Bestrahlung von Graphit mit thermischen Wasserstoff-Atomen und nicht reaktiven energetischen Ionen (Ar^+) zeigt dagegen einen starken Anstieg der chemischen Erosion durch C_xH_y gegenüber der Beaufschlagung des Materials mit thermischen Teilchen allein [VIE82, PHI89]. Solche *synergistischen Effekte* zeigen, daß die Reaktivität des Materials bezüglich chemischer Erosionsprozesse durch die Bestrahlung mit energetischen Teilchen, gleich welcher Art, deutlich erhöht wird. Eine vergleichbar hohe Reaktionsrate ist auch bei der Reaktion von atomarem Wasserstoff mit amorphen Kohlenstoffschichten (a-C:H) beobachtet worden [VIE89]. Entscheidend für die verstärkte Freisetzung von chemischen Reaktionsprodukten ist daher offensichtlich die Schaffung sogenannter aktiver Stellen im bestrahlten Material, die durch die deponierte Energie im Festkörper unter dem Beschuß energetischer Teilchen erzeugt werden, und dann bevorzugte Stellen für die Bildung der Erosionsprodukte darstellen.

2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie

Da ein wesentlicher Teil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen durch Messungen mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) erfolgte, soll dieses Meßverfahren in seinen Grundzügen beschrieben werden. Eine detailliertere Beschreibung ist u.a. in [GUM90] zu finden.

2.2.1 Allgemeine Betrachtungen

Als Desorption bezeichnet man das Aufbrechen chemischer Bindungen und Entfernen adsorbierter Teilchen von einer Oberfläche. Wird die dazu benötigte Aktivierungsenergie durch thermische Anregung der Teilchen aufgebracht, so spricht man von thermischer Desorption. Alle Teilchen, die bei einer bestimmten Temperatur des Systems (Adsorbat/Substrat) thermische Energien besitzen, die größer als die Desorptionsenergie sind, werden von der Oberfläche des Substrats thermisch desorbiert. Bei TDS-Messungen wird die Temperatur der Probe mit einer kontrollierten Aufheizrate erhöht und die Anzahl der desorbierenden Teilchen als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit quantitativ erfaßt. Die dabei auftretenden temperatur- und bedeckungsabhängigen Desorptionsraten können formal durch eine Arrheniusbeziehung gemäß

$$R_d(t) = -\frac{dN}{dt} = \nu_m(\Theta)\,\frac{N^m}{N_o^{m-1}}\,\exp\left[-\frac{E_d(\Theta)}{kT}\right] \qquad (2\text{-}9)$$

beschrieben werden [HEN91]. Darin ist k die Boltzmannkonstante, T die Probentemperatur und E_d die Aktivierungsenergie für die Desorption. Der Bedeckungsgrad $\Theta = N/N_o$ entspricht dem Verhältnis von adsorbierten Teilchen N zur Gesamtzahl der Oberflächenteilchen N_o pro cm^2. Die Reaktionsordnung m beschreibt die Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Konzentration des Reaktanden an der Oberfläche, wobei m nicht ganzzahlig zu sein braucht, wenn Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen an der Oberfläche auftreten. Der vorexponentielle Faktor $\nu_m(\Theta)$ entspricht im

Fall 1.Ordnung (m = 1) der Schwingungsfrequenz der Adsorbatteilchen und wird häufig in erster Näherung zu $1 \cdot 10^{13}$ s^{-1} angenommen, da typische Gitterschwingungen eines Festkörpers in diesem Frequenzbereich liegen. Für eine Reaktion 2.Ordnung (m = 2) wird ν_2 durch die Anzahl der Stöße zwischen den Adsorbatteilchen untereinander bestimmt.

Da im allgemeinen $E_d(\Theta)$, $\nu(\Theta)$ und $m(\Theta)$ bedeckungsabhängig sind, ist die exakte Analyse von thermischen Desorptionsspektren relativ komplex, so daß für die praktische Anwendung verschiedene Näherungslösungen unter vereinfachenden Annahmen gegeben werden. Die meisten Methoden für die Auswertung der Spektren basieren unter Vorgabe einer festen Reaktionsordnung m auf der Annahme, daß E_d und ν bedeckungsunabhängig sind.

2.2.2 Auswertung der Desorptionsspektren

Lassen sich die Desorptionspeaks unterschiedlicher Bindungszustände bzw. verschiedener Desorptionsprodukte im Spektrum voneinander trennen, so erhält man deren Anzahl aus der Anzahl der Desorptionsmaxima, die zugehörige Besetzung aus der Intensität der Peaks und die entsprechende Aktivierungsenergie aus der zugeordneten Peaktemperatur. Bei einer Desorption 1.Ordnung ist die Peaktemperatur unabhängig von der Anfangsbedeckung der Probe und man erhält einen leicht asymmetrischen Verlauf des Desorptionspeaks, während sich im Fall 2.Ordnung das Peakmaximum bei Erhöhung der Anfangsbedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und die Desorptionskurve im Bereich des Maximums symmetrisch zur Peaktemperatur T_p verläuft. Das bietet eine Möglichkeit, aus der Form des Desorptionspeaks und dessen Bedeckungsabhängigkeit auf die Reaktionsordnung m zu schließen.

Eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie erhält man nach [RED62] für die Desorption 1.Ordnung durch die Beziehung:

$$E_d = kT_p \; [\; \ln(\nu_1 T_p/\beta) - 3.64 \;] \quad . \qquad (2\text{-}10)$$

Dabei wird ein Wert für ν_1 angenommen (meist $1 \cdot 10^{13}$ s^{-1}) und die Temperatur des Peakmaximums T_p aus dem Spektrum bestimmt. Für den Bereich von 10^{13} $K^{-1} > \nu/\beta > 10^8$ K^{-1} ergibt sich daraus die Aktivierungsenergie E_d mit einer Genauigkeit von $\pm 1.5\%$.

Die Gesamtzahl der desorbierten Teilchen kann durch Integration über die Desorptionskurve erhalten werden, wobei die Fläche unter dem jeweiligen Desorptionspeak der Besetzung des zugehörigen Adsorptionszustandes entspricht.

Auf weitere Möglichkeiten zur Bestimmung der Desorptionsparameter wird hier nicht näher eingegangen, da die in dieser Arbeit durchgeführten Desorptionsmessungen hauptsächlich zur quantitativen Bestimmung der emittierten Produkte und deren Temperaturabhängigkeit sowie der Aufklärung der Reaktionsmechanismen dienen sollen und nicht zur genauen Bestimmung von Aktivierungsenergien oder anderer Parameter.

3. Experimenteller Aufbau der Ionenstrahlapparatur für die Restgasanalyse

3.1 Übersicht über das Gesamtsystem

Zur Durchführung der Experimente wurde eine in Teilen bereits bestehende Ionenstrahlapparatur verwendet. Für die Messungen mit einem massenseparierten Ionenstrahl waren jedoch umfangreiche Umbau- und Erweiterungsarbeiten an der Apparatur notwendig. Dazu gehörten der Einbau eines Elektromagneten für die Ionen-Massenseparation, der Aufbau eines anschließenden Strahlführungssystems mit einer differentiellen Pumpstufe sowie der Umbau eines Probenmanipulators zusammen mit der Konstruktion eines Probenschleusensystems. Des weiteren wurde zur Eichung des Massenspektrometers ein Kalibriersystem aufgebaut sowie eine elektronische Datenerfassung für die on-line Restgasanalyse installiert. Zur automatischen Steuerung des gesamten UHV-Systems wurde zudem eine elektronische Mikroprozessor-Regelung erstellt.

Die Abb.3-1 zeigt einen Überblick über den schematischen Aufbau der gesamten Versuchsanordnung, in der die zu untersuchende Probe mit Sauerstoffionen beschossen wird und die von der Probe emittierten Reaktionsprodukte durch die Änderung des Partialdrucks im Restgas nachgewiesen werden. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus drei Komponenten: 1. der Ionenquelle mit dem Ablenkmagneten für die Massenseparation; 2. dem Strahlführungssystem bestehend aus einer differentiell gepumpten Blendenanordnung, einer elektrostatischen Einzellinse und einem x-y-Ablenksystem zum Rastern des Ionenstrahls; 3. der Hauptkammer (Rezipient) mit der zugehörigen Probenschleuse und dem Massenspektrometer für die Restgasanalyse. Alle drei Komponenten werden über eine eigene Turbomolekularpumpe evakuiert und können durch Schieber voneinander getrennt werden. Das Hauptpumpsystem ist gemeinsam an ein zweistufiges Vorvakuumsystem angeschlossen, bestehend aus einer Turbopumpe mit einem Saugvermögen von S = 55 l/s und einer zweistufigen Drehschieberpumpe mit einem Saugvermögen von S = 18 m^3/h. Diese Anordnung hat den Vorteil, die Komponenten separat belüften zu können, während die anderen weiterhin evakuiert bleiben. Zu diesem Zweck ist auch die Probenschleuse mit dem zugehörigen Manipulator entwickelt worden. Sie ermöglicht durch einen Absperrschieber sowie einen separaten Pumpenanschluß einen Probenwechsel, ohne den Rezipienten belüften zu müssen. Ergänzt wird der Aufbau durch das Gaseinlaßsystem für die Ionenquelle und ein System zur Kalibrierung des Massenspektrometers, die jeweils durch eine zweistufige Drehschieberpumpe (S = 18 m^3/h) evakuiert werden. Der Rezipient hat ein Volumen von V_{rez} = 21.5 l und wird durch eine direkt unter dem Rezipienten angebrachte Turbopumpe mit einem nominellen Saugvermögen von S_{rez} = 180 l/s evakuiert.

Die Druckmessung erfolgt im Rezipienten, in der Ionenquelle und der differentiellen Pumpstufe mittels Ionisationsvakuummetern (Bayard-Alpert Typ IE211 von Leybold) für den Hochvakuumbereich sowie mittels Wärmeleitungsvakuummetern (Typ TR205 von Leybold) im Meßbereich von 10^{-3} mbar bis 1000 mbar. Der erreichte Basisdruck im Rezipienten lag bei $\approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar und in der Ionenquelle bei ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

3.1.1 Steuerung der Vakuumapparatur

Für den Betrieb des Vakuumsystems ist ein Regelprogramm mit Hilfe des elektronischen Mikroprozessorsystems SIMATIC S5 erstellt worden, das es erlaubt, die Apparatur wahlweise automatisch oder von Hand zu steuern. Da das Quadrupolmeßsystem nicht über einen absperrbaren Flansch an die Hauptvakuumkammer angeschlossen, sondern aus meßtechnischen Gründen direkt im Rezipienten positioniert ist, wird es zum Schutz bei Erreichen eines Totaldruckes von $> 10^{-4}$ mbar automatisch ausgeschaltet. Ebenso kann die Ionenquelle erst im Druckbereich $< 10^{-3}$ mbar in Betrieb genommen werden. Von der automatischen Steuerung ausgenommen ist die Probenschleuse, die über einen manuellen Schieber vom Rezipienten getrennt ist.

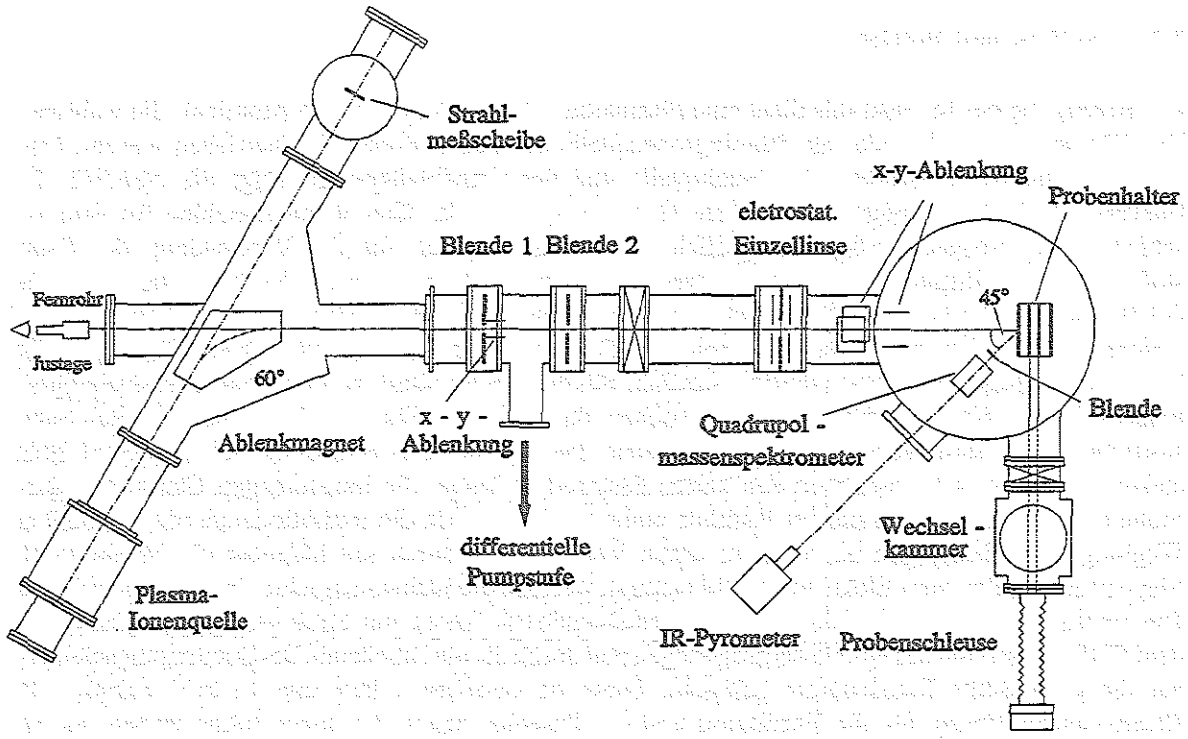


Abb.3-1 Schematischer Aufbau der Ionenstrahlapparatur.

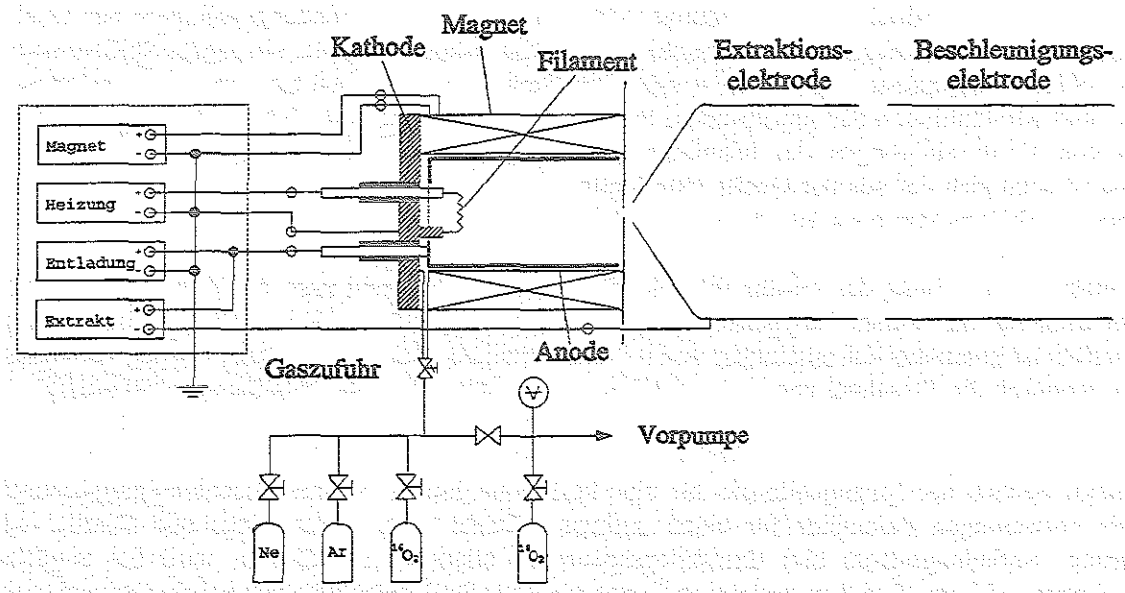


Abb.3-2 Schematischer Aufbau der Ionenquelle und des Gaseinlaßsystems.

3.2 Die Ionenquelle

3.2.1 Aufbau und Betrieb

Zur Erzeugung des Ionenstrahls dient eine Plasmaionenquelle (A-DIDA von Atomica), die wahlweise als Glühkathodenquelle oder als Penningionenquelle mit kalten Elektroden betrieben werden kann. Einen schematischen Aufbau der Ionenquelle und des Gaseinlaßsystems zeigt die Abb.3-2. Zur Gasversorgung der Ionenquelle dient ein Gaseinlaßsystem, das über einen Anschluß für drei verschiedene Arbeitsgase verfügt. Zusätzlich wurde ein Anschluß für die Verwendung des Sauerstoffisotops $^{18}O_2$ installiert. Der Arbeitsdruck der Ionenquelle liegt bei der Verwendung von O_2 bei $2\text{-}3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Im Glühkathodenbetrieb werden die Ionen im wesentlichen im Entladungsraum durch Primärstoßionisation der Gasteilchen mit den Elektronen erzeugt, die von einer direkt geheizten Wolframelektrode (Filament) emittiert werden. Bei der Verwendung von Sauerstoff wird die Quelle besser mit einer Kaltkathodenentladung betrieben, da die Wolframkathode durch die erzeugten Sauerstoffionen sehr stark erodiert wird. In diesem Fall zündet die Entladung bei genügend hoher elektrischer Feldstärke zwischen den kalten Elektroden, wobei die ionisierenden Elektronen durch Stöße bzw. Feldionisation aus der Kathode emittiert werden. Da die Ionisationsrate proportional zur Weglänge der Elektronen ist, wird zu deren Verlängerung durch die Magnetspule M ein axiales Magnetfeld parallel zum Elektronenstrahl erzeugt, welches die Elektronen schraubenförmig umlaufen. Die erzeugten Ionen werden durch die Austrittsblende der Anode mit Hilfe der Extraktionslinse aus dem Entladungsraum der Quelle herausgezogen und durch die anschließende Beschleunigungselektrode auf die gewünschte Ionenenergie gebracht. Diese ist zwischen 1 keV und 15 keV wählbar. Die Elektrodenanordnung für die Extraktion und die Beschleunigung der Ionen bildet zusammen eine Immersionslinse, deren Brennpunkte durch das Verhältnis von Beschleunigungsspannung U_b zu Extraktionsspannung U_e festgelegt werden und damit das Profil des Ionenstrahls bestimmen [WIL73]. Bei fester Beschleunigungsspannung und Strahlstromdichte j können somit durch Variation der Extraktionsspannung die Divergenz des Ionenstrahls und der Strahlfokus eingestellt werden. Für eine optimale Strahlqualität liegt das Verhältnis U_b/U_e im Bereich $20 < U_b/U_e < 50$ [ATOMICA].

3.2.2 Massenseparation

Infolge der unterschiedlichen Stoßanregungsprozesse innerhalb des Entladungsvolumens der Quelle wird durch Ionisation, Dissoziation, Rekombination, Ladungsaustausch, etc. ein ganzes Spektrum von Ionen gebildet. Der extrahierte Strahl ist daher ein Gemisch von einfach bzw. mehrfach geladenen Atom- und Molekülionen der gewünschten Spezies. Hinzu kommen mögliche Isotopenionen sowie Ionen von Verunreinigungen des benutzten Arbeitsgases. In dem hier eingesetzten Betrieb mit Sauerstoff setzt sich der aus der Quelle extrahierte Ionenstrahl hauptsächlich aus O_2^+, O^+, und O_3^+ in einem Verhältnis von etwa 10 : 1 : 0.1 zusammen.

Zur selektiven Trennung der gewünschten Ionensorte wird der Strahl nach der Extraktion und der Beschleunigung in einem doppelfokussierenden 60°-Magnetsektorfeld massensepariert. Das Magnetfeld ist kontinuierlich einstellbar von 0 - 0.976 T und besitzt eine Massenauflösung von $m/\Delta m \approx 50$, wodurch die Trennung von Ionen mit $\Delta m = 1$ für den Massenbereich bis $m = 50$ ermöglicht wird.

Um beim Betrieb der Ionenquelle die für eine bestimmte Ionensorte und Beschleunigungsenergie jeweils notwendigen Parameter für einen optimalen Strahl (bzgl. Stromstärke und Profil), wie Gasdruck, Entladungsstrom und Extraktionsspannung, einstellen zu können, wird bei zunächst abgeschaltetem Magnetfeld der unselektierte Ionenstrahl zur Strahlstrommessung auf ein schwenkbares Target eingestellt. Dieses ist im gleichen Abstand von der Extraktionsblende der Ionenquelle entfernt wie die erste Sektorenblende im Strahlführungssystem bei 60° Ablenkung (s.Kap.3.3). Im

Kaltkathodenbetrieb mit Sauerstoff lassen sich typischerweise Strahlströme von einigen μA erzielen, abhängig von der Ionenenergie und dem Entladungsstrom, der einige mA bei 400 - 500 V Entladungsspannung beträgt.

3.3 Das Strahlführungssystem

Um den Ionenstrahl unter definierten Bedingungen bzgl. Fokussierung, Strahlprofil und bestrahlter Probenfläche auf die im Rezipienten positionierte Probe auftreffen zu lassen, durchläuft er anschließend an die Massenseparation ein spezielles Strahlführungssystem, bestehend aus einer Blendenanordnung mit differentieller Pumpstufe, einer elektrostatischen Einzellinse zur Fokussierung des Strahls und einem Paar von Ablenkelektroden zum Rastern des Ionenstrahls auf der Probe.

3.3.1 Differentielle Pumpstufe

Den schematischen Aufbau der differentiellen Pumpstufe zeigt die Abb.3-3. Sie besteht aus 2 Sektorenblenden im Abstand D = 125 mm und der dazwischen positionierten Pumpstufe, bestehend aus einer Turbopumpe mit S_{dp} = 330 l/s. Die beiden Blenden sind als dünne Röhrchen mit einem Durchmesser d = 2.5 mm und einer Länge l = 34 mm ausgelegt. An der Frontseite der Röhrchen befindet sich jeweils eine Viersektorenblende, die zur Messung und Justage des Ionenstrahls dient. Wie später gezeigt wird, wird durch die differentielle Pumpstufe der Restgasdruck im Rezipienten unabhängig vom Betriebsdruck in der Ionenquelle. Gleichzeitig wird durch die beiden Blenden die Strahlachse des Ionenstrahls festgelegt. Außerdem wird durch das differentielle Pumpen eine zu starke Neutralisierung des Ionenstrahls durch Umladungsstöße verhindert. Durch die Messung des Ionenstrahls auf der ersten Blende, die 200 mm von der Austrittsöffnung des Magneten entfernt ist, läßt sich zum einen die Massenseparation optimal einstellen und zum anderen das Profil des separierten Ionenstrahls vermessen sowie durch Variation der Extraktionsspannung optimieren. Es zeigt sich dabei, daß das Strahlprofil leicht elliptisch ist, mit einem Strahldurchmesser in x-Achsenrichtung von ca. 3.5 mm (ermittelt für 4 keV Ar^+-Ionen). Davon wird bei optimaler Justage der mittlere Anteil mit einem Durchmesser von 2.5 mm ausgeblendet, so daß der transmittierte Strahl als annähernd homogen betrachtet werden kann.

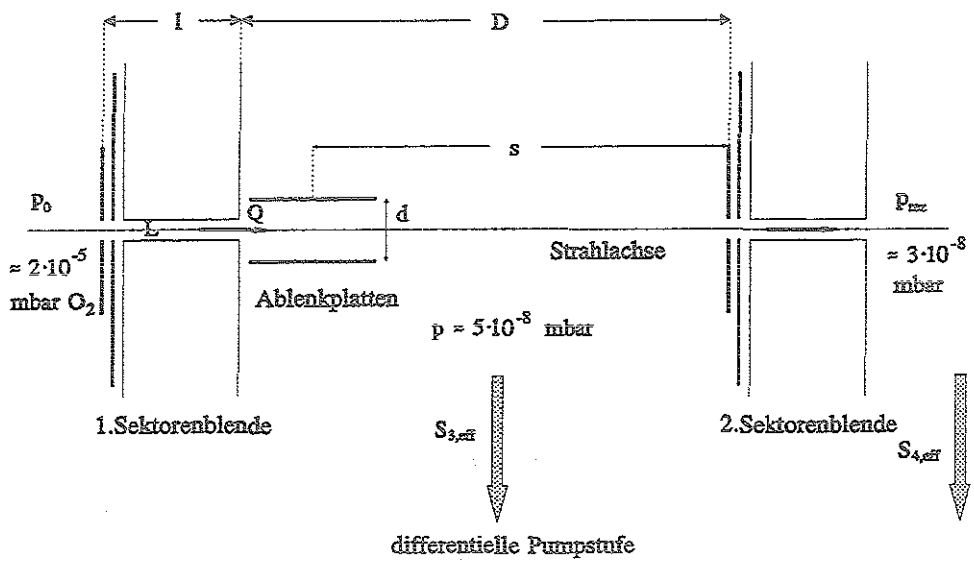


Abb.3-3 Schematischer Aufbau der differentiellen Pumpstufe zwischen Ionenquelle und Rezipienten.

Mit Hilfe der Massenseparation läßt sich die Zusammensetzung des Ionenstrahls ermitteln. Für den Betrieb mit $^{18}O_2$ bei 6 keV ergibt sich dabei typischerweise:

$$70\%\ ^{18}O_2^+\ ;\ 17\%\ ^{18}O^+\ ;\ 13\%\ C^{18}O_2^+.$$

Die x-y-Ablenkplatten nach der 1.Blende dienen zur Justage des Strahls durch die 2.Blende. Sie haben eine Abmessung von je 10 mm x 30 mm und einen Abstand von d = 14 mm. Die kontinuierlich regelbare Ablenkspannung beträgt ± 500 V für jedes Plattenpaar, so daß positive wie auch negative Ionen abgelenkt werden können. Bei einer Ionenenergie von 6 keV ergibt sich eine maximal mögliche Ablenkung von 10 mm auf der 2.Sektorenblende. Das Ein- und Ausschalten des Strahls bei der Bestrahlung der Probe erfolgt durch maximale Ablenkung des Ionenstrahls in der differenteillen Pumpstufe nach Durchlaufen der 1.Sektorenblende.

Die Effizienz der differentiellen Pumpstufe läßt sich durch den Leitwert für die Blenden und das effektive Saugvermögen der Pumpen bestimmen. Im Bereich der Molekularströmung gilt für den Leitwert L einer geraden Rohrleitung mit kreisförmigem Querschnitt [WUT86]:

$$L = 12.1\ d^3/l \quad . \tag{3-1}$$

Darin sind d der Durchmesser und l die Länge des Rohres in cm. Diese Beziehung gilt dabei für Luft bei 20°C. Für andere Gase der Masse m gilt:

$$L(m) = \sqrt{m_{Luft}/m}\ L \quad . \tag{3-2}$$

Der Gesamtleitwert der differentiellen Pumpstufe ergibt sich aus der Serienschaltung der beiden Blenden zu

$$L_{ges} = (\ 1/L_1 + 1/L_2\ )^{-1} \quad . \tag{3-3}$$

Wegen $L_1 = L_2 =: L$ ist dann $L_{ges} = L/2$. Für das in dieser Arbeit zumeist benutzte Arbeitsgas in der Ionenquelle ($^{18}O_2$) ergibt sich damit: L = 0.05 l/s.

Der Gasstrom Q aus der Ionenquelle mit dem Druck p_0 in die differentielle Pumpstufe mit dem Druck p ergibt sich zu

$$Q = (p_o - p)\ L \quad , \tag{3-4}$$

und führt dort zu einem Druckanstieg

$$\Delta p = Q/S_{eff} \quad , \tag{3-5}$$

mit S_{eff} als dem effektiven Saugvermögen der Pumpstufe. Für $p \ll p_0$ ist dann

$$\Delta p = p_o \frac{L}{S_{eff}} \quad . \tag{3-6}$$

Nach der in Abb.3-3 gezeigten Anordnung der differentiellen Pumpstufe ergibt sich daher der Druckanstieg Δp_{rez} im Rezipienten bei einem Arbeitsdruck p_0 in der Ionenquelle zu

$$\Delta p_{rez} = \frac{p_0 \, L^2}{S_{dp,eff} \, S_{rez,eff}} \quad . \tag{3-7}$$

Mit einem experimentell ermittelten Wert für $S_{rez,eff} \approx 90$ l/s sowie $S_{dp,eff} \approx 180$ l/s ergibt sich dann bei einem typischen Arbeitsdruck in der Ionenquelle von ca. $3 \cdot 10^{-5}$ mbar ein Druckanstieg im Rezipienten von etwa $5 \cdot 10^{-12}$ mbar; die differentielle Pumpstufe besitzt also einen Durchgriff von $\sim 10^{-7}$.

Zur experimentellen Bestimmung der Effizienz der differentiellen Pumpstufe wurde der Vakuumdurchgriff durch das Blendensystem mit und ohne Turbopumpe in der differentiellen Pumpstufe ermittelt. Dazu wurde in der Ionenquelle ein typischer Betriebsdruck des Arbeitsgases eingestellt und der Anstieg des Restgasdruckes im Rezipienten mit dem installierten Ionisationsmanometer gemessen. Ein Gasdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Quelle verursachte ohne differentielle Pumpstufe einen totalen Druckanstieg im Rezipienten von $6 \cdot 10^{-9}$ mbar bei einem Basisdruck von $4 \cdot 10^{-8}$ mbar, in guter Übereinstimmung mit dem nach Gl.(3-4) und Gl.(3-7) zu erwartenden Wert von $8.8 \cdot 10^{-9}$ mbar. Mit differentieller Pumpstufe läßt sich der erwartete Druckanstieg im Rezipienten nur noch mit dem Quadrupol-Massenspektrometer ermitteln (s.Kap.3.4.3). Dabei ergab sich ein Druckanstieg von $2 \cdot 10^{-11}$ mbar (also 0.05% des Basisdruckes im Rezipienten). Der Durchgriff des Arbeitsgases von der Ionenquelle in die Hauptvakuumkammer ist somit durch die differentielle Pumpstufe effizient unterdrückt und hat daher keinerlei Einfluß auf die massenspektrometrischen Messungen der Ionenstrahlexperimente.

3.3.2 Elektrostatische Einzellinse

Der durch das Blendensystem auf einen Durchmesser von 2.5 mm begrenzte Ionenstrahl wird auf dem Wegstück nach der 2.Blende der differentiellen Pumpstufe bis auf die Probe im Rezipienten (540 mm) durch seine natürliche Divergenz aufgeweitet. Es zeigte sich durch Strahlprofilmessungen auf der Probe, daß der Ionenstrahl am Probenort einen Strahldurchmesser von 5.6 mm besitzt (für 6 keV O_2^+), und somit fast doppelt so breit ist wie die 3 mm breiten Proben. Damit Ionenstrahlexperimente an der Probe unter genau definierten Bedingungen bezüglich bestrahlter Probenfläche und Ionenstrom durchgeführt werden können, muß der Strahlquerschnitt des Ionenstrahls auf der Probe kleiner sein als deren Breite. Um auch Randeffekte bei der Bestrahlung zu vermeiden, sollte der Strahlfleck auf der Probe daher kleiner als 3 mm sein. Dabei ist es wünschenswert, den Strahldurchmesser und damit die Strahlintensität auf der Probe variieren zu können. Die beste Möglichkeit dazu bietet die Fokussierung des Strahls mit Hilfe einer elektrostatischen Einzellinse [WIL73].

Zur Konstruktion einer optimalen Linsenanordnung für die gegebenen geometrisch optischen Bedingungen wurde ein Computersimulationsprogramm (ION) benutzt [ROS92]. Dieses Programm ermöglicht die Berechnung von Ionentrajektorien einer rotationssymmetrischen Optik und der zugehörigen Potentialverteilung. Ein Spezialfall der elektrostatischen Einzellinse nach Ardenne [ARD 56], wie ihn Abb.3-4 zeigt, erwies sich für die hier vorgegebenen Parameter (Brennweite: $d_w = 180$ mm; Strahldivergenz: $\Theta/2 = 0.2°$; Ionenenergie: 2-10 keV) als optimal. Die Anordnung besteht aus drei ebenen Elektroden, von denen die beiden äußeren (Eintritts- bzw. Austrittsblende) auf gleichem Potential U_B ($\triangleq$ Gehäusepotential) liegen. Die Aperturweite der Außenelektroden ($d_b = 7$ mm) entspricht deren Abstand von der Mittelelektrode. Diese ist in ihrem Aperturbereich ($d_g = 10$ mm) als Gitter ausgelegt, wodurch sich die Abbildungseigenschaften der Linse verbessern, da das Gitter eine Äquipotentialfläche mit dem Potential U_L darstellt. Verwendet wird hier ein Kreuzgitter aus Nickel mit einer Stegbreite von 10 μm, einem Stegabstand von 100 μm und einem geometrischen Transmissionsfaktor von T = 80%. Die Brennweite der Linse wird bei fester Ionenenergie nur durch

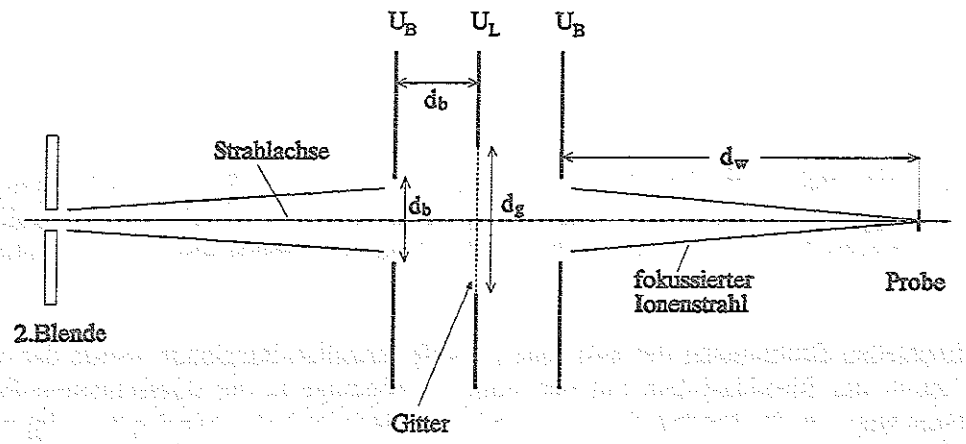


Abb.3-4 Aufbau der eletrostatischen Linse zur Fokussierung des Ionenstrahls.

das Verhältnis U_L/U_B bestimmt und wirkt für $U_L/U_B > 1$ als Sammellinse. Da die sphärische Aberration für kurze Brennweiten, also für $U_L \gg U_B$, am geringsten ist [WIL73], wurde die Linse so nahe wie möglich vor der Probe (ca. 180 mm) in das Strahlführungssystem eingebaut (s.Abb.3-1). Die benötigte Gitterspannung wird von einem stabilisierten Gleichspannungs-Netzteil bereitgestellt, das im Bereich 0 ± 3100 V regelbar ist, um die vorgegebene Brennweite von $d_w = 180$ mm auch bei unterschiedlichen Strahlenergien einzuhalten. Bei optimaler Fokussierung ergibt sich dann ein minimaler Strahldurchmesser auf der Probe von 0.4 ± 0.1 mm bei einer Gitterspannung von ungefähr 130 V pro 1 keV Ionenenergie.

3.3.3 Strahlablenkung

Zur homogenen Bestrahlung einer bestimmten Fläche der Probe wurde der Strahl nach der Fokussierung mittels Ablenkplatten elektrostatisch in x- und y-Richtung über den gewünschten Bereich der Probe gerastert. Abb.3-5 zeigt die hier eingesetzte Strahlrastereinheit, die hinter die fokussierende Einzellinse im Rezipienten eingebaut ist. Sie besteht aus zwei Plattenpaaren für die x- und y-Richtung mit einer Länge von $l_y = 21$ mm (y-Platten) bzw. $l_x = 33.5$ mm (x-Platten) und einem Abstand von jeweils $d = 9.5$ mm. Zwischen den x- und y-Elektroden, die 3.5 mm voneinander getrennt sind, befindet sich eine Blende mit einem Durchmesser von 9 mm. Die Ablenkung des Ionenstrahls auf der Probe durch das Plattensystem ergibt sich für kleine Ablenkwinkel α zu:

$$D_{x,y} = L_{x,y} \tan \alpha \approx L_{x,y} \, (l_{x,y} / d) \, (U_{x,y} / U) \quad . \tag{3-8}$$

Dabei sind $L_{x,y}$ der Abstand des x- bzw. y-Plattensystems von der Probe, $U_{x,y}$ die jeweilige Ablenkspannung und U die Beschleunigungsspannung des Ionenstrahls.

Die verwendeten Ablenkspannungen sind sägezahnförmig, wobei sie zur Vermeidung einer inhomogenen Bestrahlung z.B. durch Lissajousfiguren einen möglichst großen Frequenzunterschied besitzen ($\nu_x = 300$ Hz, $\nu_y = 1$ Hz). Für einen 6 keV Ionenstrahl wurden die Ablenkspannungen typischerweise zu $U_x = 15.0$ V bzw. $U_y = 19.0$ V gewählt. Mit $L_x = 100$ mm und $L_y = 130$ mm erhält man damit nach Gl.(3-8) eine Ablenkung auf der Probe von $D_{x,y} \approx 0.9$ mm, woraus sich bei Berücksichtigung des Strahldurchmessers eine bestrahlte Fläche von $A \approx 2$ mm^2 ergibt.

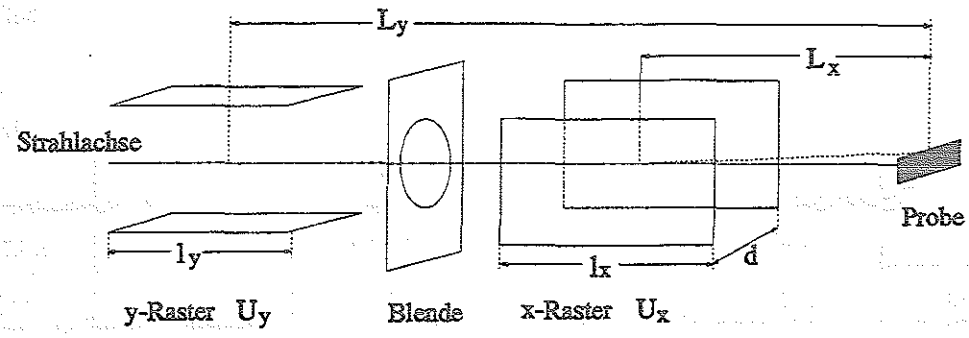


Abb.3-5 Schematischer Aufbau der Strahlrastereinheit.

3.3.4 Ionenstrom- und Strahlprofilmessung

Zur genauen Bestimmung der Implantations- und Reaktionsraten während der Ionenbestrahlung ist es unabdingbar, eine hinreichend genaue Angabe über die Strahlstromdichte und die implantierte Fluenz machen zu können. Das setzt die Kenntnis des Ionenstroms auf der Probe und die Vermessung der bestrahlten Probenfläche voraus.

Zur Ermittlung des Strahlstroms wird der auf die Probe treffende Ionenstrom über einen Spannungsabfall an einem 100 kΩ Widerstand gemessen. Bei der Messung von Ionenströmen stellen die Sekundärelektronen, die beim Beschuß der Probe mit hochenergetischen Ionen erzeugt werden, ein Problem dar, da sich ihr Stromanteil aufgrund ihrer negativen Ladung zum positiven Ionenstrom addiert und dadurch einen zu hohen Strom vortäuscht. Zur Unterdrückung der Sekundärelektronen wird daher häufig ein Faraday-Auffänger benutzt [RYS78, KIE68], der die von der Probe emittierten Sekundärelektronen wieder einfängt.

Aus meßtechnischen Gründen, die u.a. auf die Anordnung des Massenspektrometers und die Auslegung des Probenhalters zurückzuführen sind (s.Kap.3.4), war hier die Verwendung eines Faraday-Auffängers nicht möglich. Zur Bestimmung des Sekundärelektronenanteils wurde vor und nach den Messungen die Probe mit +30 V gegen den Halter (und damit gegen das Gefäßpotential) vorgespannt. Dadurch werden die emittierten Sekundärelektronen (SE) auf die Probe zurückgezogen und der reine Ionenstrom gemessen. Dies ist während der Bestrahlung nicht möglich, da bei eingeschaltetem Massenspektrometer die Elektronen aus der Ionenquelle des Quadrupols auf die Probe gezogen würden. Aus dem Verhältnis der gemessenen Ionenströme mit und ohne Probenvorspannung wurde ein SE-Koeffizient ermittelt, mit dem die bestrahlte Fluenz aus der integrierten Strommessung bestimmt werden konnte. Für alle hier untersuchten Materialien wurde unter den entsprechenden Bestrahlungsbedingungen jeweils ein eigener SE-Koeffizient ermittelt. Dieser erwies sich bei gleichem Probenmaterial und Strahlbedingungen als hinreichend konstant (±2%). Die Anteile der SE am gemessenen Probenstrom lagen dabei für 6 keV O_2^+ im Bereich zwischen 20% und 40%. Eine Aufführung der so erhaltenen SE-Koeffizienten ist in Tab.3-1 gegeben. Anzumerken ist, daß bei den relativ dünnen, amorphen Filmen aus TEXTOR-Beschichtungen, die auf reinem Graphit abgeschieden wurden, der SE-Koeffizient nur solange konstant und damit charakteristisch für diese Schicht blieb, wie noch eine ausreichend dicke Schicht vorhanden war, während sich mit zunehmender Abtragung der Beschichtung durch Erosionsprozesse der Anteil an SE dem Wert des Trägermaterials (Graphit) anglich.

	EK98	HPG99	a-^{13}C:H	a-Si:H	SiC30
1 keV O^+	0.18	-	0.15	_	-
3 keV O^+	0.28	0.27	0.25	0.35	0.40
5 keV O^+	0.38	-	0.34	-	-
	3% B	20% B	USB15	B_4C	a-C/B:H
3 keV O^+	0.24	0.26	0.34	0.36	0.28

Tab.3-1 Sekundärelektronen-Koeffizienten der verwendeten Materialien bei Ionenbeschuß mit 1, 3 und 5 keV O^+, ermittelt durch Anlegen einer +30 V Bias-Spannung an die Probe. Der Sekundärelektronen-Koeffizient ergibt sich dann zu: $1 - (I_{ion}/I_{ion+se})$.

Zur Bestimmung der bestrahlten Probenfläche wurde nach der Implantation die bestrahlte Fläche mit dem zur Justage der optischen Achse benutzten Fluchtfernrohr vermessen. Dies erfolgte entweder direkt im Rezipienten oder nach Ausbau der Probe außerhalb der Kammer. Die letztere Methode ist dabei aufgrund besserer Beleuchtungsverhältnisse und eines höheren Auflösungsvermögens genauer und erlaubt die Bestimmung der x- bzw. y-Ablenkung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0.05 mm. Dies war jedoch nur möglich, wenn die bestrahlte Fläche aufgrund der Oberflächenveränderung durch die Bestrahlung einen optischen Kontrast gegenüber der unbestrahlten Umgebung aufwies. Dieser Kontrast war am stärksten bei den Proben aus TEXTOR-Beschichtungen, da die abgeschiedenen Filme in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und Schichtdicke unterschiedliche Interferenzfarben aufweisen [WIE90], so daß sich die abgetragene Fläche scharf von der Umgebung abhob. Auf solchen Proben konnte auch der Randbereich der Bestrahlung deutlich vom Zentrum der bestrahlten Fläche unterschieden werden. Unter den oben erwähnten Strahlbedingungen (E_{ion} = 6 keV, U_x = 15 V, U_y = 19 V) wurde die Fläche zu 1.0 mm $\times$ 1.0 mm im Zentrum der Bestrahlung und zu 1.4 mm $\times$ 1.4 mm mit Randbereich bestimmt. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit der nach Gl.(3-8) berechneten Fläche für den inneren Bereich. Da der Randbereich jedoch annähernd die gleiche Fläche einnimmt, darf er bei der Bestimmung der bestrahlten Fläche nicht vernachlässigt werden.

In den meisten Experimenten lag die bestrahlte Probenfläche im Bereich von etwa 2 mm^2. Bei einem mittleren Ionenstrom von 0.5 μA ergibt sich damit eine typische Stromdichte auf der Probe von 0.025 mA/cm^2. Bei der Verwendung von Sauerstoff besteht der separierte Ionenstrahl ausschließlich aus O_2^+ Molekülionen. Beim Beschuß von Oberflächen mit energetischen Molekülionen zerplatzen diese beim Auftreffen auf die Probe und können daher für die Implantation als atomare Teilchen betrachtet werden. In diesem Fall tragen dann zwei implantierte Sauerstoffatome nur eine Elementarladung zum Ionenstrom auf die Probe bei, wobei sich die Energie des Moleküllions auf die beiden Atome gleichmäßig verteilt, d.h.: einem 6 keV O_2^+ Molekül des Ionenstrahls entsprechen zwei implantierte 3 keV O Atome mit einer positiven Elementarladung. Ein Ionenstrom von 1 μA entspricht daher einer Bestrahlung mit $1.25 \cdot 10^{13}$ O^+-Ionen/s. Im weiteren werden die Strahlenergien und Teilchenflußdichten in [O^+/cm^{2}s] angegeben, d.h.: ein 6 keV O_2^+-Ionenstrahl von 0.5 μA auf einer Fläche von 2 mm^2 ergibt eine 3 keV O^+-Teilchenflußdichte von $3 \cdot 10^{14}$ O^+/cm^{2}s.

3.4 Die Meßanordnung

Im folgenden wird ein Überblick über den Aufbau der Meßanordnung im Rezipienten gegeben und die angewandten Meßmethoden werden kurz beschrieben.

3.4.1 Probenmanipulator mit Schleusensystem

Der massenseparierte Ionenstrahl trifft senkrecht auf die zu untersuchenden Proben im Rezipienten. Die Proben haben eine Breite von 3 mm bzw. 5 mm, eine Länge von 35 mm sowie eine Dicke von 0.3 mm und sind auf einem drehbaren Probenhalter befestigt. Der auswechselbare Kopf des Halters ermöglicht die Befestigung von bis zu 10 Proben auf seinem Umfang, was einen Wechsel auf eine andere bestrahlte Probe bzw. einen Vergleich von verschiedenartigen Proben unter konstanten Strahlbedingungen ermöglicht. Die einzelnen Proben sind dabei untereinander und gegen den Probenhalter, der auf Gefäßpotential liegt, elektrisch isoliert und besitzen jeweils getrennte Stromzuführungen, die zur Heizung der Proben und zur Messung des Ionenstroms auf der Probe dienen. Auf einer Position ist zu Justagezwecken eine Aluminiumprobe befestigt, die mit einer fluoreszierenden Schicht belegt ist. Auf dieser kann der auftreffende Ionenstrahl sichtbar gemacht werden, wenn seine Energie größer als 2 keV ist und die Strahlintensität 0.2 $\mu A/mm^2$ übersteigt. Die Justage der Probe auf die optische Achse des Strahlführungssystems geschieht mit Hilfe eines Fluchtfernrohrs, wie in Abb.3-1 gezeigt. Die Probe läßt sich mit dem Halter über ihre ganze Länge mit einer Genauigkeit von $\leq$ 0.3 mm in x-Richtung verschieben, so daß mehrere Positionen einer Probe nacheinander bestrahlt bzw. vorbestrahlte Stellen wieder genau eingestellt werden können.

Der Probenhalter ist im Ganzen auf einem Manipulatortisch befestigt und kann damit zum Austausch der Proben über das Schleusensystem aus dem Rezipienten gefahren werden (s.Abb.3-1). Die Probenwechselkammer ist vom Rezipienten durch einen Handschieber getrennt, was einen Austausch der Proben ohne Belüftung der Meßkammer erlaubt. Die Probenschleuse wird dabei separat mit einer Vorpumpe evakuiert.

3.4.2 Probenheizung und Temperaturmessung

Jede Probe verfügt über eine isolierte Zuleitung aus Kupferlitze und kann so durch direkten Stromdurchgang auf Temperaturen bis zu 2100 K aufgeheizt werden. Da der Probenhalter nicht wassergekühlt ist, kommt es bei längerer Heizung der Proben auf höhere Temperaturen zu einer Erwärmung von Teilen des Probenhalters, wodurch aufgrund thermischer Desorption der Restgasuntergrund ansteigt. Das ist beim Ausheizen der Proben zur Präparation (Oberflächenreinigung) vor der Messung unerheblich, kann jedoch während der Messung zu einer Verfälschung des gemessenen Signals führen. Es hat sich gezeigt, daß Probentemperaturen bis ca. 1000 K während der Bestrahlung von einigen Minuten keine merkliche Erhöhung des Untergrundes verursachen, wenn die Proben vorher bei höherer Temperatur ausgeheizt wurden.

Für die thermischen Desorptionsmessungen (TDS) wird die Heizspannung an den Proben durch einen Rampengenerator linear erhöht. Daraus ergibt sich ein nahezu linearer Temperaturanstieg der Proben im Bereich zwischen 700 K und 1600 K. Bei den zumeist benutzten Aufheizraten zwischen 10 K/s und 12.5 K/s zeigte sich ein Anstieg des Untergrundpartialdruckes im Restgas erst etwa oberhalb 1600 K - 1800 K. Da die Proben bei den TDS-Messungen teilweise bis 2100 K hochgeheizt wurden, ist nach solchen Desorptionsrampen der Untergrund durch die Messung einer daran anschließenden zweiten T-Rampe jeweils vom gemessenen Signal abgezogen worden.

Die Messung der Probentemperatur erfolgt durch ein Quarzfenster mit einem Infrarot-Spektralpyrometer (Maurer TMR95-d) mit einem Meßbereich von 450 K - 2100 K im Spektralbereich von 1.0 μm - 2.6 μm. Das Pyrometer ist so angeordnet, daß es unter 45° auf die zu vermessende Probe ausgerichtet ist, wobei der Sehstrahl der Meßoptik immer auf die jeweils bestrahlte Stelle fokussiert ist (s.Abb.3-1). Das ist wichtig, um die lokale Temperatur der Probe dort zu ermitteln, wo die Desorptionsprozesse stattfinden.

Zur Kalibrierung des IR-Pyrometers wurde die so bestimmte Probentemperatur gleichzeitig mit der Messung eines optischen Glühfadenpyrometers im Bereich von 1000 K - 1800 K verglichen. Dies wurde an verschiedenen Probenstellen (Rand, Mitte) sowie mit verschiedenen Proben durchgeführt. Damit konnte eine Übereinstimmung von $\pm$ 20 K in dem genannten Temperaturbereich erreicht werden. Die mit dem IR-Pyrometer gemessene Probentemperatur wird als analoges 0 - 10 V Signal in den Datenprozessor des Massenspektrometers eingegeben und kann so direkt während jeder Messung miterfaßt werden.

3.4.3 Restgas-Massenspektrometer

3.4.3.1 Aufbau des QMS

Zum Nachweis der Reaktionsprodukte im Restgas während der Bestrahlung der Proben und bei der thermischen Desorption dient ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma Balzers (Typ 311) [BALZERS]. Das Massenspektrometer ist mit einer "Cross-Beam"-Ionenquelle ausgestattet. Der Ionennachweis erfolgt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), der um 90° aus der Achse des Massenfilters versetzt ist. Die vom Elektrometerverstärker gelieferten Meßsignale werden von einem programmierbaren Datenprozessor verarbeitet. Mit der vom Hersteller bereitgestellten Software für die Datenerfassung (Quadstar 4.20; Balzers) ist eine komplette PC-Steuerung des Massenspektrometers möglich, die neben der massenspektrometrischen Erfassung der Reaktionsprodukte auch die gleichzeitige on-line Messung verschiedener Meßparameter, wie Probentemperatur, Gesamtdruck, Druck des Kalibrierungssystems etc. ermöglicht.

Das Massenspektrometer ist im Rezipienten so angeordnet, daß der Formationsraum des QMS um 45° zum einfallenden Ionenstrahl versetzt ist (s.Abb.3-1). Diese Anordnung erlaubt prinzipiell auch den Nachweis direkt von der Probe emittierter Neutralteilchen bzw. Sekundärionen (SIMS). Der direkte Teilchenstrahl von der Probe ins QMS kann durch eine Blende unterbrochen werden, um zwischen Meßsignalen aus dem Restgas und durch den direkten Strahl unterscheiden zu können.

3.4.3.2 Meßmethode und Kalibrierung des QMS

Zur quantitativen Bestimmung der Wechselwirkungsprozesse bei der Bestrahlung von Kohlenstoffmaterialien mit energetischen Ionen wurde in den Experimenten an dieser Apparatur der Partialdruckverlauf der gebildeten Reaktionsprodukte mittels Restgasanalyse (RGA) verfolgt. Mit dieser Technik sind allerdings nur flüchtige Reaktionsprodukte, die nicht an der Innenwand des Reaktionsgefäßes haften bleiben, nachweisbar. Durch Stöße mit der Wand sind die im Massenspektrometer nachgewiesenen Teilchen thermalisiert, d.h. sie besitzen eine thermische Maxwell-Energieverteilung, die der Temperatur der Gefäßwand (Raumtemperatur) entspricht. In diesem Fall sind die Änderungen des im Massenspektrometer gemessenen Ionenstroms einer Teilchensorte (ΔI_i) direkt proportional zum Anstieg des jeweiligen Partialdruckes im Rezipienten (Δp_i), der wiederum proportional zum Teilchenfluß ϕ_i von der Probe ist.

Zur absoluten Kalibrierung der gemessenen Signale wurde ein Gaseinlaßsystem aufgebaut und direkt an die UHV-Meßkammer angeschlossen. Den prinzipiellen Aufbau für die Kalibriermessungen zeigt die Abb.3-6. In ein zuvor ermitteltes Eichvolumen (V_e = 0.287 l) wird das gewünschte Gas der Teilchensorte i (i = CO, CO_2, Ne) über ein Feindosierventil bis zu einem Druck p_e eingelassen, der mit einem kapazitiven Druckaufnehmer (Typ: Baratron 220B von Balzers) im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar - 1 mbar gemessen wird. Dieser liefert ein zum Absolutdruck lineares Ausgangssignal von 0 - 10 V, das mit Hilfe des QMS-Steuergerätes direkt als Meßsignal für den Druck im Eichvolumen benutzt wird.

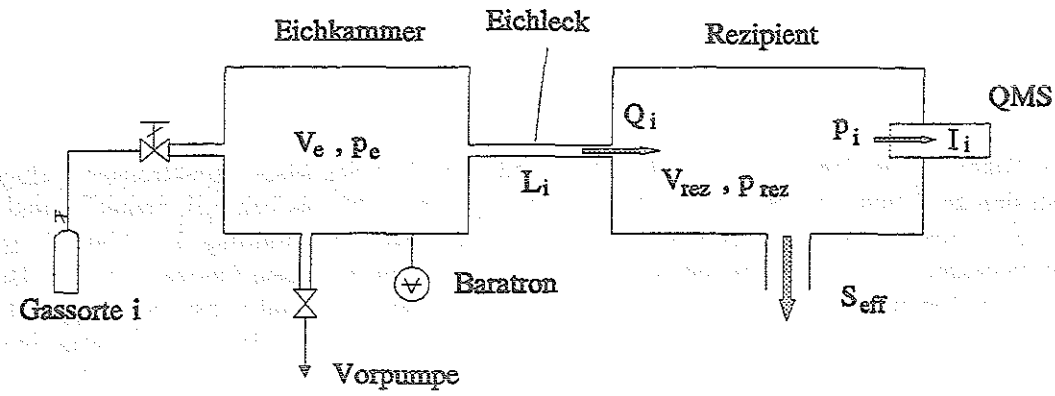


Abb.3-6 Schematischer Aufbau des Gaseinlaßsystems zur Kalibrierung des Massenspektrometers.

Aus dem Eichvolumen strömt durch ein definiertes Leck mit dem Leitwert L_i ein konstanter Gasstrom:

$$Q_i = L_i\,(p_e - p_{rez}) \tag{3-9}$$

in den Rezipienten und führt dort wegen $p_{rez} \ll p_e$ zu einem Partialdruckanstieg

$$\Delta p_i = Q_i\,/S_{eff} = (p_e\,L_i)/S_{eff} \quad . \tag{3-10}$$

Der dadurch im Massenspektrometer verursachte Anstieg des gemessenen Ionenstromsignals ΔI_i ist proportional zu Δp_i und damit auch proportional zu p_e, so daß:

$$p_e\,/\Delta I_i \sim S_{eff}\,/L_i =: E_i \quad . \tag{3-11}$$

Bei der Kalibrierung des Massenspektrometers soll aus dem gemessenen Ionenstromsignal der Teilchensorte i der dazu proportionale Teilchenfluß ϕ_i ermittelt werden. Daher ist:

$$\phi_i = dN_i\,/dt =: \epsilon_i\,\Delta I_i \quad , \tag{3-12}$$

wobei ϵ_i den Eichfaktor des QMS für die Teilchensorte i darstellt. Um den Gasstrom Q aus dem Eichvolumen in einen Teilchenfluß umzurechnen, kann man die Zustandsgleichung für ideale Gase:

$$p\,V = N\,k_B T \quad , \tag{3-13}$$

und die Beziehung:

$$Q = V\,dp/dt \tag{3-14}$$

anwenden. Unter Berücksichtigung von Gl.(3-9) erhält man daraus:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{Q_i}{k_B T} = \frac{p_e\,L_i}{k_B T} = \epsilon_i\,\Delta I_i \quad . \tag{3-15}$$

Wegen Gl.(3-11) ergibt sich dann der Eichfaktor für die Teilchensorte i zu:

$$\epsilon_i = E_i\,L_i\,\alpha(T) \quad . \tag{3-16}$$

Dabei ist $\alpha(T) = 1/k_B T$ der Umrechnungsfaktor zwischen dem Gasstrom Q [mbar·l/s] und dem Teilchenfluß ϕ [#/s]. Bei Raumtemperatur (T = 298 K) gilt:

$$1 \text{ mbar·l/s} \triangleq 2.43 \cdot 10^{19} \text{ \#/s} .$$

Der Faktor E_i, in den im wesentlichen die Empfindlichkeit des Massenspektrometers eingeht, wird über den gesamten gemessenen Druckbereich von p_e als Verhältnis von p_e/I_i gemessen und ist für $p_e < 10^{-1}$ mbar weitgehend konstant. Als Eichleck wird eine Bohrung in "Vespel" mit einem Durchmesser von 0.2 mm und einer Länge von 2 mm benutzt, dessen Leitwert aus dem Druckabfall im Eichvolumen über den gesamten Meßbereich von 1 mbar - 10^{-3} mbar experimentell zu $L_{CO} = 5.0 \pm 0.1 \cdot 10^{-4}$ l/s bzw. $L_{CO2} = 4.0 \pm 0.1 \cdot 10^{-4}$ l/s bestimmt wurde (in guter Übereinstimmung mit berechneten Werten nach Gl.(3-1) und Gl.(3-2): $L_{CO} = 4.92 \cdot 10^{-4}$ l/s bzw. $L_{CO2} = 3.93 \cdot 10^{-4}$ l/s).

Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers wurde für die beiden wesentlichen Reaktionsprodukte in der Restgasanalyse (CO und CO_2) nach jeder Meßserie ermittelt. Sie betrug typischerweise: $\epsilon_{CO} = 1.8 \pm 0.2 \cdot 10^{22}$ #/As bzw. $\epsilon_{CO2} = 2.0 \pm 0.2 \cdot 10^{22}$ #/As. Da für CO auf der Masse M28 ein großer Untergrunddruck im Restgas durch N_2 und $C^{16}O$ herrscht, verbesserte sich das Signal-Rausch Verhältnis für CO um einige 10^2 bei der Verwendung des Sauerstoffisotops ^{18}O für den Ionenstrahl. Neben der verbesserten Nachweisempfindlichkeit ist dadurch zusätzlich eine klare Unterscheidung zwischen den Reaktionsprodukten gewährleistet, welche durch den Ionenbeschuß gebildet werden und solchen, die durch die Wechselwirkung mit dem im Restgas befindlichen Sauerstoff (^{16}O) entstehen, der auch während den Messungen an der Probenoberfläche in Form von H_2O, CO oder O_2 adsorbiert werden kann. Die Empfindlichkeiten des QMS aus den Kalibrierungen mit $C^{16}O$ und $C^{16}O_2$ wurden dabei für die Bestimmung der Teilchenflüsse der Reaktionsprodukte ($C^{18}O$, M30; sowie $C^{18}O_2$, M48) übernommen. Die Abweichungen in der Empfindlichkeit für $C^{16}O$ und $C^{18}O$ aufgrund der Teilchenmasse lagen innerhalb der Genauigkeit der Kalibrierung von etwa 10%. Das gleiche gilt auch für Messungen mit ^{13}C beschichteten Kohlenstoffproben ($^{13}C^{18}O$ auf M31; und $^{13}C^{18}O_2$ auf M49).

3.4.4 Probenmaterial

Als reine Kohlenstoffmaterialien wurden pyrolytischer Graphit (HPG99, Union Carbide), feinkörniger isotroper Graphit (EK98, Ringsdorff), sowie amorphe, wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:H) verwendet. Die hier benutzten a-C:H - Filme mit Schichtdicken von 5 - 60 nm, die in einem plasmachemischen Verfahren auf EK98- bzw. HPG99-Proben aufgetragen wurden, bestehen aus dem Kohlenstoffisotop ^{13}C und entsprechen den "Karbonisierungs"-Schichten [WIN87], wie sie in TEXTOR und anderen Fusionsanlagen als Beschichtung von Limiter und Wandkomponenten eingesetzt wurden.

Als bordotierte Materialien wurden Graphite mit unterschiedlichem Borgehalt, 3% B in C (S2508, Carbon Lorraine), 15% B in C (USB15, NII Grafit) und 20% B in C (GB120, Toyo Tanso), sowie borhaltige Schichten von plasmagespritztem B_4C (Univ. Aachen) und TEXTOR-Borierungen [WIN89] untersucht. Die B_4C-Schichten sind auf reinem Graphit aufgebracht und haben eine Dicke von 100 - 200 μm. Die Borierungsschichten aus TEXTOR sind dünne a-C/B:H - Filme auf HPG99 mit unterschiedlichem B/C-Verhältnis und Schichtdicke, je nach Konditionierungsbedingungen [SEG90]. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Bor im Graphit ist der Hauptanteil des Bors in Form von B_4C-Körnern in der Graphitmatrix enthalten. Diese B_4C-Körner besitzen für die verschiedenen B/C-Materialien eine unterschiedliche Größe und Verteilung (s.Tab.3-2).

Untersuchungen an Graphiten mit Silizium-Anteilen wurden an Proben mit etwa 30% Si in C (SiC30, Schunk), sowie an "silizierten" TEXTOR-Beschichtungen durchgeführt. Die dünnen a-Si:H - Schichten wurden während der ersten "Silizierung" von TEXTOR [WIN93] auf Proben aus EK98

aufgebracht und sind fast reine, amorphe Siliziumschichten mit nur geringem Kohlenstoffanteil.

Ein Überblick über einige Eigenschaften der hier benutzten Materialien wird in Tab.3-2 gegeben.

3.4.5 Probenpräparation

Um bei den Untersuchungen saubere Oberflächenbedingungen zu gewährleisten, wurden die Proben nach dem Einbau in die Reaktionskammer durch thermisches Ausheizen gereinigt. Dabei darf die Temperatur bei den dotierten Materialien nicht zu hoch gewählt werden, um Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Proben zu vermeiden. Reine Kohlenstoffproben wurden für einige Minuten bis über 1800 K ausgeheizt, borhaltige Materialien, besonders die dünnen a-C/B:H - Schichten nur kurz bis etwa 1600 K. Bei den a-Si:H - Schichten wurde die Temperatur unter 900 K gehalten, da sonst bei höheren Temperaturen durch Diffusion von Kohlenstoff aus dem Graphit-Substrat in die Schicht SiC-Bildung einsetzt.

Da über längere Zeiten Wasserdampf aus dem Restgas an der Probenoberfläche adsorbiert, wurden die zu untersuchenden Proben vor jeder Meßserie neu ausgeheizt. Die Desorption wurde mit dem Massenspektrometer verfolgt, um eine eventuell auftretende Sublimation von Dotierungsmaterial zu vermeiden.

Material (Hersteller)	Typ	Dichte [g/cm^3]	Thermische Leitfähigkeit [W/m·K]	Schmelzpunkt [°C]	Schicht-dicke bzw. Korngröße	Literatur
HPG99 Union Carbide	pyrolytischer Graphit	2.2				
EK98 Ringsdorff	isotroper Fein-korngraphit	1.86	80			
a-^{13}C:H KFA,IPP	wie TEXTOR - Karbonisierung	1.4-1.6			≈ 5 nm, 60 nm	[ESS92]
S2508 Carbon Lorraine	3.5 at% B in C (1% gelöst)	2.05	100	2375 (B_4C+C)		
GB120 Toyo Tanso	20 at% B in C	1.78	40	2375 (B_4C+C)	∅ B_4C: ≈ 3 µm	[WAL94]
USB15 NII Grafit	15 at% B in C (3% gelöst)	2.0		2375 (B_4C+C)	∅ B_4C: ≈ 10 nm	[CHE92]
B_4C auf C Univ. Aachen	plasmagespritzte B_4C-Schicht		2-4	2450	≈ 100 µm	
a-C/B:H KFA,IPP	aus TEXTOR - Borierung	1.2-1.3			40 nm	[SEG90] [ESS92]
a-Si:H KFA,IPP	aus TEXTOR - Silizierung	1.3-1.7			100 nm	[SEG94]
SiC30 Schunk	37 at% Si in C (3% gelöst)	2.65	125	2540 (SiC+C)		

Tab.3-2 Einige Eigenschaften der untersuchten Materialien.

4. Ionenstrahlapparatur für den direkten Nachweis der Produkte

Zum direkten Nachweis der von der Probe emittierten Teilchen ohne Wandkontakt mittels einer sogenannten "line-of-sight"-Anordnung des Massenspektrometers wurden Experimente an einer bereits bestehenden Ionenstrahlapparatur zum Nachweis der verschiedenen Boroxide bei der Reaktion von energetischem Sauerstoff mit bordotierten Graphitproben und für die Bestimmung der Energieverteilung der Reaktionsprodukte mittels Flugzeitmessung durchgeführt. Diese Apparatur und das angewandte Meßverfahren werden hier kurz beschrieben.

4.1 Aufbau der Apparatur

Der experimentelle Aufbau der Ionenstrahlapparatur ist schematisch in Abb.4-1 dargestellt. Die Graphitproben, die auf einem wassergekühlten Halter befestigt sind, werden mit einem massenseparierten 3 keV O_2^+-Ionenstrahl unter senkrechtem Einfall bestrahlt. Dabei beträgt die auf einer Probenfläche von ca. 2 mm^2 erreichbare Ionenflußdichte etwa $5 \cdot 10^{14}$ O^+/cm^2s. Die Proben mit einer Abmessung von 25 x 3 x 0.3 mm^3 können durch direkten Stromdurchgang bis über 2300 K geheizt werden. Die Temperatur der Proben wird mit zwei verschiedenen IR-Pyrometern (Maurer TMR95-d bzw. CHINO Quotientenpyr. IR-QA) für den Temperaturbereich bis 1600 K bzw. bis 3400 K gemessen. Die während der Bestrahlung von der Probe reemittierten, bzw. bei TDS-Messungen desorbierten Teilchen werden direkt, d.h. ohne Wandkontakt, in einem zweistufig differentiell gepumpten "line-of-sight"-Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma Extranuclear unter 45° zum einfallenden Ionenstrahl nachgewiesen. Durch einen Chopper zwischen Probe und QMS wird der Teilchenfluß von der Probe mit einer Frequenz von 1 Hz unterbrochen, so daß einmal das Signal mit Untergrund und einmal nur der Untergrund gemessen wird. Das im QMS gemessene Signal S ist proportional zur Teilchendichte n im Ionisationsvolumen, so daß zur Bestimmung des emittierten Teilchenflusses ϕ die mittlere Teilchengeschwindigkeit α berücksichtigt werden muß gemäß:

$$S \sim n = \frac{\phi}{\alpha} \quad . \tag{4-1}$$

Für den Fall einer thermischen Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung ist die mittlere Geschwindigkeit α gegeben durch

$$\alpha = \sqrt{8\, k_B\, T / \pi\, M_i} \quad . \tag{4-2}$$

Darin sind k_B die Boltzmannkonstante, T die Probentemperatur und M_i die Teilchenmasse der Ionensorte i.

4.2 Kalibrierung des Massenspektrometers

Das QMS-Signal wird hier in einer Einzelionenzähltechnik verwendet, bei der die gemessene Zählrate Z_i für eine Ionensorte i sich zu

$$Z_i \sim \theta_i\, \sigma_i\, n_i\, l \tag{4-3}$$

ergibt. Darin sind θ_i die Transmission des Ions im Quadrupol, σ_i der Ionisationsquerschnitt, n_i die Teilchendichte im Ionisationsvolumen und l die Länge der Ionisationsstrecke. Unter der Annahme einer thermischen Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung der Reaktionsprodukte und einer cos φ-Winkelverteilung erhält man den emittierten Teilchenfluß ϕ_i bei der Probentemperatur T zu

$$\phi_i(T) = \epsilon_i(T)\, Z_i \;; \qquad \epsilon_i(T) = \frac{A \sqrt{8\, k_B\, T}}{\theta_i\, \sigma_i \sqrt{\pi\, M_i}} \quad . \tag{4-4}$$

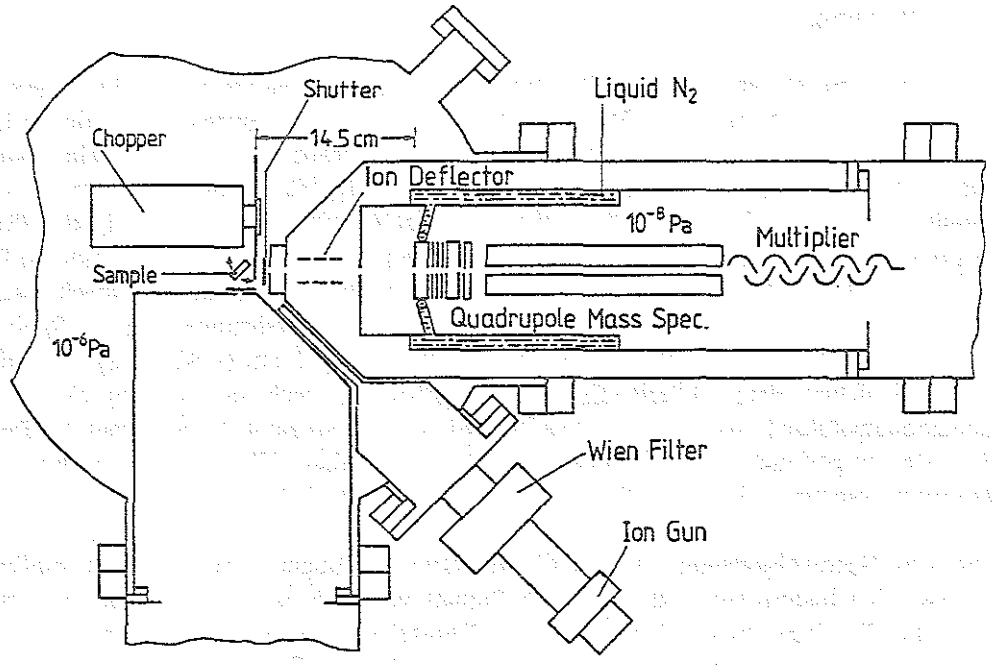


Abb.4-1 Schematischer Aufbau der Ionenstrahlapparatur zum direkten Nachweis der Reaktionsprodukte und für die Flugzeitmessungen [VIE84].

Darin sind $\epsilon_i(T)$ die Empfindlichkeit des QMS für die Ionensorte i bei einer der Probentemperatur T entsprechenden Teilchengeschwindigkeit, wobei die Winkelverteilung in ϵ mitberücksichtigt ist, und A eine Apparaturkonstante. Die Empfindlichkeit des QMS wurde für $C^{16}O$ (M=28) bei Raumtemperatur T_o = 293 K mit Hilfe der Effusion aus einer Knudsen-Zelle am Ort der Probe zu

$$\epsilon_{CO}(T_o) = 9.4 \cdot 10^8 \frac{CO}{O^+} \tag{4-5}$$

ermittelt und bezieht sich auf die Emission senkrecht zur Probenoberfläche. Der Teilchenfluß für andere Ionensorten ergibt sich dann daraus zu

$$\phi_i(T) = Z_i\, x_i\, \epsilon_{CO}(T_o) \sqrt{\frac{T}{T_o}} \quad , \tag{4-6}$$

mit dem Korrekturfaktor

$$x_i = \frac{\epsilon_i(T_o)}{\epsilon_{CO}(T_o)} = \frac{\theta_{CO}}{\theta_i} \frac{\sigma_{CO}}{\sigma_i} \sqrt{\frac{M_{CO}}{M_i}} \quad . \tag{4-7}$$

Zur Bestimmung der x_i wurden für einige Massen im Bereich von M=4 (He) bis M=40 (Ar) die Transmissionswerte θ_i experimentell bestimmt, und daraus für alle beobachteten Massen im Bereich von M=10 (^{10}B) bis M=76 ($^{11}B_2{}^{18}O_3$) die entsprechenden Transmissionswerte als Funktion der Masse ermittelt, wobei $\theta_{CO} \equiv 1$ gesetzt wurde. Die zugehörigen Ionisationsquerschnitte σ_i für eine Elektronenenergie von 50 eV wurden z.T. aus der Literatur ermittelt [KIE66, ADA72, HIL78]. Für experimentell nicht bekannte Werte für σ_i wurden theoretische Berechnungen herangezogen [MAN67, MÄR82]. Zur Ermittlung der tatsächlich von der Probe emittierten Teilchenflüsse von B und C wurden außerdem jeweils die Crackinganteile der Oxide sowie die verschiedenen Isotopenanteile (99.9% ^{12}C / 1% ^{13}C, bzw. 80% ^{11}B / 20% ^{10}B) berücksichtigt.

4.3 Flugzeitmessung

Die Energieverteilung der emittierten Teilchen wurde in dieser Apparatur durch eine Flugzeitmessung (TOF) bestimmt. Dazu hat man zwei Möglichkeiten. Im ersten Fall wurde der einfallende Ionenstrahl periodisch mit einer Dauer von 40 μs gepulst. Die von der Probe emittierten Teilchen wurden dann nach einer Flugstrecke von s = 15.5 cm im QMS in Abhängigkeit von der Flugzeit t erfaßt. Bei dieser Methode sind mögliche Aufenthaltszeiten der nachgewiesenen Teilchen in der Probe durch Transport bzw. Reaktionszeiten an der Probenoberfläche mit eingeschlossen. Im anderen Fall wurde bei kontinuierlicher Ionenbestrahlung der von der Probe emittierte Teilchenfluß mechanisch gepulst. Dies geschah durch eine schnell rotierende Scheibe mit einem trapezförmigen Durchlaßpuls von 20 μs Halbwertsbreite. In diesem Fall beträgt die Flugstrecke s = 14.5 cm (s.Abb.4-1). In beiden Fällen wurden die Teilchen dann mittels Einzelionenzähltechnik nach der Flugstrecke s mit einer Mehrkanalzählapparatur (2 μs Kanalbreite) erfaßt. Man erhält so ein TOF-Spektrum als Funktion der Flugzeit t. Das aufgenommene TOF-Spektrum enthält in beiden Fällen auch die Flugzeit der Ionen im Massenspektrometer (z.B. 23 μs für die Masse M=30 ≙ $C^{18}O$).

Zum Test des Nachweissystems wurden die Energieverteilungen von thermisch sublimierten C-Atomen bzw. C_3-Clustern sowie die des RES-Signals von C-Atomen bei der Bestrahlung mit O_2^+ vermessen. Zur Bestimmung der Nullinie für die Flugzeitspektren wurde der gemittelte Untergrund bei großen Flugzeiten vom gemessenen Spektrum subtrahiert [VIE94].

Die gemessenen Flugzeitspektren werden mit zwei verschiedenen Energieverteilungen verglichen: einer Maxwell-Verteilung für thermisch emittierte Moleküle (Index: th) und einer Thompson-Verteilung für physikalisch zerstäubte Moleküle (Index: sp). Die Energieverteilungen der Teilchenflüsse sind dann gegeben durch

$$f_{th}(E)\, dE \;\sim\; E \exp[-(E/k_B T)]\, dE \tag{4-8}$$

bzw.

$$f_{sp}(E)\, dE \;\sim\; E/(E+E_B)^3\, dE \quad , \tag{4-9}$$

wobei E die Energie der emittierten Teilchen und E_B deren Oberflächenbindungsenergie darstellen. Zum Vergleich mit den gemessenen TOF-Spektren müssen diese Verteilungen in Funktionen der Flugzeit S(t) transformiert werden. Wegen der Proportionalität von Signal und Fluß/Geschwindigkeit (Gl.(4-1)) müssen die Verteilungen mit der Flugzeit t multipliziert werden. Die Transformation ist dann durch die Beziehung

$$S(t)\, dt \;\sim\; f(t)\, \frac{dE}{dt}\, t\, dt \;\sim\; \frac{f(t)}{t^2}\, dt \tag{4-10}$$

gegeben und man erhält

$$S_{th}(t)\, dt \;\sim\; (t_{th}/t)^4 \exp[-(t_{th}/t)]\, dt \tag{4-11}$$

bzw.

$$S_{sp}(t)\, dt \;\sim\; \frac{(t/t_{sp})^2}{\left(1 + (t/t_{sp})^2\right)^3}\, dt \quad , \tag{4-12}$$

wobei $t_x = s/\alpha_x$ die Flugzeit bezüglich normierter Geschwindigkeiten $\alpha_{th} = (2k_BT/M)^{-1/2}$ bzw. $\alpha_{sp} = (2E_B/M)^{-1/2}$ darstellt. Aus Berechnungen ergibt sich, daß das Verhältnis der emittierten Teilchenflüsse beider Verteilungen aus dem Verhältnis der gemessenen Maximalwerte P_x im Flugzeitspektrum bestimmt werden kann gemäß:

$$\Phi_{sp} \,/\, \Phi_{th} \;=\; 1.83\, (\, P_{sp} \,/\, P_{th}\,) \quad . \tag{4-13}$$

5. Messungen am System Sauerstoff/Graphit

5.1 Chemische Erosion während der Bestrahlung von reinem Graphit mit O^+ bei RT

Die folgenden Messungen wurden mit Hilfe der Restgasanalyse (RGA) durchgeführt. Es sind daher nur flüchtige Reaktionsprodukte nachweisbar, die nicht an der Gefäßwand haften bleiben und ausschließlich als thermische Teilchen nachgewiesen werden. Während der Bestrahlung wurde der fokussierte Ionenstrahl jeweils über einen fest eingestellten Bereich von ca. 2 mm^2 auf der Probe gerastert. Die mittleren Flußdichten für Bestrahlungen mit einem 3 keV O^+-Strahl lagen dabei im Bereich von 1.5 - $2.5 \cdot 10^{14}$ O^+/cm^2. Wenn nicht ausdrücklich, wie im Fall von Ionenaustauschexperimenten mit $^{16}O/^{18}O$ erwähnt, ist bei allen folgenden Messungen mit der Angabe von O das Sauerstoffisotop ^{18}O gemeint.

5.1.1 Fluenzabhängigkeit

In der Abb.5-1 ist der zeitliche Verlauf der reemittierten Reaktionsprodukte CO und CO_2 während der Bestrahlung einer pyrolytischen Graphitprobe (HPG99) mit 3 keV O^+-Ionen bei Raumtemperatur dargestellt. Die CO- und CO_2- Reemission zeigt ein transientes Anlaufverhalten, wobei der implantierte Sauerstoff zunächst bis zu einer gewissen Fluenz von etwa $1 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 fast vollständig in der Probe zurückgehalten wird (Phase I). Nach einer Übergangsphase, in der die Reemission von CO und CO_2 stark zunimmt (Phase II), geht der Anstieg nach einer Fluenz von $4 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 in einen Sättigungsbereich über (Phase III). Nach Erreichen des Sättigungsbereichs steigt die Reemission noch weiter langsam an. Dies wird darauf zurückgeführt, daß im Randbereich der Implantation die Ionenflußdichte kontinuierlich abnimmt, und daher eine Sättigung dort verzögerter einsetzt. Nach dem Abschalten des Ionenstrahls geht die Reemission instantan (d.h. innerhalb der Pumpzeitkonstante des Systems: etwa 0.15 s) zurück. Für den reemittierten CO-Fluß ergibt sich in der Sättigung eine Erosionsausbeute von etwa $Y_{CO} \approx 0.6$, während der Anteil von CO_2 mit $Y_{CO_2} \approx 0.1$ um etwa einen Faktor 6 geringer ist. Die gesamte chemische Erosionsausbeute, ermittelt aus der Summe der reemittierten CO und CO_2 Moleküle pro einfallendes O^+-Ion ist dann: $Y_{chem} = Y_{CO} + Y_{CO_2} \approx 0.7$.

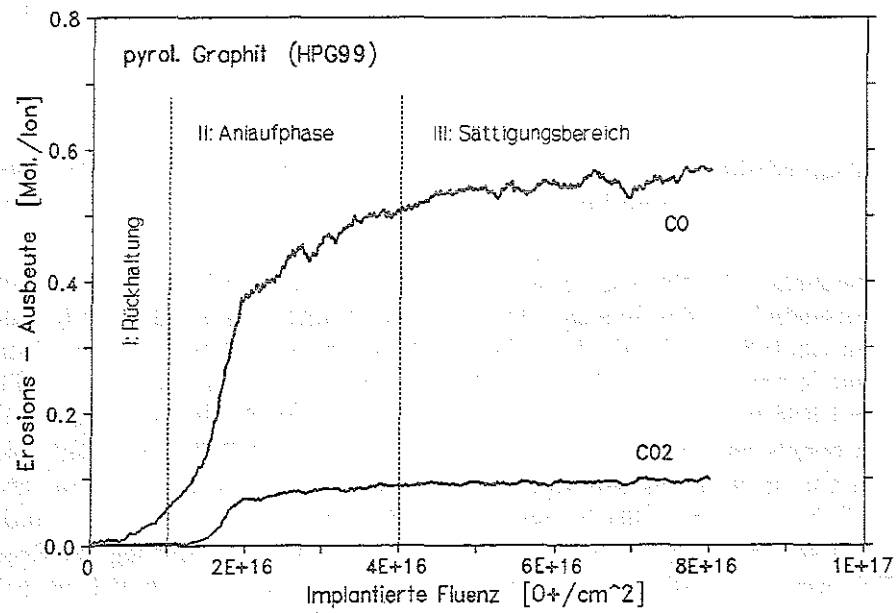


Abb.5-1 Fluenzabhängigkeit der Reemission von CO und CO_2 bei der Bestrahlung von pyrolytischem Graphit (HPG99) mit 3 keV O^+ bei Raumtemperatur.

Das Anlaufverhalten bei der Reemission des Sauerstoffs ist für beide Reaktionsprodukte qualitativ gleich und bei der Bestrahlung einer neuen Probenfläche bzw. nach dem Ausheizen der Probe erneut reproduzierbar. Dabei ergeben sich für die chemische Erosionsausbeute in der Sättigung Schwankungen von etwa ± 10%, die auf Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung des Massenspektrometers sowie bei der Bestimmung der Ionenflußdichte zurückzuführen sind. Bei der Reemission wurde jedoch keine Freisetzung des Sauerstoffs im Form von rekombiniertem O_2 im Restgas beobachtet. Ein möglicher Anteil an atomar zerstäubtem Sauerstoff kann im Restgas nicht nachgewiesen werden.

Das zeitliche Reemissionsverhalten der Reaktionsprodukte CO und CO_2 entspricht qualitativ demjenigen von molekularem Wasserstoff bzw. CH_4 bei der Implantation von H^+ in Graphit [CHI94, DAV87].

5.1.2 Energieabhängigkeit

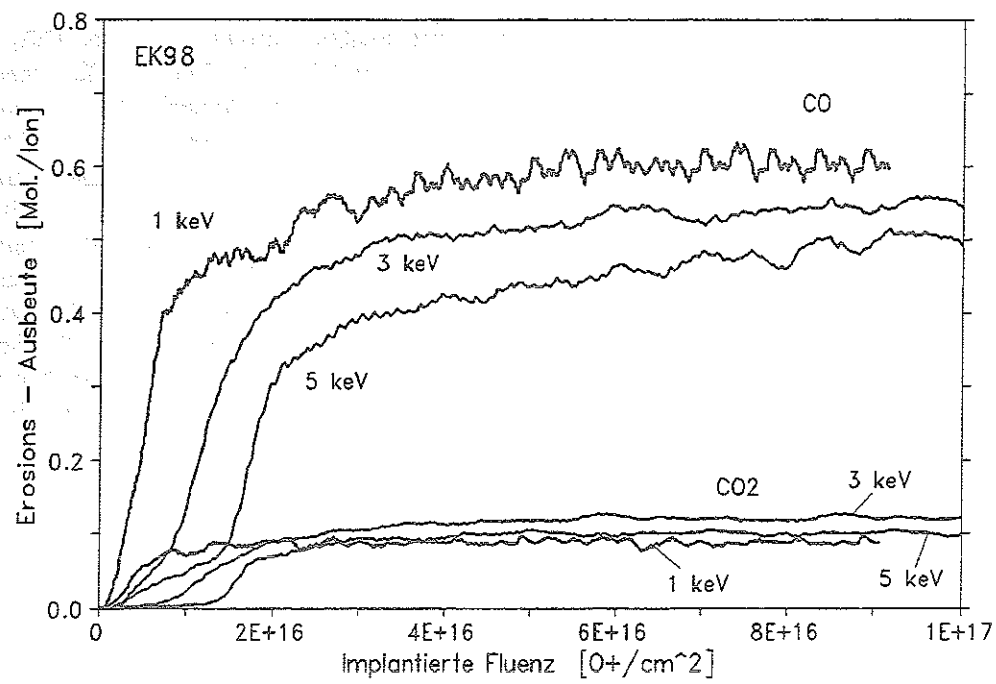


Abb.5-2 Anlaufverhalten der CO- und CO_2-Reemission von Graphit in Abhängigkeit von der Einfallsenergie der O^+-Ionen im Bereich von 1 - 5 keV während der Bestrahlung bei RT.

Die Energieabhängigkeit der Reemission wurde im Bereich von 1 - 5 keV O^+ untersucht. Aufgrund der geringen Stromdichten der Ionenquelle für niedrige Energien ergaben sich unterschiedliche Ionenflußdichten von 0.8 - $1 \cdot 10^{14}$ O^+/cm^2 (bei 1 keV) bis zu 2.5 - $3 \cdot 10^{14}$ O^+/cm^2 (bei 5 keV). Die Abb.5-2 zeigt die Reemission von CO und CO_2 als Funktion der implantierten O^+-Fluenz bei der Bestrahlung von EK98 mit 1, 3 und 5 keV O^+-Ionen bei RT. Bei der Bestrahlung mit 1 keV beginnt die Reemission bereits nach einer implantierten Fluenz von etwa $2 \cdot 10^{15}$ O^+/cm^2 und steigt dann schnell bis zum Übergang in das Sättigungsverhalten oberhalb von $1 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 an und erreicht nach etwa $5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 einen Gleichgewichtswert mit einer Erosionsausbeute von 0.6 für CO bzw. 0.1 für CO_2. Mit steigender Implantationsenergie verschiebt sich der Anstieg der Reemission dann zu höheren Fluenzen von $8 \cdot 10^{15}$ O^+/cm^2 bzw. $1.5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 für 3 keV bzw. 5 keV O^+. Im Sättigungsbereich steigt die Reemission jedoch noch weiter an, so daß die totale chemische Erosionsausbeute unabhängig von der Einfallsenergie einen Wert von $Y_{chem} \approx 0.7$ erreicht.

5.1.3 Reaktionsverhältnis von CO_2/CO

Obwohl das zeitliche Verhalten der Reemission von CO und CO_2 während der Bestrahlung der Graphitproben mit O^+-Ionen qualitativ das gleiche Verhalten zeigt, läßt sich bei der quantitativen Analyse der reemittierten Teilchen sowohl eine Energie- als auch eine Fluenz-Abhängigkeit bei der Freisetzung der Reaktionsprodukte feststellen. In der Abb.5-3 ist dazu das Verhältnis der während einer Bestrahlung insgesamt reemittierten Moleküle (CO_2/CO) für verschiedene Implantationsenergien und -fluenzen aufgetragen. Man sieht, daß für alle Energien mit zunehmender Fluenz der Anteil an reemittiertem CO_2 ansteigt, bis sich nach Erreichen der Sättigung, die bei größerer Energie erst bei einer höheren Fluenz einsetzt, ein Gleichgewichtsverhältnis für die Anzahl der reemittierten CO- und CO_2-Moleküle einstellt. Bei geringer Fluenz ($< 10^{16}\ O^+/cm^2$) wird zunächst fast nur CO freigesetzt ($CO_2/CO < 0.05$). Mit zunehmender Fluenz steigt die O-Konzentration im Implantationsbereich der Graphitprobe an, und damit auch der Anteil an freigesetztem CO_2. Bei niedriger Energie (1 keV O^+) wird ein entsprechendes O/C-Verhältnis aufgrund der geringeren Implantationstiefe bereits eher erreicht, wodurch der CO_2-Anteil bei gleicher Fluenz für 1 keV höher liegt als für 5 keV O^+-Bestrahlung. Im Gleichgewicht, wenn sich eine O-Sättigungskonzentration $(O/C)_{sat}$ in der Probe eingestellt hat (Fluenz $\geq 10^{17}\ O^+/cm^2$), bleibt das Verhältnis von reemittiertem CO_2/CO annähernd konstant. Dabei steigt der Anteil an CO_2 im Sättigungsbereich von 0.15 bei 1 keV O^+ auf 0.23 bei 5 keV O^+ an.

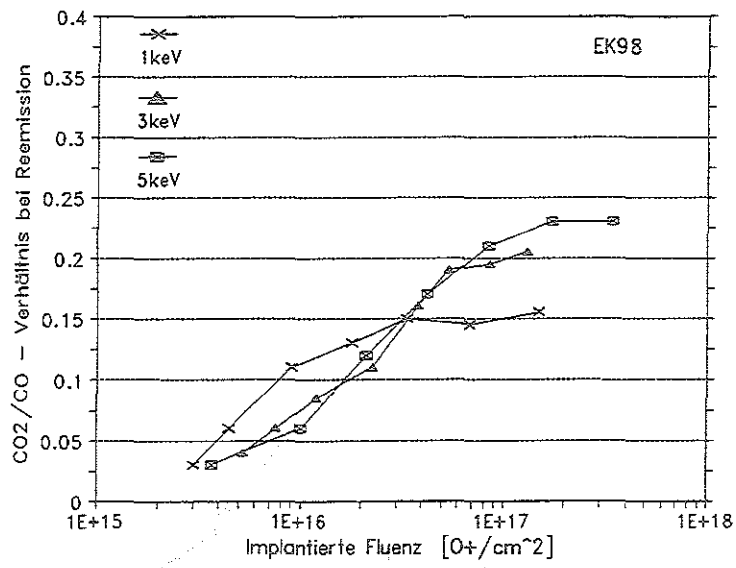


Abb.5-3 Verhältnis der reemittierten Moleküle (CO_2/CO) während der Bestrahlung von Graphit mit O^+-Ionen bei RT.

5.2 Thermische Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs

Der während der Bestrahlung im Graphit zurückgehaltene Sauerstoff wird durch eine anschließende thermische Desorption aus der Probe freigesetzt. Dazu wurden die Graphitproben direkt nach der Bestrahlung jeweils mit einer linearen Temperatur-Rampe von 11.5 K/s bis zu einer Temperatur von 1800 - 2000 K ausgeheizt.

Beim Ausheizen der bestrahlten Probe wird der im Graphit zurückgehaltene Sauerstoff *vollständig* in Form von CO und CO_2 thermisch desorbiert. Das zeigt die Sauerstoffbilanz von Bestrahlungen mit einer geringen implantierten Fluenz, bei denen noch keine O-Reemission einsetzt und der implantierte

Sauerstoff vollständig in der Probe zurückgehalten wird. Die dann im CO und CO_2 desorbierte Sauerstoffmenge entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit (± 10%) der implantierten Fluenz. Des weiteren wird in einer anschließenden zweiten Desorption kein Sauerstoff mehr freigesetzt. Wie bei der Reemission wurde auch bei der Desorption keine Freisetzung von O_2 bzw. O im Restgas beobachtet (siehe dazu auch "line-of-sight"-Messungen in Kap.5.4.1).

5.2.1 Fluenzabhängigkeit

Die Abb.5-4 zeigt die Desorptionsspektren nach der Bestrahlung von EK98 mit 3 keV O^+ bei RT für verschiedene Fluenzen. Die Desorptionskurven von CO und CO_2 verschieben sich mit zunehmender Fluenz solange zu tiefen Temperaturen, bis die Sättigung der Probe mit Sauerstoff erreicht ist. Dabei wird mit Zunahme der implantierten O-Fluenz nur das Peakmaximum verschoben, verbunden mit einer Verbreiterung der Desorptionskurve, während die Form der abfallenden Flanke der Desorptionskurve erhalten bleibt. Nach Erreichen des Sättigungsbereichs für Fluenzen größer als ca. 3 - $5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 bei 3 keV O^+ bewirkt eine weitere Erhöhung der implantierten Fluenz keine Verschiebung der Peaktemperatur mehr, sondern nur noch eine Vergrößerung des gesamten Desorptionspeaks. Die Desorptionsrate für CO hat dann ihr Maximum bei $T_p(CO) \approx 930$ K, während CO_2 bei etwas niedrigeren Temperaturen um $T_p(CO_2) \approx 730$ K desorbiert.

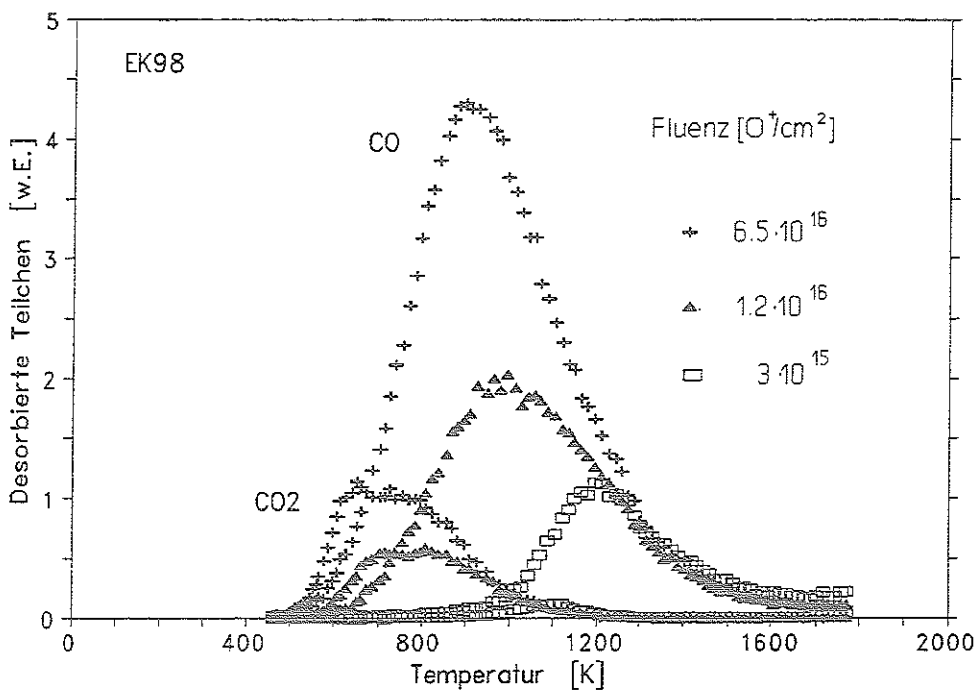


Abb.5-4 Thermische Desorptionsspektren von CO und CO_2 nach der Implantation von 3 keV O^+ in Graphit bei RT für verschiedene O^+-Fluenzen.

5.2.2 Energieabhängigkeit

Die Abb.5-5 zeigt die Desorptionskurven von CO und CO_2 nach einer Implantation von jeweils $7 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 bei RT mit verschiedenen Energien (1, 3 und 5 keV O^+). Dabei ist in allen Fällen eine Sättigung der Probe erreicht. Die Desorptionskurven von CO zeigen mit steigender Energie nur eine

geringe Verschiebung der Peaktemperatur von 940 K bei 1 keV zu 920 K bei 5 keV, aber einen deutlichen Anstieg der Desorptionsrate. CO_2 zeigt das gleiche Desorptionsverhalten mit einer Verschiebung von T_p = 750 K (1 keV) nach T_p = 700 K (5 keV). Eine Verschiebung der Peaktemperatur um ± 20 K liegt allerdings im Rahmen der Meßgenauigkeit des Pyrometers, so daß die Desorptionstemperatur für CO und CO_2 bei gesättigter Probe im Bereich von 1 - 5 keV O^+ als konstant betrachtet werden kann. Allerdings zeigt sich für nicht gesättigte Proben, daß bei gleicher Fluenz die Desorptionskurven mit zunehmender Energie zu höheren Temperaturen verschoben sind. Dieses komplexe Verhalten ist in Abb.5-6 dargestellt, welche die Fluenzabhängigkeit bei der Desorption von CO aus Graphit nach der Bestrahlung mit 1, 3 und 5 keV O^+ zeigt.

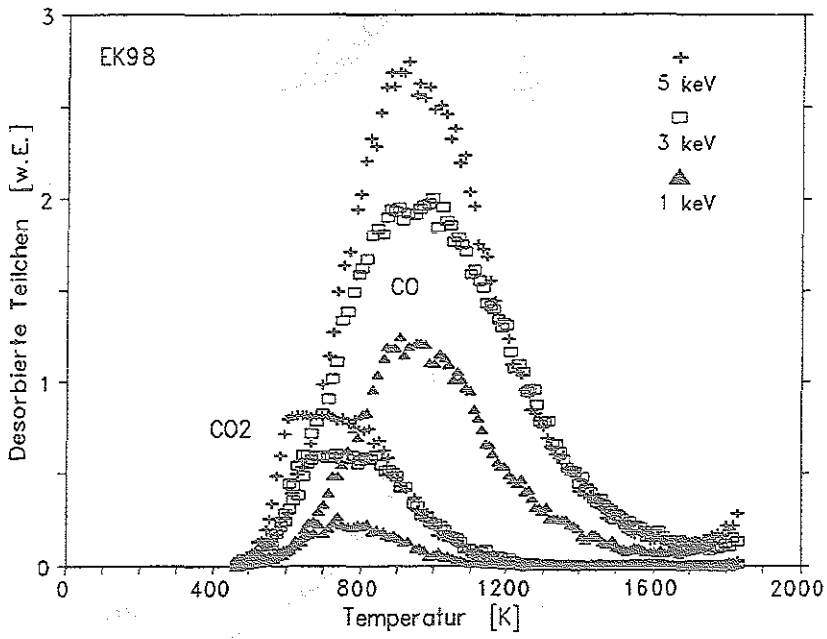


Abb.5-5 Energieabhängigkeit der thermischen Desorption von CO und CO_2 nach der Implantation von 1 - 5 keV O^+ bis in den Sättigungsbereich der Graphitprobe ($7 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2) bei RT.

5.2.3 Verhältnis der Desorptionsprodukte CO_2/CO

Da die Desorptionspeaks von CO und CO_2 bei verschiedenen Temperaturen auftreten, wird das Verhältnis von desorbiertem CO_2/CO aus O-gesättigten Proben hauptsächlich durch die Bestrahlungstemperatur bestimmt (siehe Kap.5.4.1). Bei fester Probentemperatur während der Implantation hängt dieses Verhältnis aber auch leicht von der Einfallsenergie der O^+-Ionen ab und wird unterhalb der Sättigung im wesentlichen von der implantierten Fluenz beeinflußt. Diese Abhängigkeit ist in Abb.5-7 gezeigt. Für Energien von 1-5 keV O^+ ist darin das Verhältnis der desorbierten Moleküle (CO_2/CO) als Funktion der implantierten Fluenz nach der Bestrahlung von EK98 bei RT dargestellt. Während bei sehr geringen Fluenzen (einige 10^{15} O^+/cm^2) der implantierte Sauerstoff fast ausschließlich als CO desorbiert wird, steigt der Anteil an desorbiertem CO_2 mit wachsender Fluenz bis zu einem Sättigungswert an, der mit höherer Implantationsenergie zunimmt. Bei 1 keV O^+ erreicht das Verhältnis $CO_2/CO \approx 0.12$ und steigt auf etwa den doppelten Wert bei 5 keV O^+ an.

Die Abhängigkeit des CO_2/CO-Verhältnisses von Fluenz und Energie bei der thermischen Desorption entspricht damit derjenigen bei der Reemission.

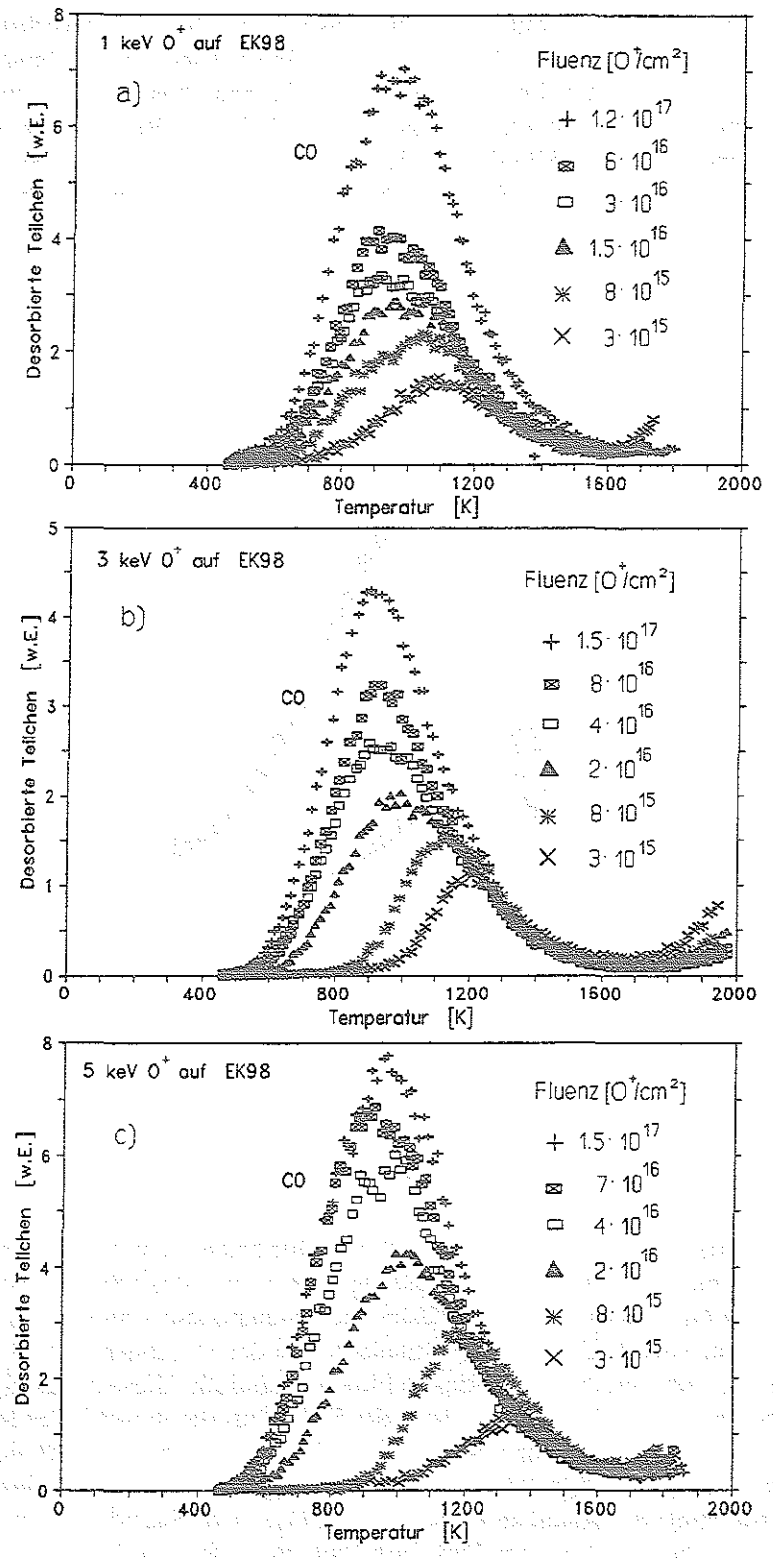


Abb.5-6 Fluenzabhängigkeit der CO-Desorption für verschiedene Implantationsenergien: a) 1 keV O^+ b) 3 keV O^+ c) 5 keV O^+. Vor Erreichen der Sättigung sind die Peakmaxima von CO mit steigender Ionenenergie bei jeweils gleicher Fluenz zu höheren Temperaturen verschoben.

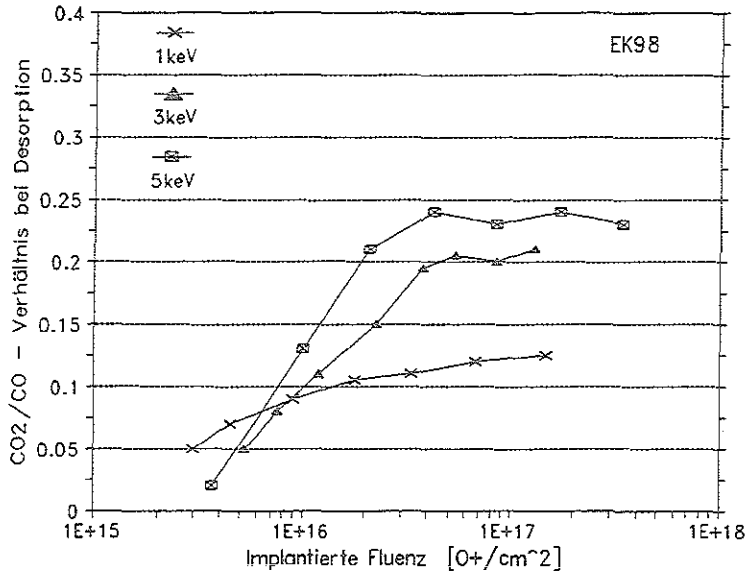


Abb.5-7 Verhältnis der desorbierten CO_2/CO-Moleküle in Abhängigkeit von der Einfallsenergie und der implantierten Fluenz während der Bestrahlung bei RT.

5.3 Rückhaltevermögen von Sauerstoff in Graphit

Wie aus dem Anlaufverhalten der Reemission für CO und CO_2 zu erkennen ist, wird der zu Beginn der Bestrahlung implantierte Sauerstoff bis zu einer bestimmten Fluenz fast vollständig im Graphit zurückgehalten. Während der weiteren Bestrahlung wächst die O-Konzentration in der Probe kontinuierlich an, und es kommt zu einer Reemission der Sauerstoffs, die offensichtlich mit steigendem O/C-Verhältnis in der Implantationszone weiter anwächst, bis ein Sättigungsverhalten des Graphits erreicht wird, in dem bei weiterer Implantation der einfallende Sauerstoff fast vollständig reemittiert wird. Diese Sättigungskonzentration $(O/C)_{sat}$ wird bei fester Probentemperatur nach einer bestimmten implantierten Fluenz, die von der Ionenenergie abhängig ist, erreicht.

In Abb.5-8 ist der zurückgehaltene Sauerstoff, ermittelt aus dem insgesamt desorbierten Anteil an Sauerstoff ($\#CO+2\cdot\#CO_2$), als Funktion der bestrahlten Fluenz für Energien von 1 - 5 keV O^+ bei der Bestrahlung von reinem Graphit (EK98) bei Raumtemperatur aufgetragen. Man sieht, daß bis zu einer bestimmten Fluenz, die von der Einfallsenergie abhängt, der implantierte Sauerstoff vollständig im Graphit zurückgehalten wird. Nach Erreichen dieser "kritischen" Implantationsfluenz nimmt das Rückhaltevermögen stark ab und erreicht bei weiterer Implantation einen energieabhängigen Sättigungswert. Dieser liegt nach einer implantierten Fluenz von $2\cdot10^{17}$ O^+/cm^2 bei $1\cdot10^{16}$ O/cm^2 für 1 keV und steigt auf $3\cdot10^{16}$ O/cm^2 für 5 keV an.

Unter der Annahme, daß in der Sättigung der implantierte Sauerstoff in der Graphitprobe gleichmäßig bis zur jeweiligen Implantationstiefe verteilt ist, läßt sich die erreichte Sättigungskonzentration $(O/C)_{sat}$ für die verschiedenen Energien ermitteln. Aus der mittleren Dichte für EK98 von ρ = 1.86 g/cm^3 ergibt sich eine C-Flächendichte von $n_C = 0.933\cdot10^{15}$ $C/cm^2Å$. Für die Implantationstiefe des Sauerstoffs in der Sättigung wurden die mit Hilfe des TRIM-Programms ermittelten Werte für die mittlere Eindringtiefe R_p und die Standardabweichung ΔR_p bei der Bestrahlung von $^{18}O^+$ in EK98 benutzt. Sie sind in Tab. 5-1 zusammengefaßt. Ist N_O die Gesamtzahl der in der Sättigung zurückgehaltenen O-Atome/cm^2, dann erhält man die Sättigungskonzentration N_s zu:

$$N_s = (O/C)_{sat} = N_O \,/\, [(R_p+\Delta R_p)\, n_C] \quad . \qquad (5\text{-}1)$$

Daraus ergibt sich ein Wert von 0.20 ± 0.02 O/C, unabhängig von der Implantations-Energie im Bereich von 1 - 5 keV.

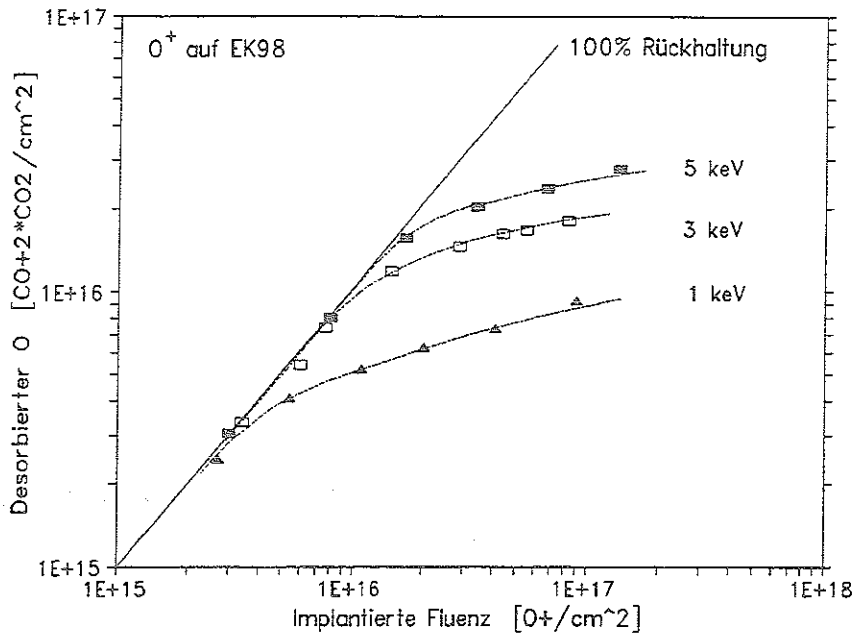


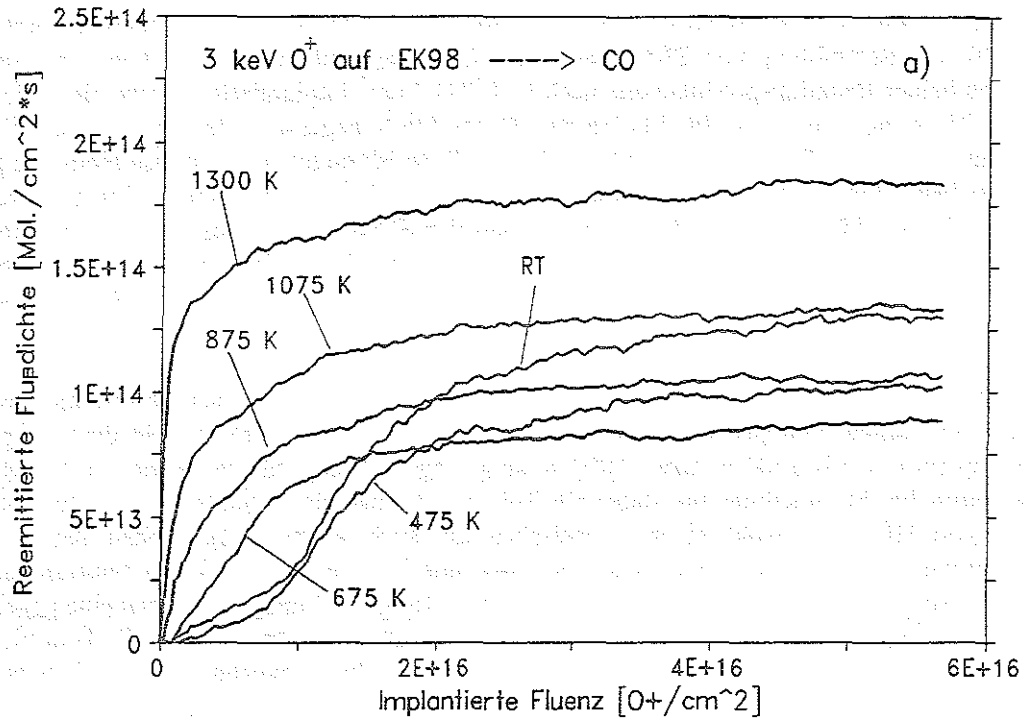
Abb.5-8 Fluenzabhängigkeit des Sauerstoff-Rückhaltevermögens in Graphit bei der Implantation von O^+-Ionen bei Raumtemperatur im Energiebereich von 1 - 5 keV. Der zurückgehaltene Sauerstoff wurde aus der Desorption von CO und CO_2 ermittelt.

$^{18}O^+$ —> EK98		
Ionenenergie	mittl. Eindringtiefe: R_p	Standardabweichung: ΔR_p
1 keV	38 Å	15 Å
3 keV	87 Å	32 Å
5 keV	132 Å	47 Å

Tab.5-1 Reichweitenverteilung der implantierten Sauerstoffionen in Graphit (ermittelt mit dem TRIM-Programm).

5.4 Abhängigkeit der chemischen Reaktionsprodukte von der Probentemperatur

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen von energetischem Sauerstoff mit Graphit wurden Proben von EK98 und HPG99 mit 3 keV O^+ bzw. 1.5 keV O^+ bei Probentemperaturen im Bereich von 300 - 1500 K bestrahlt. In der Restgas-Ionenstrahlapparatur wurde die Temperaturabhängigkeit des Anlaufverhaltens bei der Reemission von CO und CO_2 für Probentemperaturen bis zu $T \leq 1300$ K gemessen. Außerdem wurde das Produktspektrum in der Sättigung für Probentemperaturen von RT bis zu 1800 K mit dem gekühlten Probenhalter in der "line-of-sight"-Apparatur bestimmt.



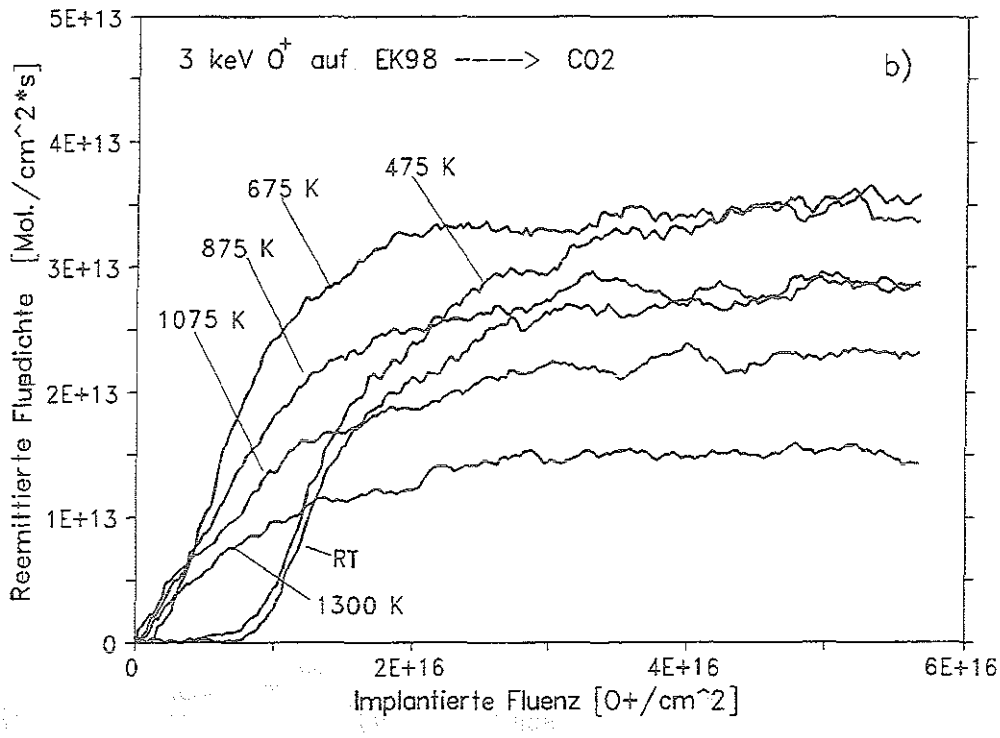


Abb.5-9 Temperaturabhängigkeit des Anlaufverhaltens bei der Reemission von CO (a) und CO_2 (b) während der Bestrahlung von Graphit mit 3 keV O^+, gemessen im Restgas.

5.4.1 Anlauf- und Sättigungsverhalten der Reemission

Das Anlaufverhalten bei der Reemission von CO und CO_2 als Funktion der Probentemperatur ist in Abb.5-9 für die Bestrahlung von EK98 mit 3 keV O^+ dargestellt. Bis 475 K setzt eine merkliche Reemission beider Reaktionsprodukte erst nach $1 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 implantierter Fluenz ein, jedoch sinkt die in der Sättigung reemittierte Flußdichte für CO bei 475 K gegenüber der Bestrahlung bei RT um etwa 1/4 ab. Demgegenüber steigt die CO_2 Sättigungs-Reemission leicht an, jedoch bleibt die gesamte Erosionsausbeute kleiner als bei Raumtemperatur. Ab 675 K setzt die Reemission mit steigender Temperatur immer früher ein und steigt schneller auf den Sättigungswert an. Bei 1300 K erreicht die Reemission bereits nach 1 - $2 \cdot 10^{15}$ O^+/cm^2 ihre Sättigung. Bei Probentemperaturen oberhalb der Desorptionstemperatur für CO bzw. CO_2 werden die Reaktionsprodukte offensichtlich sofort während der Bestrahlung freigesetzt.

In der Abb.5-10 ist die chemische Erosionsausbeute von CO und CO_2 bei der Bestrahlung von EK98 mit 3 keV O^+ sowie von pyrolytischem Graphit (HPG99) mit 1.5 keV O^+ in der Sättigung für Probentemperaturen bis 1300 K bzw. 1800 K aufgetragen. Während die Werte für EK98 mittels Restgasanalyse bestimmt wurden und daher alle Teilchen thermalisiert sind, enthält die "line-of-sight"-Messung von HPG99 sowohl einen thermischen als auch einen energetischen Anteil bei der Erosionsausbeute von CO. Die entsprechende Zusammensetzung wurde mittels Flugzeitmessungen der Reaktionsprodukte ermittelt (s.Kap.5.4.2). Die Anteile von CO und CO_2 zeigen eine gegenläufige Temperaturabhängigkeit. Y_{CO_2} erreicht ein Maximum von etwa 0.13 bei 600 K, fällt dann bis 1300 K auf < 0.05 ab und verschwindet für $T > 1400$ K vollständig. Dagegen zeigt das hauptsächliche Reaktionsprodukt CO im Bereich von etwa 500 - 700 K ein Minimum mit $Y_{CO} \approx 0.4$ und steigt dann für höhere Temperaturen über den Wert bei RT hinaus bis auf $Y_{CO} \approx 0.7$ an.

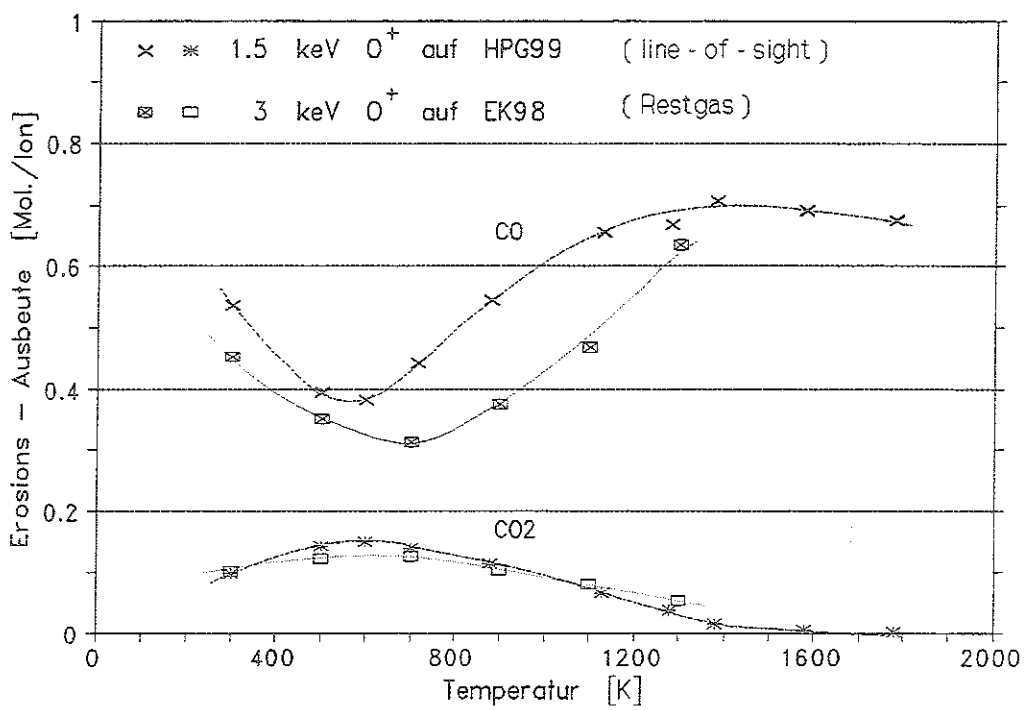


Abb.5-10 Temperaturabhängigkeit der chemischen Erosion von CO und CO_2 bei der Bestrahlung von reinem Graphit mit 1.5 keV O^+ ermittelt durch direkten Nachweis der Reaktionsprodukte mittels "line-of-sight"-Messung bzw. mit 3 keV O^+ gemessen mittels Restgasanalyse. In der "line-of-sight"-Messung sind sowohl thermische als auch energetische Anteile der emittierten Teilchen berücksichtigt.

Wie Abb.5-10 zeigt, ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Erosionsausbeute für CO in beiden Fällen im wesentlichen ähnlich, jedoch mit etwas kleineren Werten in der Restgasmessung gegenüber den "line-of-sight"-Messungen, während für CO_2 in beiden Fällen der Verlauf der Erosionsausbeute fast identisch ist. Wir wissen, daß die Abweichungen in der CO-Ausbeute nicht auf die verschiedenen Ionenenergien oder auf Unterschiede im Graphitmaterial zurückzuführen sind. Die geringen Unterschiede könnten darauf beruhen, daß bei der Restgasanalyse energetische Anteile der reemittierten CO-Moleküle leicht unterbewertet werden, möglicherweise durch Austauschreaktionen an den Wänden, während nur thermische Teilchen wie CO_2 in beiden Fällen gleich bestimmt werden. In Anbetracht der möglichen Fehlerquellen bei der Kalibrierung beider Massenspektrometer (RGA bzw. line-of-sight), der Geschwindigkeitsverteilung der Reaktionsprodukte sowie möglicher Wandpumpeffekte im Restgas, stimmen beide Messungen jedoch gut überein.

5.4.2 Energieverteilung der Reaktionsprodukte

Im Gegensatz zur Energieverteilung physikalisch zerstäubter C-Atome unter Beschuß von Ar^+-Ionen, die bereits durch Flugzeitmessung [VIE84] und mittels laserinduzierter Fluoreszenz [BOG87] ermittelt worden ist, sind bis jetzt jedoch noch keine Messungen zur Bestimmung der Energieverteilung chemischer Reaktionsprodukte wie CO und CO_2 während der Bestrahlung von Graphit mit O^+-Ionen bekannt. Mit Hilfe von Flugzeitmessungen wurden die Energieverteilungen von CO und CO_2 während der Bestrahlung von Graphit mit O^+-Ionen bestimmt. Das Ergebnis der Flugzeitmessung von CO bei der Bestrahlung von pyrolytischem Graphit (HPG99) mit 1.5 keV O^+ bei RT zeigt die Abb.5-11; darin ist die gemessene Zählrate über der Flugzeit der CO-Moleküle aufgetragen. Um während der Messung eine gleichbleibende Reemission von CO zu gewährleisten, wurde die Probe zuerst mit Sauerstoff gesättigt, und dann der reemittierte Teilchenstrahl bei weiterer kontinuierlicher Sauerstoffbestrahlung mit Hilfe eines mechanischen Choppers gepulst. Das so gemessene Flugzeitspektrum in Abb.5-11 zeigt zwei getrennte Maxima, die einem thermischen und einem energetischen Anteil des emittierten CO zugeordnet werden können. Der zweite Peak im Flugzeitspektrum entspricht CO-Molekülen, die mit einer thermischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei $T = 285$ K ($\triangleq$ ca. 0.025 eV) die Probe verlassen. Dagegen läßt sich das Flugzeitspektrum des ersten, höher energetischen Peaks recht genau durch eine Thompson-Verteilung mit einer Bindungsenergie von $E_B = 0.25$ eV anpassen. Insgesamt beschreibt die Summe aus der energetischen Thompson-Verteilung mit $E_B = 0.25$ eV und der thermischen M.B.-Verteilung für $T = 285$ K sehr gut das gesamte Flugzeitspektrum. In der Messung liegt die abfallende Flanke im thermischen Teil des Spektrums zwar geringfügig oberhalb der angepaßten M.B.-Verteilung, fällt aber gleichmäßig mit der theoretischen Kurve ab, was auf mögliche Abpumpvorgänge im QMS zurückzuführen ist.

Die Abb.5-12 verdeutlicht, daß der energetische Anteil des Flugzeitspektrums tatsächlich am besten durch eine Verteilung mit einem E^{-2}-Abfall der hochenergetischen Flanke beschrieben werden kann. Es wurden dazu verschiedene Energieverteilungen nach Gl.(2-6) mit $f(E) \sim E^{-1.5}$, $\sim E^{-2}$, $\sim E^{-3}$, sowie auch eine thermische M.B.-Verteilung mit 3000 K an die gemessene Kurve im Peakmaximum angepaßt. Man erkennt, daß der einer Thompson-Verteilung entsprechende Fit mit $f(E) \sim E^{-2}$ den gemessenen Verlauf am besten darstellt.

Will man den absoluten Anteil des CO-Flusses im thermischen und energetischen Anteil des Flugzeitspektrums bestimmen, so müssen die gemessenen Intensitäten mit der Geschwindigkeit der Teilchen gewichtet werden, da das gemessene Signal $\sim 1/v$ ist. Dies ist detaillierter in Kap.4.3 sowie in [VIE94] beschrieben. Es ergibt sich ein Verhältnis des energetischen Anteils zum thermischen Anteil der CO-Reemission von etwa 2:3, d.h. die CO-Moleküle werden während der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+ bei Raumtemperatur nur zu 60% thermisch von der Graphitprobe emittiert, während 40% der freigesetzten CO-Moleküle eine energetische Geschwindigkeitsverteilung mit 0.25 eV aufweisen. Die entsprechenden Teilchenflüsse sind in Abb.5-11 mit eingetragen.

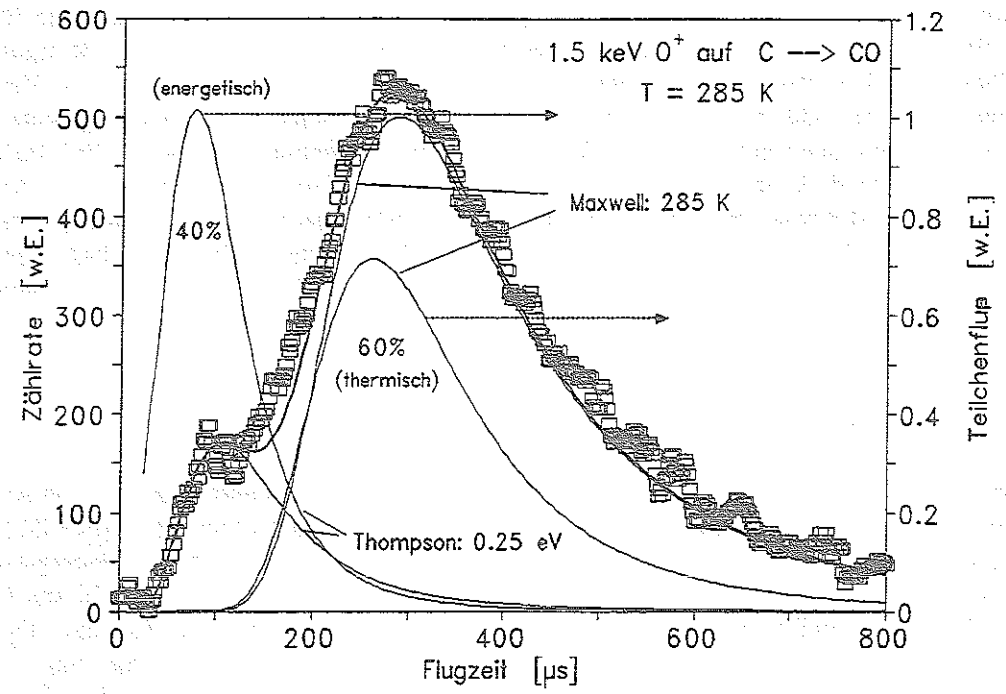


Abb.5-11 Flugzeitspektrum von CO während der Bestrahlung von Graphit mit 1.5 keV O^+ bei Raumtemperatur. Das gemessene Spektrum ist durch eine thermische Maxwell-Boltzmann-Verteilung für 285 K und eine energetische Thompson-Verteilung mit E_B = 0.25 eV angepaßt. Zur Veranschaulichung der jeweiligen Anteile (60% thermisch, 40% energetisch) sind die relativen CO-Teilchenflüsse (thermisch und energetisch) mit eingetragen.

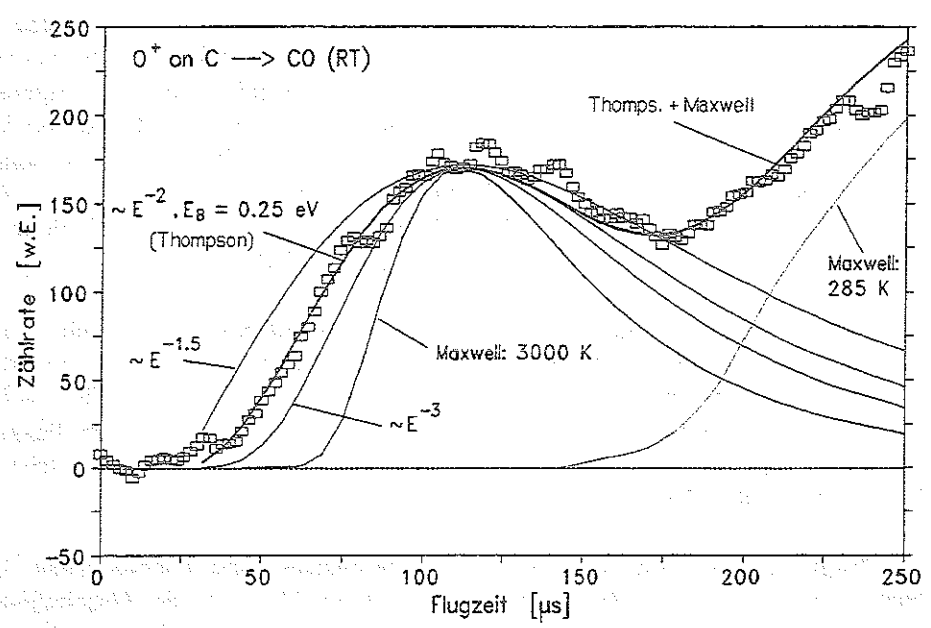


Abb.5-12 Energetischer Teil des Flugzeitspektrums der CO-Reemission von Graphit während der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+ bei RT. An das Peakmaximum der gemessenen Kurve sind verschiedene Energieverteilungen der Form $f(E) \sim E/(E+E_B)^N$, N = 2.5, 3 und 4 (bezeichnet gemäß des Abfalls der hochenergetischen Flanke mit: $E^{-1.5}$, E^{-2}, bzw. E^{-3}), sowie eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung für 3000 K angepaßt.

Ein qualitativ ähnliches Verhalten zeigt sich auch während der Bestrahlung bei höherer Probentemperatur, wobei die mittlere Energie der energetisch reemittierten Teilchen mit $E_B/2 = 0.125$ eV erhalten bleibt. Der absolute Anteil des energetischen Teilchenflusses nimmt jedoch im Verhältnis zum thermisch emittierten Teilchenfluß mit steigender Temperatur ab. Die thermische Komponente der Verteilung verschiebt sich entsprechend der zugehörigen Probentemperatur zu höheren Energien. In Abb.5-13 ist dies für T = 475 K dargestellt. Die absolute Zählrate ist dabei gegenüber der Messung bei RT entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Reemissionsrate von CO verringert. Für T > 800 K lassen sich die energetische und die thermische Komponente nur noch schwer voneinander trennen. Man kann jedoch den energetischen Anteil als Schulter in der ansteigenden Flanke des Spektrums erkennen. Die Energieverteilung des energetischen Anteils ist also unabhängig von der Probentemperatur, was auf eine stoßkinetische Freisetzung der energetisch reemittierten CO-Moleküle, ähnlich der physikalischen Zerstäubung, schließen läßt.

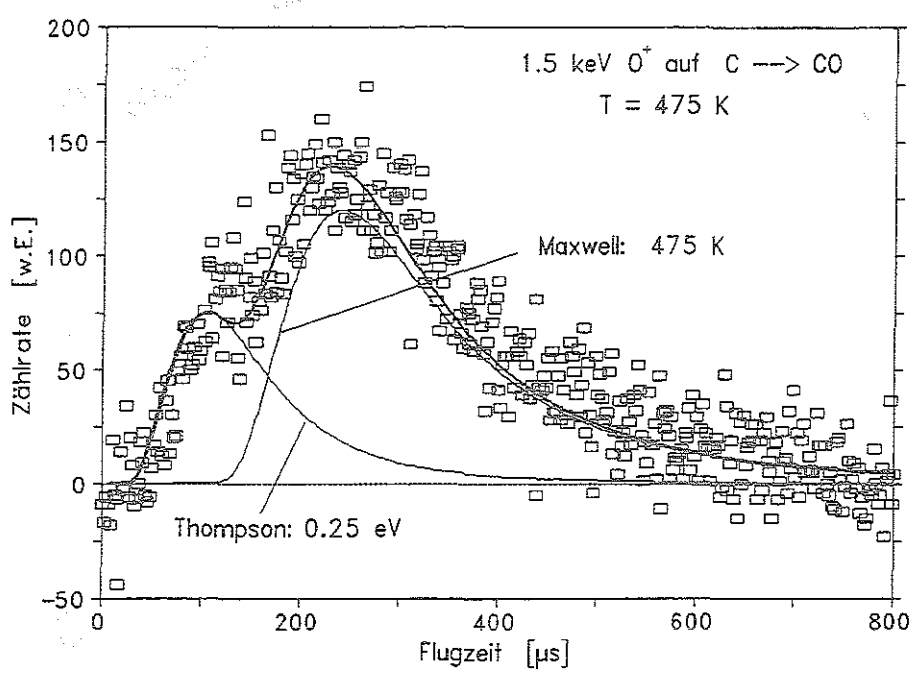


Abb.5-13 Flugzeitspektrum von CO während der Bestrahlung von Graphit mit 1.5 keV O^+ bei 475 K. An die gemessene Kurve sind eine M.B.-Verteilung für 475 K und eine Thompson-Verteilung mit $E_B = 0.25$ eV angepaßt.

Interessant ist, daß sich die gleiche Energieverteilung für die emittierten CO-Moleküle ergibt, wenn man eine mit Sauerstoff gesättigte Graphitprobe anschließend mit chemisch inerten Ar^+-Ionen bestrahlt. Dies zeigt, daß die Freisetzung der CO-Moleküle nicht auf die chemische Reaktivität der O^+-Ionen zurückzuführen ist, sondern im wesentlichen auf einem ioneninduzierten Stoßprozeß beruht.

Flugzeitspektren von CO_2 zeigen sowohl bei Raumtemperatur als auch im Maximum der CO_2-Reemission bei T ≈ 500 K nur eine thermische Komponente, die sich allein durch eine thermische M.B.-Verteilung entsprechend der Probentemperatur anpassen läßt, wie in Abb.5-14 gezeigt ist. Zum Vergleich ist in dem Flugzeitspektrum auch eine energetische Verteilung mit $E_B = 0.25$ eV mit eingetragen. Man erkennt, daß die emittierten CO_2-Moleküle keinen energetischen Anteil enthalten.

Die Bedeutung dieser Ergebnisse für den Bildungs- und Freisetzungsmechanismus der chemischen Erosionsprodukte wird im Vergleich mit einfachen theoretischen Modellvorstellungen ausführlicher in Kap.6.1.4 diskutiert.

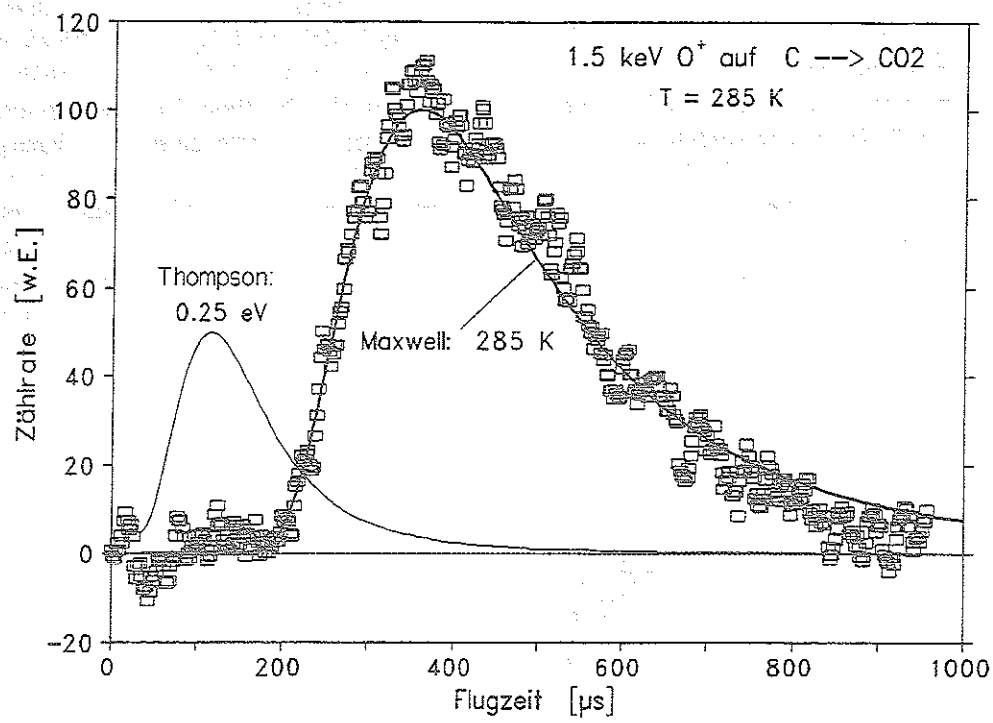


Abb.5-14 Flugzeitspektrum von CO_2 bei der Bestrahlung von Graphit mit 1.5 keV O^+ bei RT. Die gemessene Kurve ist durch eine M.B.-Verteilung für 285 K angepaßt. Zum Vergleich ist eine Thompson-Verteilung mit 0.25 eV eingetragen.

5.4.3 Gesamte Erosionsausbeute

In der Abb.5-15 ist die gesamte Erosionsausbeute an Kohlenstoff bei der Bestrahlung von pyrolytischem Graphit mit 1.5 keV O^+ als Funktion der Probentemperatur dargestellt. Bei der chemischen Erosion in Form von CO sind die in Kap.5.4.2 ermittelten Anteile für energetische Teilchen mit berücksichtigt. Der Verlauf der gesamten chemischen Erosionsausbeute Y_{chem} zeigt eine leichte Temperaturabhängigkeit mit einem Minimum um 500 - 600 K und einem maximalen Wert von $Y_{chem} \approx 0.7$ für $T > 1100$ K.

Abb.5-15 zeigt auch den Anteil der physikalisch zerstäubten C-Atome. Dieser wurde aus der Zählrate auf der Masse M=12, vermindert um die durch Cracking von CO und CO_2 im Massenspektrometer entstandenen C-Atome (etwa jeweils 2%) ermittelt. Dabei wurde eine Thompson-Verteilung der C-Atome mit einer mittleren kinetischen Energie von $E_B/2 = 3.7$ eV zugrundegelegt [VIE84]. Für die Bestrahlung mit 1.5 keV O^+ ergab sich der Anteil der physikalischen Zerstäubung zu $Y_{phys} = 0.2$ unabhängig von der Probentemperatur. Dieser Wert stimmt gut mit einem theoretisch ermittelten Wert von ca. 0.25 nach [ECK93] überein (s.Abb.2-3). Der Anstieg der gesamtem C-Erosion für $T > 1200$ K resultiert aus der dann einsetzenden strahlungsinduzierten Sublimation (RES) von Graphit, wobei dieser zusätzliche Anteil freigesetzter C-Atome rein thermisch emittiert wird [VIE84]. Damit überwiegt bei der Bestrahlung mit energetischem Sauerstoff der durch chemische Erosion freigesetzte Kohlenstoff den Anteil der physikalisch zerstäubten bzw. durch RES emittierten C-Atome bis zu Temperaturen von ca. 1700 K. Für $T > 1700$ K wird dann der mit zunehmender Temperatur steigende RES-Anteil dominant.

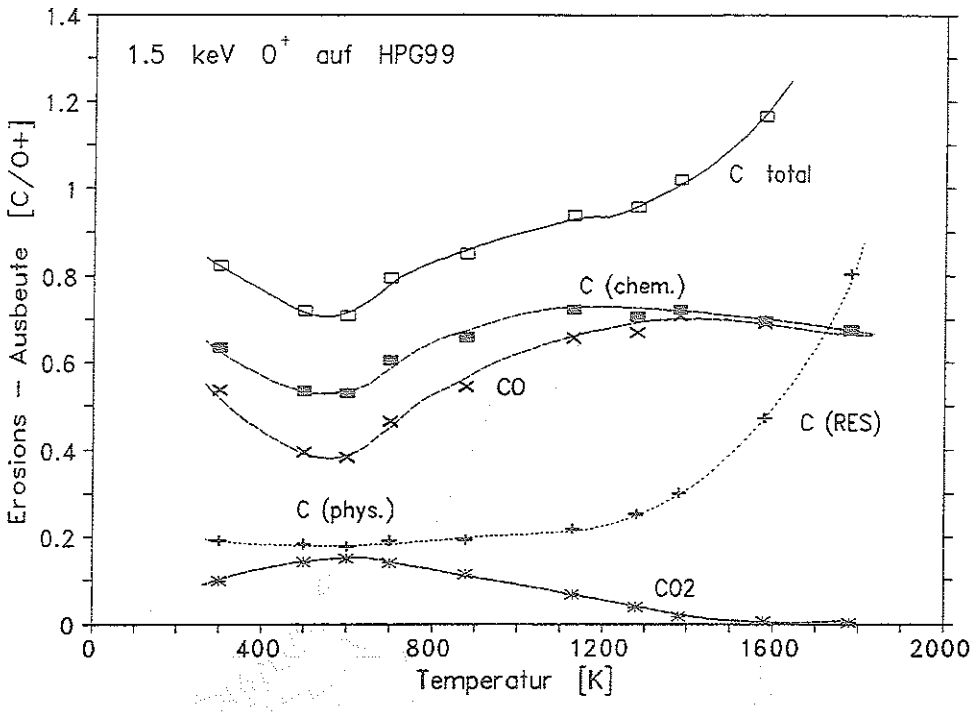
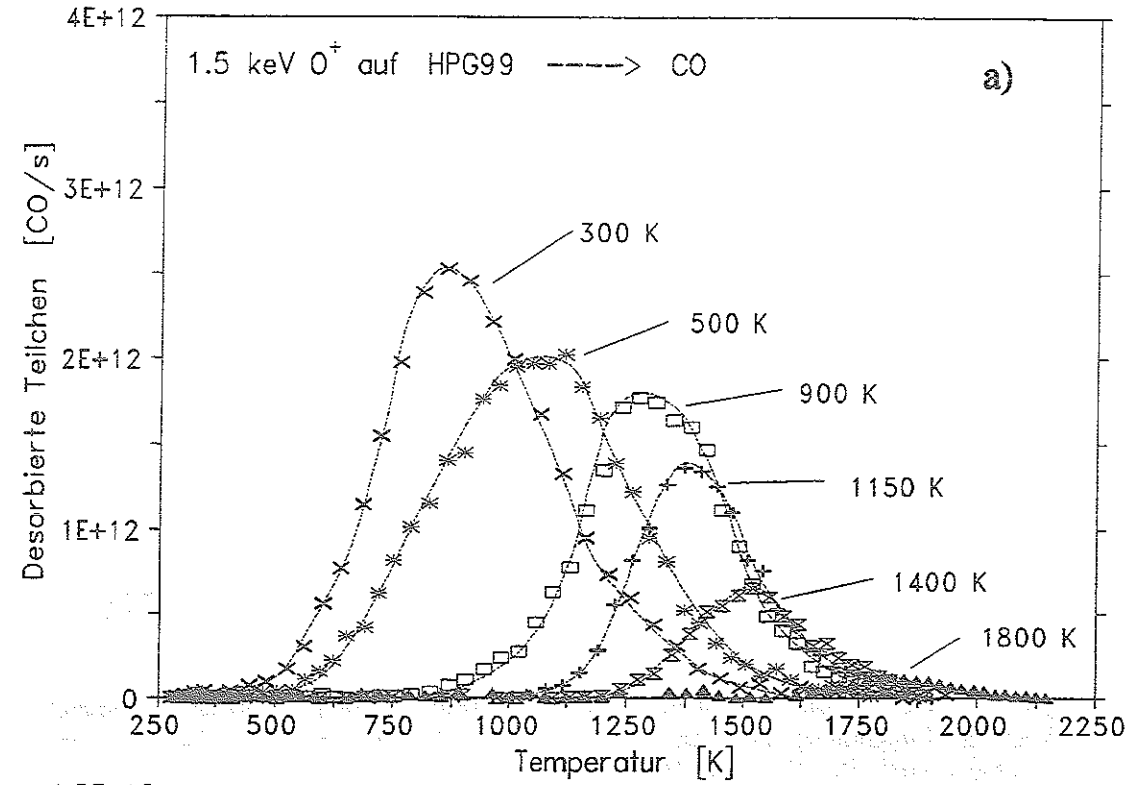


Abb.5-15 Gesamte Erosionsausbeute von C bei der Bestrahlung von pyrolytischem Graphit mit 1.5 keV O^+ als Funktion der Probentemperatur. Alle Reaktionsprodukte sind mittels "line-of-sight"-Nachweis ermittelt. Die Werte für die chemische Erosion in Form von CO und CO_2 sind der gemessenen Energieverteilung entsprechend korrigiert.

Die gesamte Kohlenstoff-Erosionsausbeute Y_C, die sich additiv aus den drei Anteilen der chemischen Erosion Y_{chem}, der physikalischen Zerstäubung Y_{phys} und der strahlungsinduzierten Sublimation Y_{res} zusammensetzt, zeigt für Temperaturen unterhalb 1200 K die gleiche Temperaturabhängigkeit wie Y_{chem} mit einem leichten Minimum bei etwa 600 K und bleibt dabei stets kleiner 1. Dies gilt unabhängig von der Energie der O^+-Ionen. Im Maximum der physikalischen Zerstäubung bei 6 keV O^+ mit $Y_{phys} \approx 0.35$ [ECK93] ist dann für RT < T < 1200 K: $0.85 < Y_C < 1$. Oberhalb 1200 K wird dann durch die zusätzliche strahlungsinduzierte Sublimation $Y_C > 1$ und steigt mit zunehmender Temperatur weiter an.

5.4.4 Thermische Desorption und Sauerstoffbilanz

Bei der Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs wurde auch beim direkten Nachweis der Reaktionsprodukte mittels "line-of-sight"-Messungen keine thermische Freisetzung des Sauerstoffs in Form von O bzw. O_2 beobachtet. Nach der Bestrahlung bei T > RT verschieben sich die Desorptionspeaks von CO und CO_2 zu entsprechend höheren Temperaturen, wobei für T > 1200 K nur noch CO desorbiert wird. Abb.5-16 zeigt die Desorptionskurven von CO und CO_2 nach der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+ jeweils bis zur Sättigung ($\approx 1 \cdot 10^{17}$ O/cm^2) bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen. Der gesamte desorbierte Anteil nimmt mit steigender Probentemperatur während der Bestrahlung ab, da bei Temperaturen über der thermischen Desorptionstemperatur von CO und CO_2 das Rückhaltevermögen von Sauerstoff stark zurückgeht, und die Reemission von CO und CO_2 direkt zu Beginn der Bestrahlung einsetzt (s.Kap.5.4.1). Die Abhängigkeit der thermisch desorbierten CO- bzw. CO_2-Moleküle von der Probentemperatur bei der Bestrahlung ist in Abb.5-17 dargestellt.



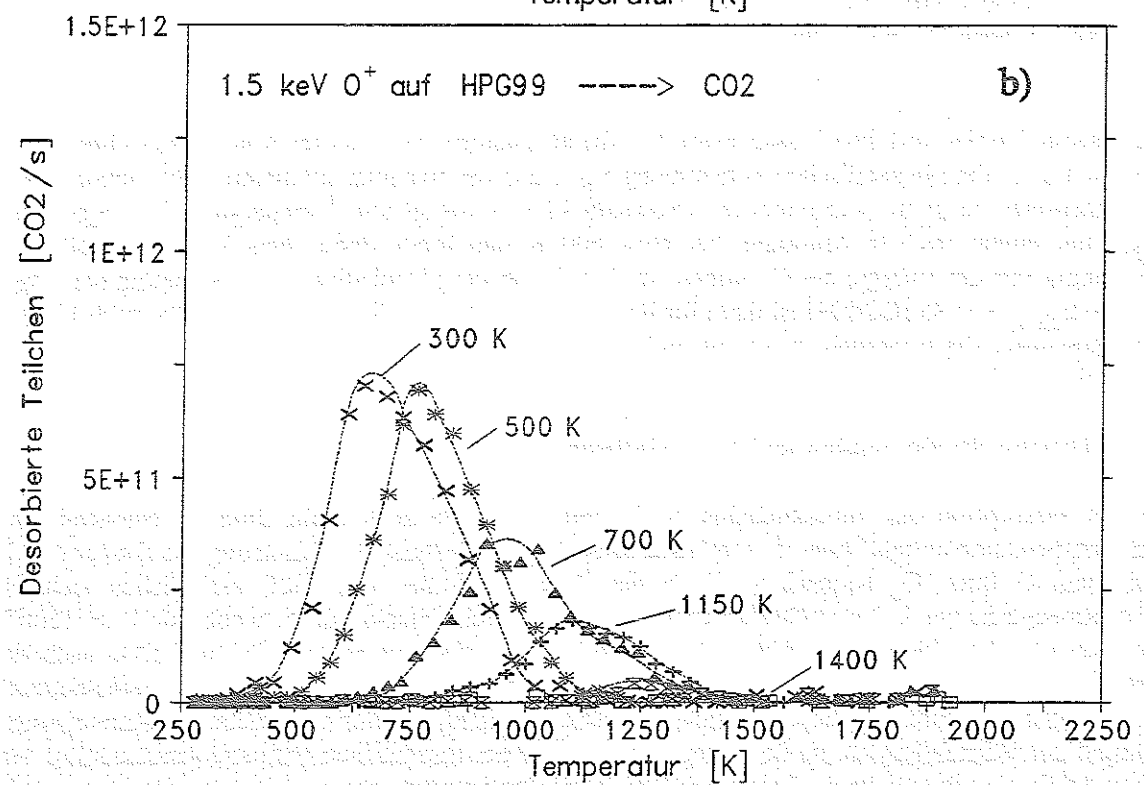


Abb.5-16 Desorptionsspektren von CO(a) und CO_2(b) nach der Bestrahlung von Graphit mit 1.5 keV O^+ bei unterschiedlicher Probentemperatur (300 K - 1800 K). Die Aufheizrate betrug 5 K/s.

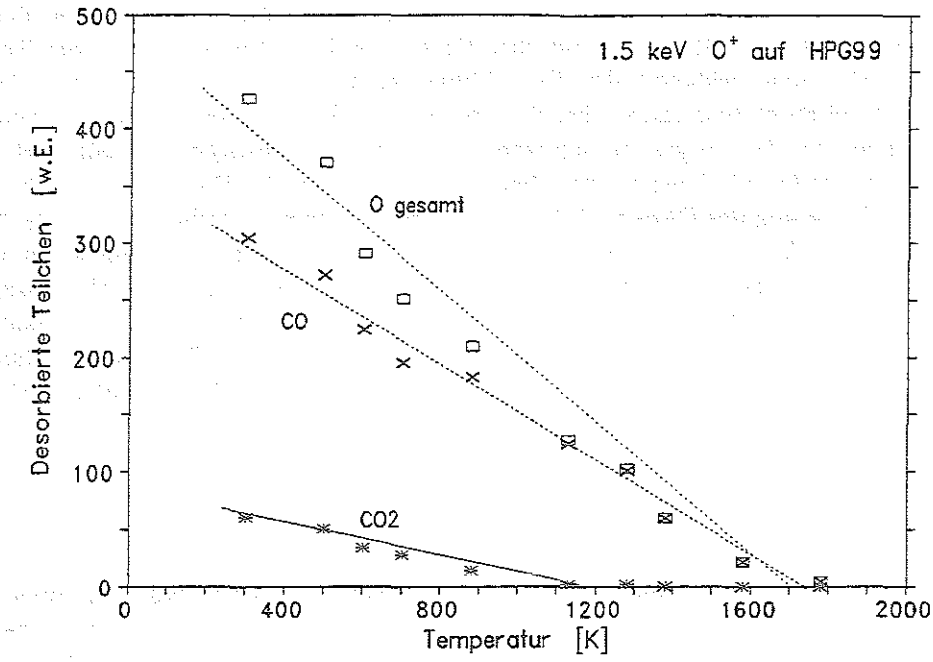


Abb.5-17 Abhängigkeit des zurückgehaltenen Sauerstoffs sowie der thermisch desorbierten CO- und CO_2-Moleküle von der Probentemperatur bei der Bestrahlung von Graphit mit 1.5 keV O^+.

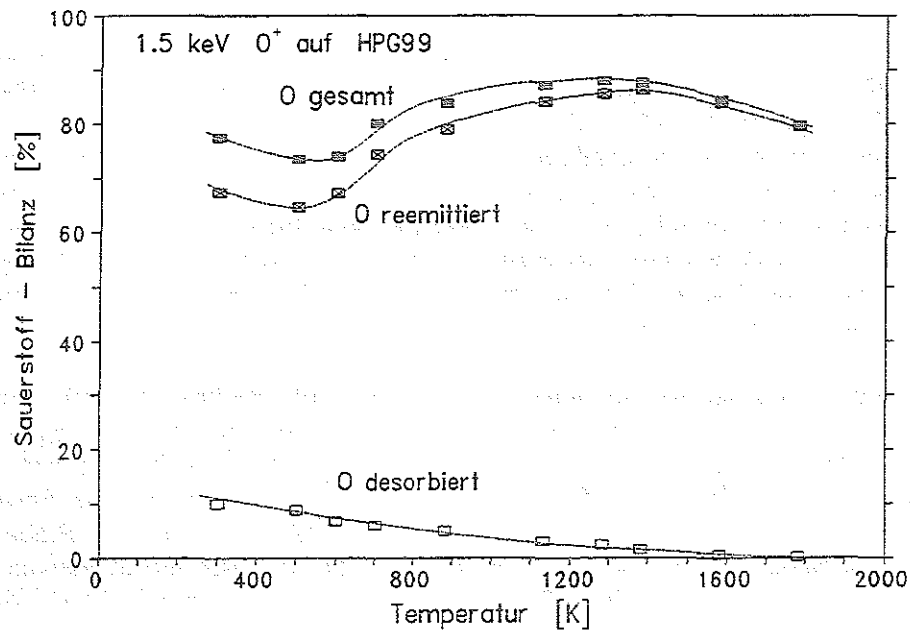


Abb.5-18 Gesamte Sauerstoffbilanz bei der Bestrahlung von Graphit mit 1.5 keV O^+ in Abhängigkeit von der Probentemperatur. Sie ist gebildet aus dem in Form von CO und CO_2 während der Bestrahlung reemittierten sowie bei der Desorption thermisch freigesetzten Sauerstoff.

Dies ist auch in Abb.5-18 zu erkennen, in der die Sauerstoffbilanz während der Bestrahlung (Reemission) und der anschließenden thermischen Desorption in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen ist. Der total während der Bestrahlung reemittierte und anschließend desorbierte Sauerstoff wird dabei durch Integration über die Reemissions- bzw. Desorptionskurven von CO und CO_2 ermittelt und auf den insgesamt implantierten Sauerstoff bezogen. Es fällt auf, daß die Sauerstoffgesamtbilanz für alle Temperaturen leicht kleiner als 1 bleibt. Dies ist wohl nicht auf einen Fehler bei der Kalibrierung des QMS zurückzuführen, da zum einen sowohl bei der "line-of-sight"-Messung als auch bei der Restgasanalyse das gleiche Ergebnis auftritt, und zum anderen, wie in Kap.5.2 erwähnt, bei geringer implantierter O-Fluenz ohne Reemission die thermische Desorption im Rahmen der Genauigkeit der Kalibrierung von $\pm$ 10% vollständig ist. Der fehlende Sauerstoff könnte dagegen auf eine mögliche Zerstäubung von O-Atomen an der Probenoberfläche zurückzuführen sein, oder auf die Emission einer anderen C_xO_y-Komponente; bis zur Masse M=87 konnte jedoch keine andere Komponente weder im Restgas noch in der "line-of-sight"-Anordnung beobachtet werden.

5.5 Weitere Experimente zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen

Zur weiteren Aufklärung der Reaktionsprozesse und zum besseren Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen bei der Bildung und Freisetzung der beobachteten Reaktionsprodukte wurden weitere Ionenstrahlexperimente am System Sauerstoff-Graphit durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden. Dazu zählen Nachbestrahlungsexperimente an zuvor mit Sauerstoff gesättigten Graphitproben, Ionenaustauschexperimente mit ^{16}O und ^{18}O, sowie Untersuchungen an ^{13}C-beschichteten Graphitproben.

5.5.1 Nachbestrahlung von O-gesättigtem Graphit mit Ne^+

In eine Probe aus reinem Graphit (EK98) wurden zunächst 3 keV O^+-Ionen bei Raumtemperatur bis zur Sättigung mit Sauerstoff implantiert, wobei sich, wie in Kap.5.1.1 beschrieben, ein Gleichgewicht zwischen der implantierten O^+-Flußdichte und der von der Probe reemittierten CO- bzw. CO_2-Flußdichte einstellt. Wird der Ionenstrahl ausgeschaltet, so fällt die Reemission instantan ($\leq$ 0.1 s) auf Null zurück und setzt mit gleicher Intensität sofort wieder ein, sobald der O^+-Ionenstrahl erneut auf die Probe gelenkt wird (s.Abb.5-19). Dabei bleibt es ohne Einfluß auf die Höhe des wiedereinsetzenden CO- bzw. CO_2-Reemissionssignals, ob die Zeit zwischen dem Abschalten und dem erneutem Einschalten des Ionenstrahls nur wenige Sekunden oder mehrere Stunden beträgt, solange die implantierte Ionenflußdichte konstant bleibt.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich, wenn die mit Sauerstoff gesättigte Probe anschließend mit 3 keV Ne^+-Ionen bestrahlt wird, deren Reichweitenverteilung in Graphit in etwa derjenigen der bereits implantierten 3 keV O^+-Ionen entspricht. Die Reemission von CO und CO_2 setzt nach Einschalten des Neonstrahls sofort wieder mit annähernd gleicher Flußdichte ein. Bei weiterer Bestrahlung mit Neon fällt die Reemission als Folge der sinkenden O-Konzentration in der Probe annähernd exponentiell ab (s.Abb.5-19). Hier ist jedoch wichtig, daß die chemisch nicht reaktiven Ne^+-Ionen den implantierten Sauerstoff in gleicher Weise als CO und CO_2 freisetzen wie der O^+-Strahl.

Der nach der Ne^+-Bestrahlung noch in der Probe verbliebene Sauerstoff wird bei der anschließenden Desorption fast ausschließlich als CO freigesetzt, und nur ein Anteil von 10% desorbiert als CO_2. Dabei sind die Desorptionspeaks von CO und CO_2 gegenüber der Desorption aus einer O-gesättigten Graphitprobe, bei der sie bei 900 K (CO) bzw. 700 K (CO_2) auftreten, zu höheren Temperaturen von etwa 1200 K (CO) bzw. 1000 K (CO_2) verschoben. Dieses Verhalten ist in Abb.5-20 zusammen mit der Desorption des implantierten Neon dargestellt. Die Desorption des verbliebenen Sauerstoffs (ca. $5 \cdot 10^{15}$ O/cm^2) verhält sich also ähnlich wie nach der Implantation einer gleich geringen O^+-Fluenz.

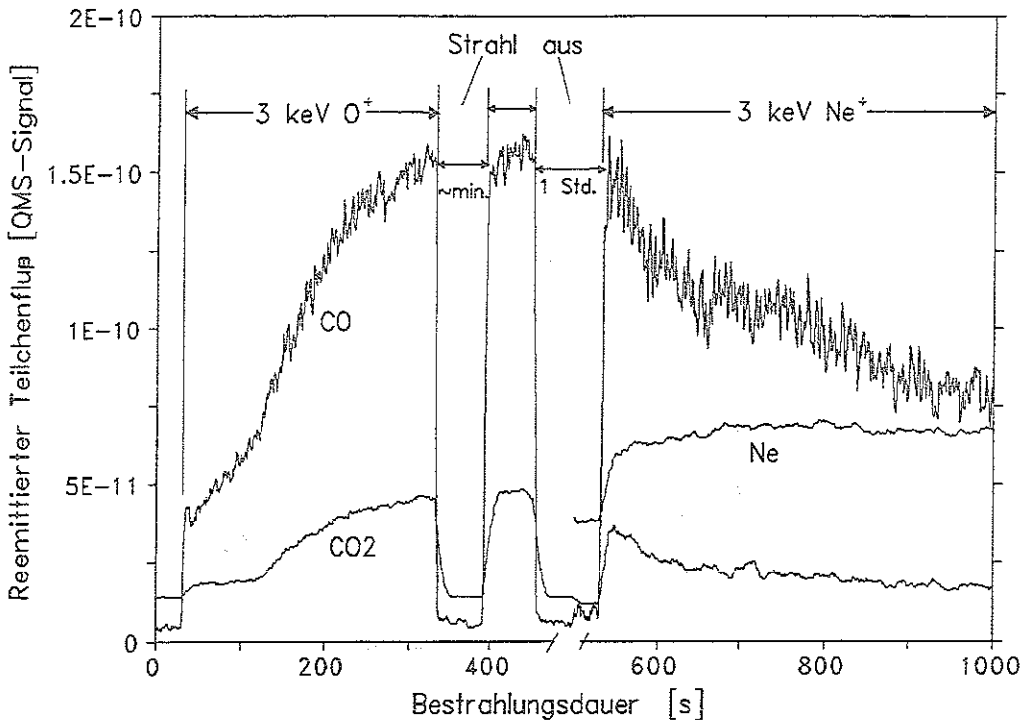


Abb.5-19 Reemission von CO und CO_2 bei der Bestrahlung von Graphit mit 3 keV O^+ und der anschließenden Nachbestrahlung der gesättigten Probe mit 3 keV Ne^+ bei RT.

Das in der Probe zurückgehaltene Neon desorbiert bei etwa 780 K. Der Verlauf der Ne-Desorptionskurve ist dabei asymmetrisch zur Peaktemperatur und entspricht einer Desorptionskurve 1.Ordnung. Dies ergibt sich auch aus der Desorption von Neon nach der Implantation mit unterschiedlichen Ne^+-Fluenzen. Die Peaktemperatur der Ne-Desorption dabei nahezu unabhängig von der bestrahlten Ne-Fluenz.

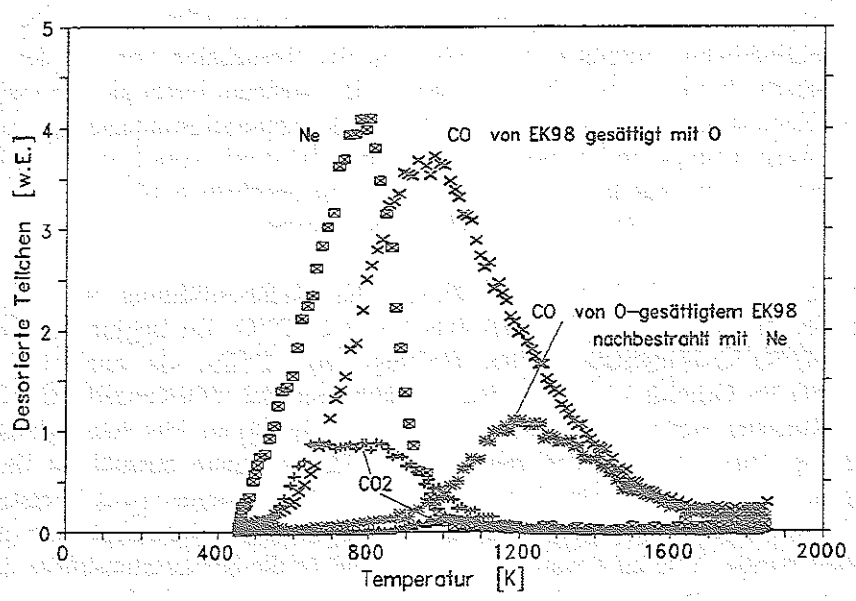


Abb.5-20 Desorptionsspektrum von CO bzw. CO_2 aus mit Sauerstoff gesättigtem Graphit allein sowie nach anschließender Ne^+-Bestrahlung. Miteingetragen ist die thermische Desorption des implantierten Ne bei 780 K.

5.5.2 Isotopenaustauschmessungen mit ^{18}O - ^{16}O in Graphit

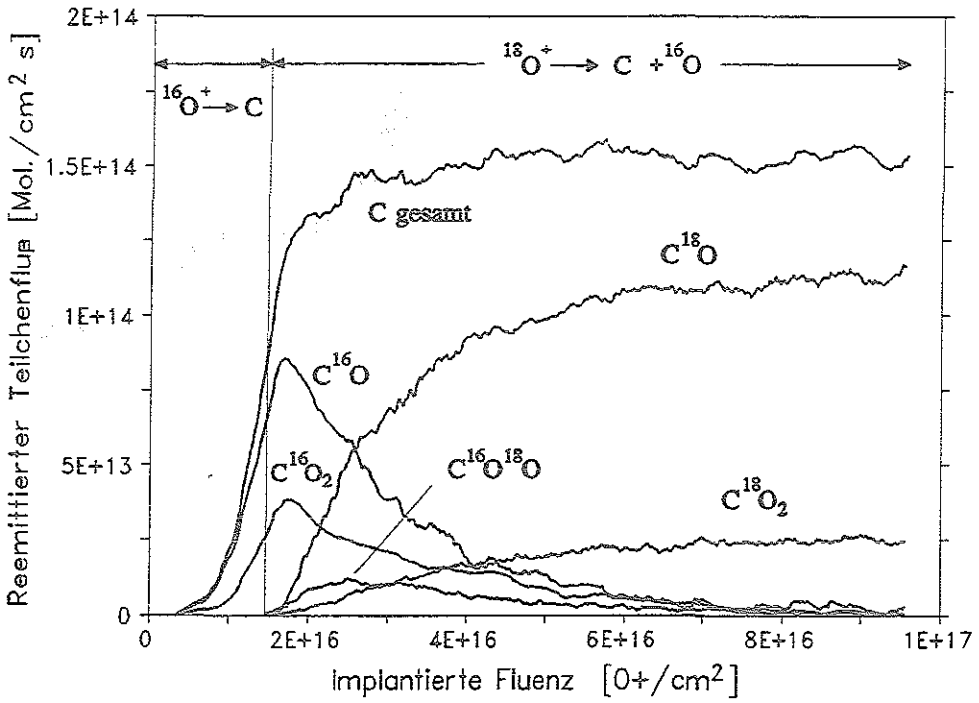


Abb.5-21 Reemission von CO und CO_2 bei der aufeinanderfolgenden Bestrahlung von Graphit mit verschiedenen Sauerstoffisotopen bei RT: zuerst 3 keV $^{16}O^+$ dann 3 keV $^{18}O^+$.

Zur weiteren Aufklärung der Reaktionsmechanismen wurden Isotopenaustauschexperimente durchgeführt. Dabei wurde eine Graphitprobe bei RT mit 3 keV $^{16}O^+$ bis zu einer Fluenz von $1.5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 implantiert, wobei der Graphit noch nicht mit Sauerstoff gesättigt ist, und die Reemission von $C^{16}O$ und $C^{16}O_2$ daher noch in der Anstiegsphase war. Nach ca. 1 Stunde, die für die Umstellung der Ionenquelle auf den Betrieb mit ^{18}O erforderlich war, wurde die Bestrahlung mit 3 keV $^{18}O^+$ fortgesetzt. Es zeigt sich, daß die Reemission von $C^{16}O$ und $C^{16}O_2$ wieder mit der gleichen Teilchenflußdichte einsetzt und, obwohl mit der Reemission von ^{16}O der Anteil der ^{16}O-Konzentration bereits abnimmt, zunächst sogar noch leicht ansteigt, bevor sie dann wie bei der Nachbestrahlung mit Neon aufgrund der weiter sinkenden ^{16}O-Konzentration annähernd exponentiell abfällt (s.Abb.5-21). Dagegen steigt die Reemission des Isotops ^{18}O direkt vom Beginn der Bestrahlung mit ^{18}O aus linear an und erreicht bei weiterer Implantation oberhalb $8 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 die Sättigung, während die Reemission von ^{16}O fast vollständig verschwindet.

Bei der Freisetzung von CO_2 kommt es während der Nachbestrahlung mit $^{18}O^+$ aufgrund der möglichen Isotopenmischung auch zur Reemission von $C^{16}O^{18}O$. Zu Beginn der $^{18}O^+$-Bestrahlung überwiegt die $C^{16}O^{18}O$-Freisetzung dabei diejenige von $C^{18}O_2$, da noch ein Überschuß an implantiertem ^{16}O im Graphit vorhanden ist. Mit abnehmender ^{16}O-Konzentration fällt dann trotz steigender ^{18}O-Konzentration auch der Anteil des gemischten CO_2 ab. Der Anteil des gemischten CO_2 ist hier immer geringer als der des reinen $C^{16}O_2$. Dies könnte sowohl an dem schlechteren Signal/Untergrund-Verhältnis bei der Masse M44, als auch an einer etwas höheren Intensität des $^{16}O^+$-Strahls liegen. Das zeigt der Vergleich mit einer Messung, bei der zuerst $^{18}O^+$ und anschließend $^{16}O^+$ implantiert wurde. Wie zu erwarten, ist insbesondere die Reemissionskurve der Summe aller Reaktionsprodukte gleich gegenüber dem Reemissionsverlauf bei der durchgehenden Bestrahlung mit einem einzigen Sauerstoffisotop.

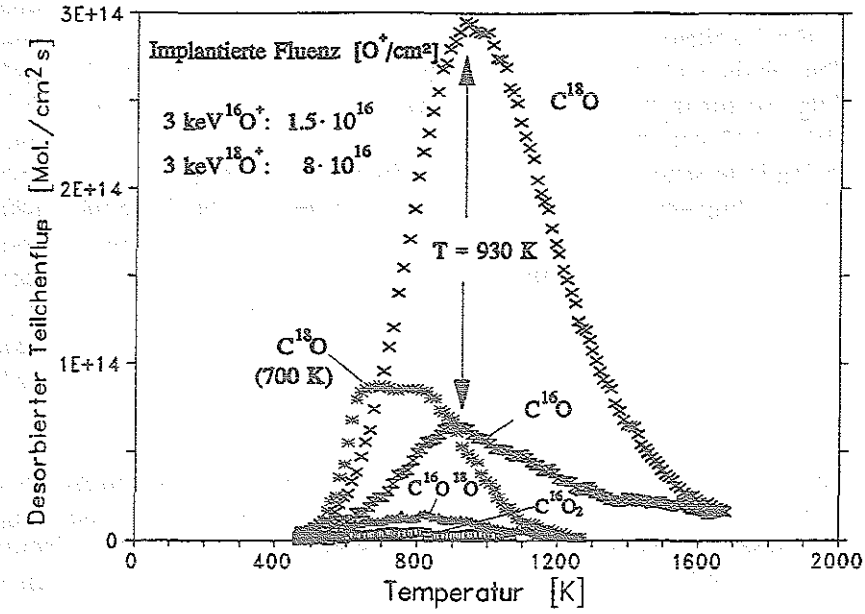


Abb.5-22 Thermische Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs nach der aufeinanderfolgenden Bestrahlung von Graphit bei RT mit $^{16}O^+$ und $^{18}O^+$ bei jeweils 3 keV.

Bei der thermischen Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs nach der oben beschriebenen Bestrahlung mit $^{16}O^+$- und anschließend $^{18}O^+$-Ionen wird der geringe in der Probe verbliebene Anteil des zuerst implantierten Sauerstoffisotops ^{16}O bei der gleichen Temperatur wie der gesättigte Anteil des ^{18}O-Isotops desorbiert, nämlich bei $T_p(CO_2) \approx 750$ K bzw. $T_p(CO) \approx 930$ K (s.Abb.5-22). Im Gegensatz dazu würde die gleiche Menge ^{16}O, allein in Graphit implantiert, bei deutlich höherer Temperatur desorbieren, wie es in Abb.5-4 und auch bei der Nachbestrahlung mit Neon in Abb.5-20 zu erkennen ist. Dies zeigt, daß bei gegebener Implantationsenergie und -Temperatur das Desorptionsspektrum von der totalen zurückgehaltenen Sauerstoffkonzentration in der Probe nach der Bestrahlung abhängt. Ein kleiner Teil des CO_2 ($\approx 10\%$) desorbiert auch als gemischtes Molekül $C^{16}O^{18}O$, während fast kein isotopenreines $C^{16}O_2$ mehr freigesetzt wird.

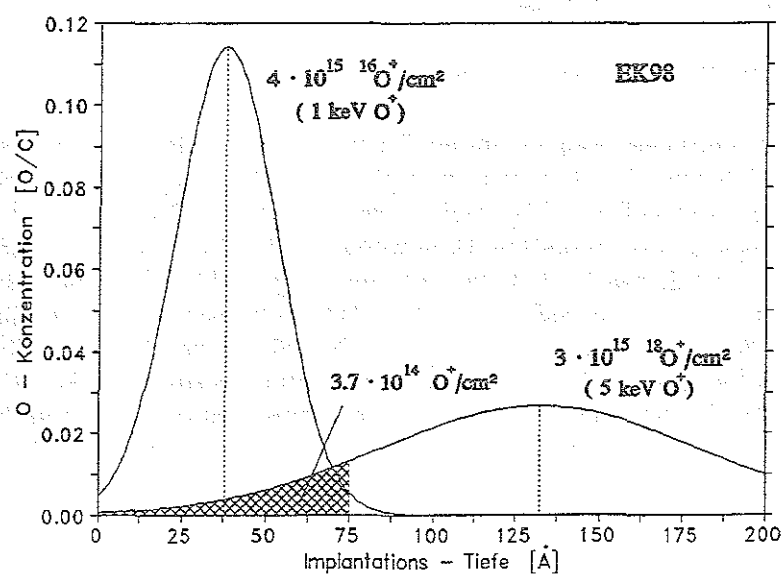


Abb.5-23 Implantationsprofil von 1 keV O^+ bzw. 5 keV O^+ in Graphit (EK98) berechnet nach TRIM unter Annahme einer gaußförmigen Verteilung.

Bei der Implantation beider Sauerstoffisotope mit der gleichen Energie (3 keV O^+) sind beide Isotope mit der gleichen Reichweitenverteilung implantiert und daher räumlich nicht voneinander getrennt. Um zu überprüfen, ob die CO- und CO_2-Bildung bei der Reemission und der Desorption am Ort der Implantation erfolgt, wurde in eine EK98-Probe jeweils eine geringe Fluenz von $4 \cdot 10^{15}$ $^{16}O^+/cm^2$ mit 1 keV sowie $3 \cdot 10^{15}$ $^{18}O^+/cm^2$ mit 5 keV implantiert, bei der noch keine Reemission eingesetzt hat und somit der implantierte Sauerstoff nahezu vollständig in der Probe zurückgehalten wurde. Aus dem in Abb.5-23 gezeigten Implantationsprofil ist zu erkennen, daß die beiden Sauerstoffisotope bis auf einen Überlapp von ca. 10% räumlich gut voneinander getrennt sind. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, daß sich das Implantationsprofil bei der geringen Fluenz in guter Näherung durch ein Gaußprofil beschreiben läßt, wobei die mittleren Eindringtiefen R_p = 38 Å (1 keV O^+) und R_p = 132 Å (5 keV O^+) sowie die zugehörigen Standardabweichungen ΔR_p = 15 Å und ΔR_p = 47 Å mit Hilfe des TRIM-Programms für die Bestrahlung von $^{18}O^+$ in EK98 (ρ = 1.86 g/cm^3) ermittelt wurden.

Bei der thermischen Desorption des implantierten ^{16}O bzw. ^{18}O erkennt man in Abb.5-24a/b, daß alle Desorptionskurven zu höheren Temperaturen verschoben sind, da bei der Implantation die Sättigungskonzentration für jeweils beide Isotope noch nicht erreicht war. Der $C^{16}O$-Peak bei $T_p \approx$ 1150 K ist dabei etwa größer als der bei $T_p \approx$ 1300 K auftretende $C^{18}O$-Peak, da bei der 1 keV $^{16}O^+$-Implantation eine deutlich höhere Sauerstoffkonzentration von O/C $\approx$ 0.11 erreicht wurde als bei der 5 keV $^{18}O^+$-Bestrahlung mit O/C $\approx$ 0.03 und auch die insgesamt implantierte ^{16}O-Fluenz etwas größer war. Aufgrund der nicht erreichten Sättigung beträgt der insgesamt desorbierte CO_2-Anteil nur 6%. Davon entfallen 3% auf $C^{16}O_2$, 2% auf $C^{16}O^{18}O$ und 1% auf $C^{18}O_2$. Die gesamte Anzahl der gebildeten $C^{16}O^{18}O$-Moleküle ist mit $2.5 \cdot 10^{12}$ deutlich geringer als die Anzahl der ^{18}O-Atome, die im Überlappungsbereich deponiert wurden ($\approx 9.5 \cdot 10^{12}$), so daß sich die Bildung der gemischten Moleküle allein durch die lokalen Isotopenkonzentrationen in der Probe erklären läßt und keine Isotopenaustauscheffekte während der Desorption dafür angenommen werden müssen. Des weiteren ist das Verhältnis der bei einer festen Temperatur desorbierten gemischten CO_2-Moleküle zu isotopenreinem $C^{16}O_2$ kleiner, als es bei einem Isotopenaustausch bis zur Oberfläche der Probe zu erwarten wäre. Dies gibt Anlaß zu der Annahme, daß die Bildung der Moleküle nicht an der Probenoberfläche, sondern am Ort der Implantation erfolgt.

5.5.3 Messungen an a-^{13}C:H Schichten auf Graphit

a) Bestimmung des Reaktionsortes bei der chemischen Erosion

Bei den folgenden Versuchen ging es um die Frage, ob der implantierte Sauerstoff am Ende der Reichweite der O^+-Ionen, also dort, wo die implantierten Sauerstoffionen zur Ruhe kommen und eingefangen werden, zu CO bzw. CO_2 reagiert, oder an der Oberfläche, nach einem Transport des Sauerstoffs vom Implantationsort dorthin. Dazu wurden EK98-Proben aus natürlichem Graphit (99% ^{12}C, 1% ^{13}C) mit einem dünnen a-^{13}C:H Film beschichtet [GRO93]. Diese im Labor mit Hilfe einer Glimmentladung in $^{13}CH_4$ hergestellten ^{13}C-Schichten entsprechen dabei in ihrem Aufbau und Eigenschaften den Karbonisierungs-Schichten aus TEXTOR. Sie besitzen eine Dicke von etwa 50 $\pm$ 10 Å. Diese Isotopenschicht ist dünn genug, um mit einem energetischen 5 keV O^+-Ionenstrahl den Sauerstoff hinter der ^{13}C-Schicht im massiven ^{12}C-Graphitmaterial zu deponieren. Bei der Reemission bzw. der Desorption von CO und CO_2 läßt sich dann durch die massenspektrometrische Unterscheidung zwischen ^{13}CO (M31) und ^{12}CO (M30) bzw. $^{13}CO_2$ (M49) und $^{12}CO_2$ (M48) auf den Bildungsort der Moleküle schließen.

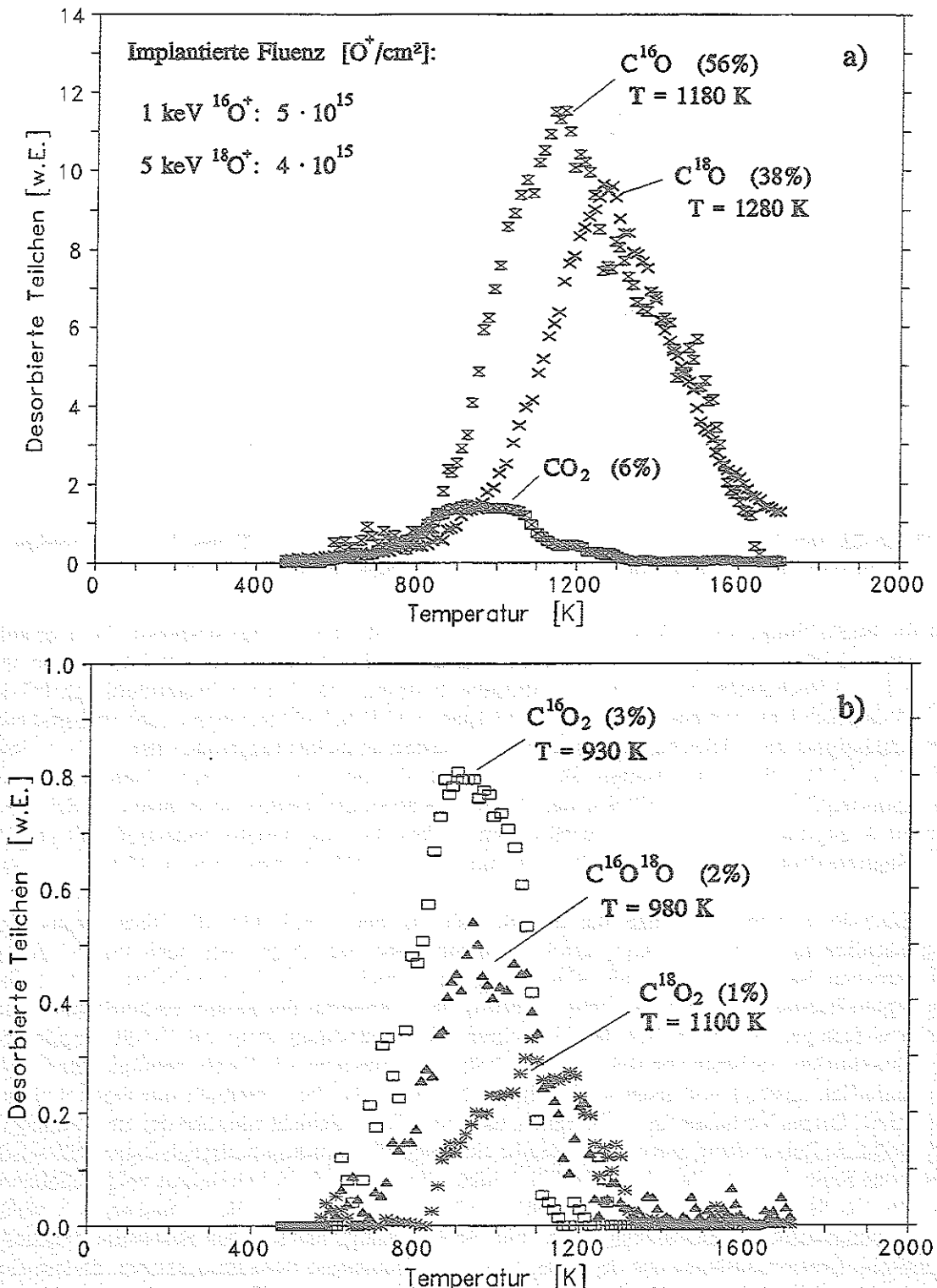


Abb.5-24 Desorptionsspektren von CO (a) und CO_2 (b) nach der Implantation von 1 keV $^{16}O^+$ und 5 keV $^{18}O^+$ mit jeweils geringer Fluenz (4 - 5·10^{15} O/cm^2).

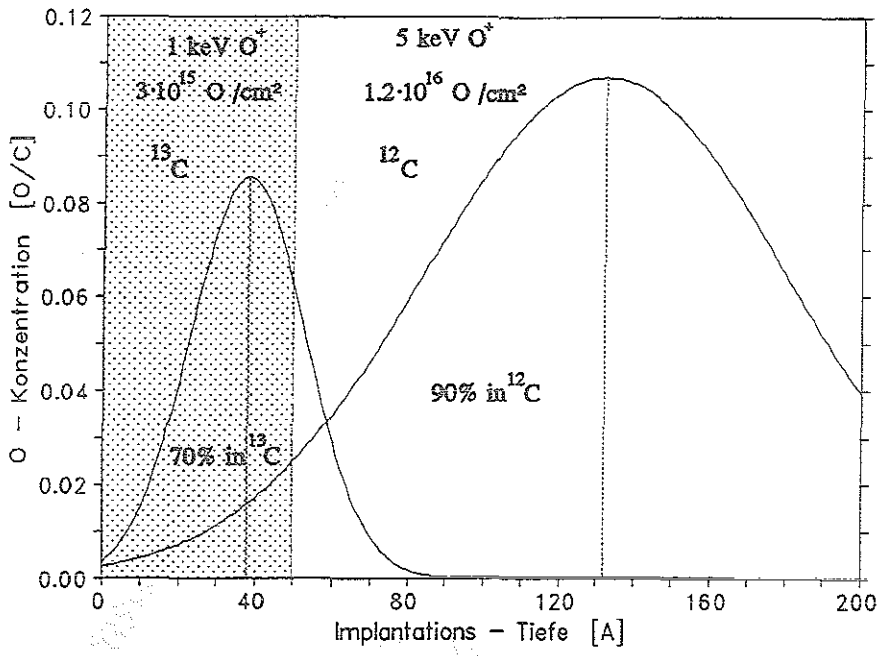


Abb.5-25 Implantationsprofil von 1 keV bzw. 5 keV O^+ in der ^{13}C-beschichteten Graphitprobe ermittelt nach TRIM-Rechnungen. Die Dicke der ^{13}C-Schicht beträgt ca. 50 Å.

Für die Bestrahlungen mit 1 keV O^+ bzw. 5 keV O^+ sind die Implantationsprofile in einer solchen ^{13}C-beschichteten Graphitprobe in Abb.5-25 dargestellt. Die Reichweitenverteilung wurde wieder durch TRIM-Rechnungen und unter der Annahme bestimmt, daß bei der Bestrahlung mit O^+-Ionen im keV-Bereich Unterschiede zwischen der amorphen a-C:H Schicht und dem Graphitsubstrat (EK98) vernachlässigbar sind. Dies hat sich auch bei Messungen an dicken (gegenüber der Eindringtiefe der Ionen) a-^{13}C:H Schichten bestätigt. Man sieht, daß die mit 1 keV in einer Tiefe von ≈ 38 Å implantierten O^+-Ionen zu ca. 70% in der ^{13}C-Schicht deponiert werden, wenn man eine Schichtdicke von 50 Å zugrunde legt. Dagegen wird der mit 5 keV O^+ implantierte Sauerstoff mit ca. 132 Å Eindringtiefe deutlich hinter der ^{13}C-Beschichtung zu etwa 90% im massiven ^{12}C-Graphit deponiert.

In Abb.5-26 erkennt man, daß bei der Bestrahlung mit 1 keV O^+ die Reemission zunächst hauptsächlich in Form von $^{13}CO_x$ erfolgt. Entsprechend dem Anteil des auch im ^{12}C zur Ruhe gekommenen Sauerstoffs wird ein kleinerer Beitrag auch als $^{12}CO_x$ reemittiert. Sind 50% des gesättigten Reemissionssignals erreicht, so beträgt das Verhältnis der gesamt reemittierten Moleküle beider C-Isotope: $^{13}C/^{12}C \approx 3.2$. Mit fortschreitender Bestrahlung steigt die ^{13}C-Reemission bis zu einer maximalen Ausbeute von 0.4 an und fällt danach langsamer wieder ab, während der ^{12}C-Anteil kontinuierlich ansteigt und nach einer Fluenz $> 7 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 deutlich die Gesamtreemission dominiert. Dieses Verhalten ist verständlich, da die a-^{13}C:H - Schicht während der Bestrahlung durch physikalische Zerstäubung und die dargestellte chemische Erosion kontinuierlich abgetragen wird, und somit das Implantationsprofil des Sauerstoffs immer weiter in die ^{12}C-Unterlage vorgeschoben wird, bis die ^{13}C-Schicht schließlich vollständig erodiert ist. Legt man die gemessene physikalische Zerstäubungsausbeute von 0.2 zugrunde und berücksichtigt die mit der Bestrahlung ansteigende chemische Erosionsausbeute aus der Integration der gemessenen Reemissionskurve, so läßt sich die implantierte Fluenz in eine Abtragungsrate der Schicht umrechnen. Danach sollte eine 50 Å dicke Schicht nach der Bestrahlung mit $\geq 6 - 7 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 abgetragen sein. Das stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit recht gut mit der beobachteten Reemission des $^{13}C/^{12}C$-Verhältnisses überein. Der auch für Fluenzen $> 7 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 noch vorhandene kleine Anteil an reemittiertem $^{13}CO_x$ (< 0.05) stammt dabei aus dem nicht so schnell gesättigten Randbereich der bestrahlten Probenfläche.

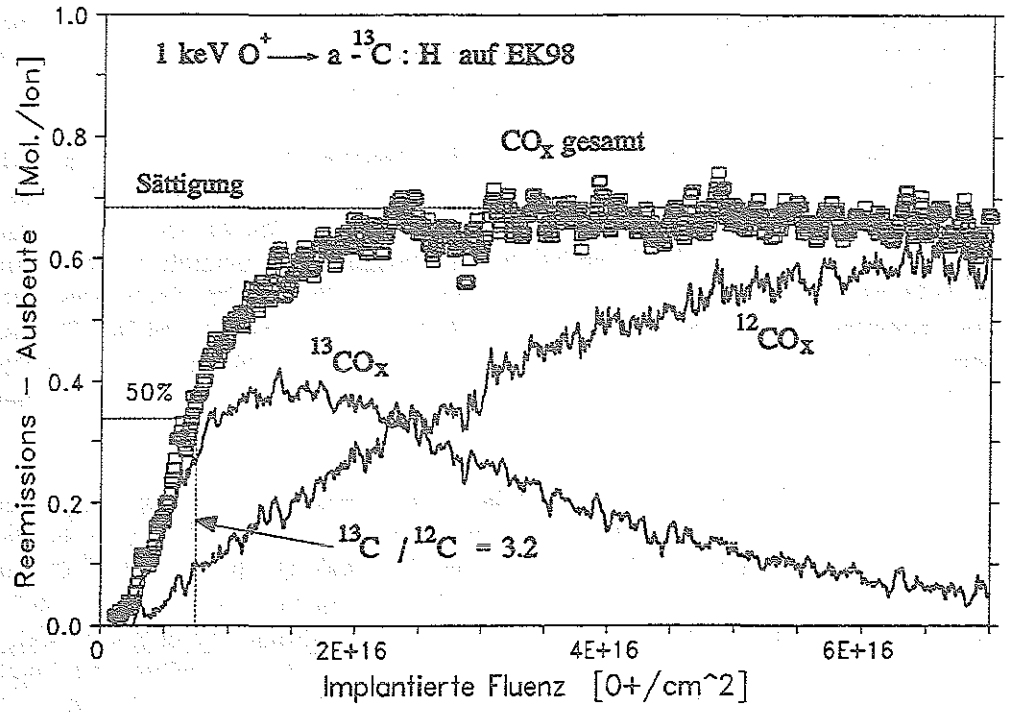


Abb.5-26 Reemission von CO und CO_2 (zusammengefaßt als CO_x) während der Implantation in eine ca. 50 Å dicke a-^{13}C:H Schicht auf EK98 mit 1 keV O^+ bei Raumtemperatur.

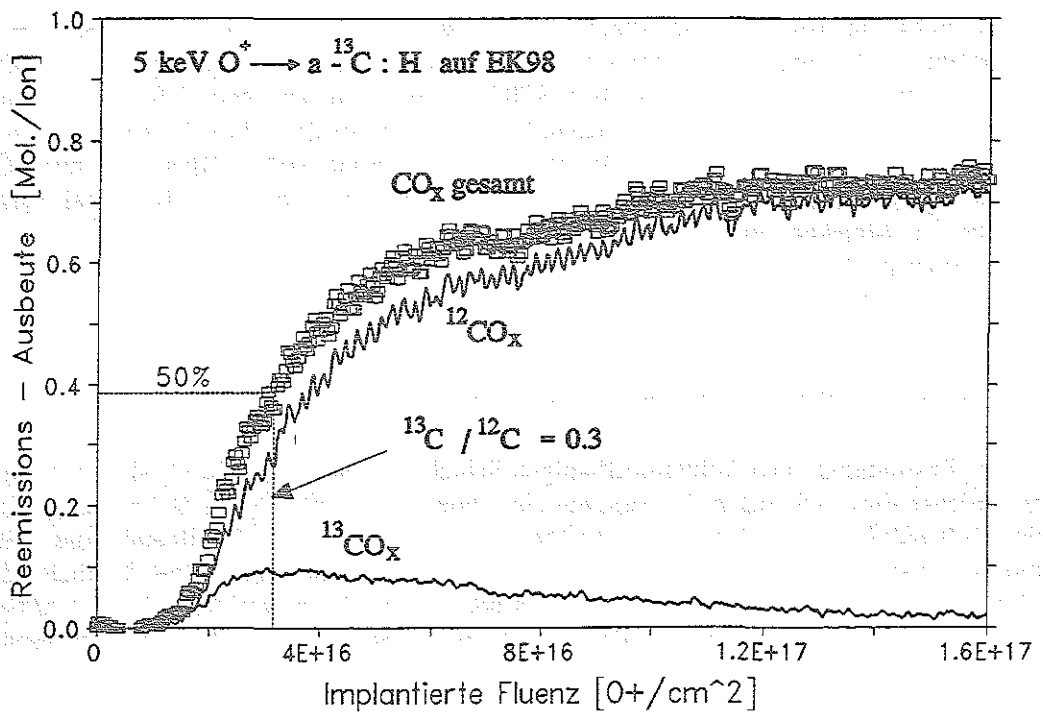


Abb.5-27 Reemission von CO und CO_2 (zusammengefaßt als CO_x) während der Implantation von 5 keV O^+ bei RT, die hauptsächlich hinter eine ca. 50 Å dicke a-^{13}C:H Schicht auf EK98 erfolgt.

Bei der Bestrahlung mit 5 keV O^+, die in Abb.5-27 dargestellt ist, wird dagegen mit dem Einsatz der Reemission der Hauptteil des Sauerstoffs in Form von $^{12}CO_x$ freigesetzt, neben einem kleinen Anteil an $^{13}CO_x$, der anzeigt, daß bei Einsetzen der Reemission die ^{13}C-Schicht noch vorhanden ist. Bei 50% der Reemissionssättigung beträgt das Isotopenverhältnis $^{13}C/^{12}C$ nur $\approx$ 0.3.

Daraus geht klar hervor, daß die bei der Reemission freigesetzten CO- und CO_2-Moleküle direkt am Implantationsort, also dort, wo der implantierte Sauerstoff eingefangen wird und zur Ruhe kommt, gebildet, unter dem weiteren Ionenbeschuß freigesetzt und *als Molekül* zur Oberfläche transportiert werden. Insbesondere wird bei der Reemission der implantierte Sauerstoff weder atomar noch molekular als O_2 im Implantationsbereich freigesetzt und als solches zur Oberfläche transportiert, von wo er dann zusammen mit einem ^{13}C-Atom als $^{13}CO_x$ emittiert werden müßte. Der Anteil an freigesetztem $^{13}CO_x$ entspricht vielmehr dem mit zunehmender Bestrahlung auch in der Oberfläche angereicherten Sauerstoff, bevor für Fluenzen $> 5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 die ^{13}C-Schicht zunehmend abgetragen wird.

Auch bei der thermischen Desorption wird der implantierte Sauerstoff als CO- bzw. CO_2-Molekül von dort freigesetzt, wo er bei der Implantation im Material eingefangen wurde. Das zeigt die Desorption einer geringen implantierten Fluenz mit $3 \cdot 10^{15}$ O^+/cm^2 für 1 keV O^+ bzw. $1.2 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 für 5 keV O^+, die jeweils vollständig in der Probe zurückgehalten wurde (s.Abb.5-28 und Abb.5-29). Bei der oberflächennahen Implantation mit 1 keV O^+ erfolgt die Desorption zu 60% als $^{13}CO_x$, und zu 40% als $^{12}CO_x$, was gut mit der in Abb.5-25 dargestellten Reichweitenverteilung des implantierten Sauerstoffs übereinstimmt, nach der bei dieser Bestrahlung ca. 70% des Sauerstoffs in der ^{13}C-Schicht deponiert sind. Der mit 5 keV implantierte Sauerstoff desorbiert dagegen zu 90% als $^{12}CO_x$ und nur zu 10% als $^{13}CO_x$, ebenfalls in Übereinstimmung mit der berechneten Reichweitenverteilung. Folglich liegt auch der Desorption eine molekulare Freisetzung von CO und CO_2 aus der Implantationstiefe durch die thermische Anregung zugrunde.

Auffallend an den in Abb.5-28 und Abb.5-29 gezeigten Desorptionsspektren ist dabei, daß der mit 5 keV implantierte Sauerstoff bei etwas höherer Temperatur desorbiert ($T_p(CO) \approx 1100$ K) als der mit 1 keV implantierte Sauerstoff ($T_p(CO) \approx 970$ K), obwohl die erreichte O-Konzentration im Fall der 5 keV Bestrahlung mit O/C $\approx$ 0.11 leicht höher lag als bei der 1 keV Bestrahlung mit O/C $\approx$ 0.09, wie aus der Abb.5-25 hervorgeht. Außerdem desorbieren in beiden Fällen ^{13}CO und ^{12}CO bzw. $^{13}CO_2$ und $^{12}CO_2$ mit der jeweils gleichen Peaktemperatur, obwohl der jeweilige Anteil verschieden ist und die ^{13}C-Moleküle in beiden Fällen von einem der Oberfläche nähergelegenen Ort aus freigesetzt werden. Die möglichen Mechanismen, die dafür verantwortlich sind, werden ausführlicher in Kap.6.2 diskutiert.

2) Bestimmung der Schichtdicke eines Graphitfilms

Da bei der Bestrahlung einer kohlenstoffhaltigen Schicht mit energetischen O^+-Ionen diese Schicht im wesentlichen durch chemische Erosion mit einer hohen Ausbeute von ca. 0.7 abgetragen wird, ist es prinzipiell möglich, aus einer massenspektrometrischen Aufnahme des Reemissionsverlaufs der Reaktionsprodukte die Abtragungsrate der Schicht, und damit bei bekannter Ionenflußdichte die Dicke einer Kohlenstoffschicht zu ermitteln. Dazu ist es notwendig, die zu bestimmende Schicht von einem unterliegenden Substratmaterial unterscheiden zu können. Das kann z.B. durch die Verwendung von nicht C-haltigem Material, oder auch durch den Einsatz des Kohlenstoffisotops ^{13}C erreicht werden.

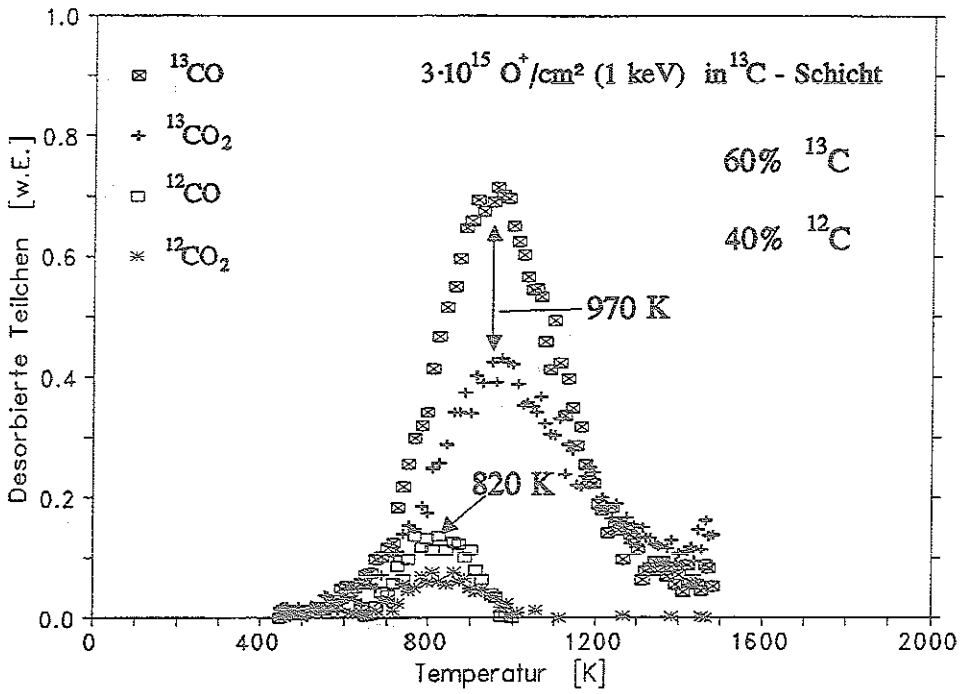


Abb.5-28 Thermisches Desorptionsspektrum von CO und CO_2 der C-Isotope ^{12}C und ^{13}C nach der Implantation von 1 keV O^+ bei Raumtemperatur in eine a-^{13}C:H Schicht auf EK98.

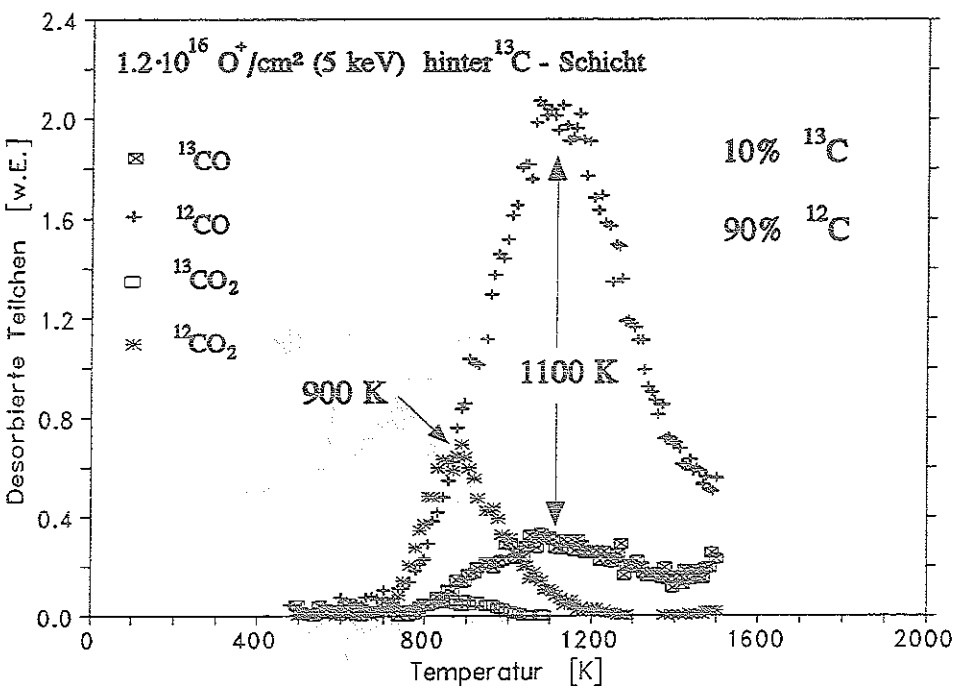


Abb.5-29 Thermisches Desorptionsspektrum von CO und CO_2 der C-Isotope ^{12}C und ^{13}C nach der Implantation von 5 keV O^+ im wesentlichen hinter eine a-^{13}C:H Schicht auf EK98.

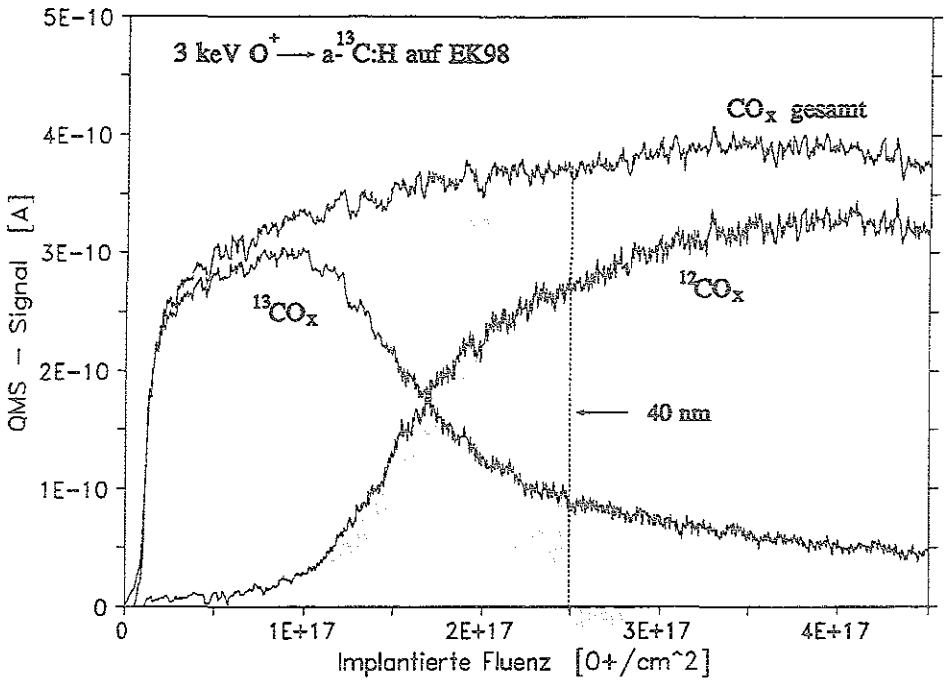


Abb.5-30 Bestimmung der Schichtdicke einer a-^{13}C:H - Schicht auf einer EK98-Unterlage mittels chemischer Erosion der Graphitschicht durch die Bestrahlung mit 3 keV O^+ bei RT und Messung des Reemissionsverlaufs der Reaktionsprodukte CO und CO_2. Die Schicht ist vollständig abgetragen, wenn das $^{12}CO_x$-Reemissionssignal von EK98 die Sättigung erreicht. Die erodierte Schichtdicke läßt sich dann aus der chemischen Erosionsausbeute und der implantierten O-Fluenz ermitteln.

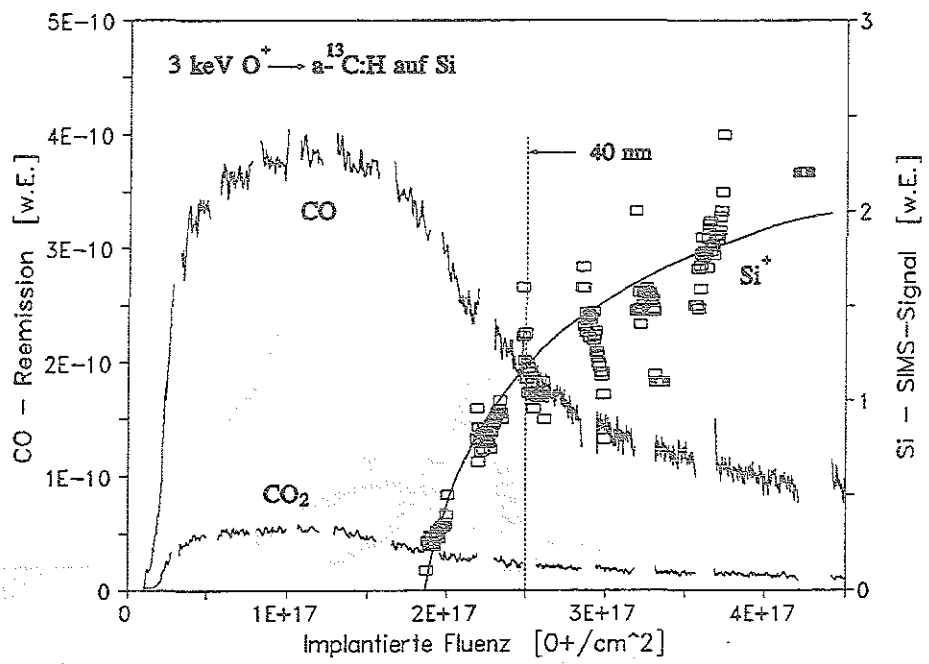


Abb.5-31 Bestimmung der Schichtdicke einer Graphitschicht auf reiner Si-Unterlage. Als Maß für die chemisch erodierte Schicht dient hier sowohl der Abfall der CO-Reemission als auch der Anstieg des Si^+-SIMS-Signals.

Abb.5-30 zeigt als Beispiel das CO-Reemissions-Signal von ^{12}C und ^{13}C beim Abtragen einer ca. 50 nm dicken a-^{13}C:H - Schicht von einer massiven ^{12}C-Unterlage aus EK98 durch die Bestrahlung mit 3 keV O^+-Ionen. Man sieht, daß zunächst nur ^{13}CO reemittiert, bis mit abfallendem ^{13}CO-Signal die Reemission von ^{12}CO einsetzt. Das ^{12}CO-Signal erreicht nach Abtragung der ^{13}C-Schicht die gleiche Intensität wie das ^{13}CO-Signal zuvor, was darauf hindeutet, daß die chemische Erosion der a-C:H - Schicht mit derjenigen von EK98 übereinstimmt. Betrachtet man die a-C:H - Schicht als vollständig abgetragen, wenn das ^{12}CO-Signal den Sättigungsbereich erreicht hat bzw. das ^{13}CO-Signal auf den 1/e-ten Teil der maximalen Reemission abgefallen ist, so erhält man eine Schichtdicke von ca. 40 nm. Messungen mit Hilfe der ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung ergaben an diesen Schichten eine Dicke von etwa 50 - 60 nm [WES93].

Ein entsprechendes Ergebnis erhält man, wenn die a-C:H - Schicht auf einem reinen Siliziumsubstrat aufgebracht ist. Als Maß für die Schichtdicke ergibt sich dann neben dem abfallenden CO-Signal auch der Anstieg eines Si^+-Ionensignals, das durch den Anteil der bei der physikalischen Zerstäubung des Siliziums auftretenden Sekundärionen im QMS als direktes SIMS-Signal hervorgerufen wird. Dies ist in Abb.5-31 gezeigt.

5.6 Fehlerbetrachtungen

Die bei der massenspektrometrischen Bestimmung der Erosionsausbeute auftretende Ungenauigkeit ΔY war im wesentlichen durch die Fehler bei der Kalibrierung des Massenspektrometers $\Delta\epsilon$ und bei der Messung des implantierten Ionenflusses $\Delta\phi$ gegeben und betrug dafür jeweils etwa $\pm$ 5% (s.Kap.3.4.3). Wegen $Y \sim \epsilon/\phi$ ergab sich bei den während der Messung vorliegenden Teilchenflüssen im Bereich 10^{12} [#/s] aus der Fehlerfortpflanzung eine Meßunsicherheit von $\pm$ 10% für die Erosionsausbeuten bei der Restgasanalyse.

Beim direkten Nachweis der Teilchen ergaben sich in etwa diegleichen Unsicherheiten für die Erosionsausbeuten von CO und CO_2. Da die Empfindlichkeit des Massenspektrometers für die Boroxide nicht experimentell ermittelt, sondern aus berechneten bzw. der Literatur entnommenen Werten für die Transmission und den Ionisationsquerschnitt der einzelnen Boroxide bestimmt wurde (s.Kap.4.2), sind bei den entsprechenden Erosionsausbeuten Meßunsicherheiten von bis zu $\pm$ 20% möglich (s.Kap.7.2.1).

Der Fehler bei der Energieverteilung der Teilchen ergab sich hauptsächlich durch Unsicherheiten in der Bestimmung der Flugzeiten der Ionen im Massenspektrometer, die unterhalb von etwa 5% lagen.

6. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse mit einfachen Modellvorstellungen zur Reemission und Desorption

Um die im vorherigen Kapitel beschriebenen Ergebnisse bei der Wechselwirkung von energetischen Sauerstoffionen mit Graphit detailliert diskutieren zu können und für die beobachteten Erscheinungen die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen weiter aufzuklären, werden hier einige einfache Modellvorstellungen betrachtet. Dabei wird die Freisetzung von CO und CO_2 während der Bestrahlung (Reemission) sowie bei der Ausheizung der Probe (Desorption) getrennt betrachtet, da beiden Prozessen unterschiedliche Mechanismen zur Freisetzung des implantierten Sauerstoffs zugrunde liegen.

6.1 Reemissionsmechanismus

6.1.1 Modell für die Sauerstoffrückhaltung und chemische Erosion

Für die Wasserstoffrückhaltung und den Isotopenaustausch bei der Bestrahlung von Graphit mit energetischen H^+- bzw. D^+-Ionen haben Doyle et al. ein sogenanntes "local mixing model" (LMM) entwickelt [DOY80], welches die experimentell gefundenen Ergebnisse für die Implantation und das Rückhaltevermögen von Wasserstoff gut erklärt. Prinzipiell ist dieses Modell auch auf die Bestrahlung mit Sauerstoffionen übertragbar, wenn einige zusätzliche Annahmen berücksichtigt werden [BRI87].

Das Modell geht davon aus, daß der einfallende Sauerstoff zunächst dort im Material eingefangen wird, wo er durch die Abbremsung zur Ruhe kommt. Das geschieht solange, bis die sich lokal aufbauende Sauerstoffkonzentration einen Sättigungswert N_s erreicht. Zusätzlicher Sauerstoff, der in der gesättigten Zone implantiert wird, führt zur Freisetzung einer äquivalenten Menge an Sauerstoff, wobei die Isotopenzusammensetzung des freigesetzten Sauerstoffs derjenigen in der Implantationszone selbst entspricht. Dabei ist es zunächst unerheblich, in welcher Form der überschüssige Sauerstoff wieder freigesetzt wird. In diesem Modell ist vernachlässigt, daß die fortwährende Implantation des Sauerstoffs zu einer chemischen Erosion mit einer Ausbeute von $Y_{chem} \approx 0.7$ [REF94], sowie zur physikalischen Zerstäubung des Kohlenstoffs mit einer Ausbeute von $Y_C = 0.32$ (für 3 keV O^+) [ECK93] führt. Dadurch wird eine kontinuierliche Veränderung des Implantationsprofils verursacht, die berücksichtigt werden muß. Eine solche Erweiterung des LMM für die Anwendung auf schwerere Projektil-Ionen, wie z.B. O^+, ist von Brice et al. durchgeführt worden [BRI87] und soll hier kurz erläutert werden (s.Abb.6-1).

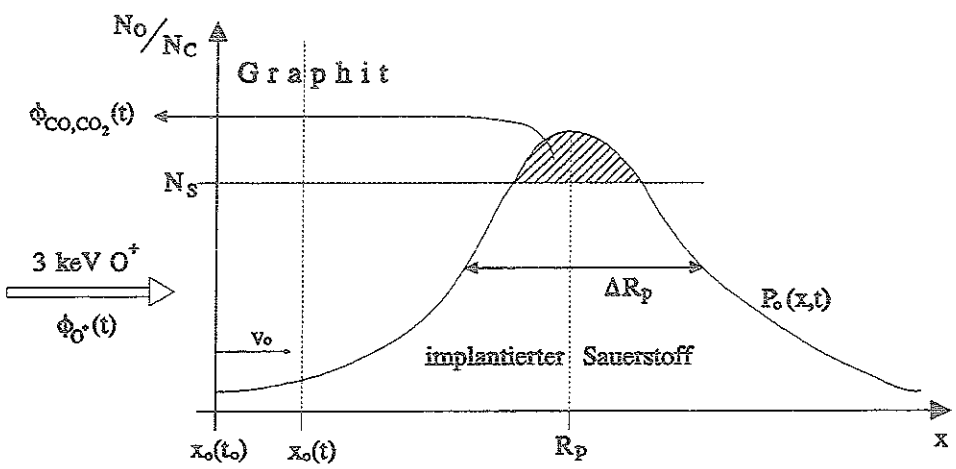


Abb.6-1 Schematische Darstellung des erweiterten "local mixing model" für die Sauerstoffrückhaltung und Reemission bei der Implantation von O^+ in Graphit.

$N_O(x,t)$ sei die Anzahldichte der implantierten Sauerstoffatome in der Tiefe x zur Zeit t im Substratmaterial, $\phi_O(t)$ die einfallende Flußdichte der O^+-Ionen auf die Targetoberfläche, die bei $x_o(t)$ liegt, und $P_O(x,t)$ das normierte O-Implantationsprofil. Weiter sei $N_C(x,t)$ die Anzahldichte der C-Targetatome und der begrenzende Sättigungswert $N_s=(N_O/N_C)_s$. In der Implantationszone, wo $N_O < N_s \cdot N_C$ gilt, also noch keine lokale Sättigung erreicht ist, erhält man dann für die Entwicklung der Implantationskonzentration:

$$\frac{dN_O}{dt} = \phi_O \, P_O(x,t) - v_o \, N_O(x,t) \, \delta(x-x_o(t)) \quad . \tag{6-1}$$

Der erste Term der Gleichung beschreibt dabei den lokalen Anstieg der implantierten Sauerstoffatome, während der zweite Term den Verlust bereits implantierter Sauerstoffatome infolge der Oberflächenzerstäubung berücksichtigt. Darin sind $v_o = dx_o/dt$ die Abtragungsrate der Oberfläche und $\delta(x-x_o(t))$ die Dirac'sche Deltafunktion. Die Oberflächenzerstäubung beeinflußt die implantierte Sauerstoffkonzentration $N_O(x,t)$ durch zwei Effekte: einerseits durch den Materialverlust, beschrieben durch die δ-Funktion, und andererseits durch die Änderung des Implantationsprofils $P_O(x,t)$, da die nachfolgend implantierten Ionen durch den Verlust von Oberflächenmaterial tiefer ins Material eindringen und somit das Profil weiter ins Probeninnere verschieben.

Für eine noch detailliertere Rechnung muß auch die Änderung der Materialzusammensetzung während des Beschusses durch die sich ansammelnden implantierten Teilchen und daher auch die Wechselwirkung der einfallenden Ionen mit den bereits implantierten O-Atomen berücksichtigt werden. Das führt zu einer Inhomogenität des Targetmaterials und damit zu nichtlinearen Änderungen in $P_O(x,t)$. Brice und Wampler führen dazu eine Methode ein (MEAS = method of equivalent atomic stopping), in der das lokal räumlich inhomogene Targetmaterial durch ein äquivalentes homogenes Material mit einer entsprechend zugeordneten Standard-Atomsorte ersetzt wird, und führen eine Transformation der Tiefenvariable x durch, so daß das Implantationsprofil unabhängig von der Materialzusammensetzung und der Bestrahlungsdauer wird [BRI87].

Ein daraus ermitteltes Tiefenprofil für die 3 keV O^+-Implantation in Graphit in Abhängigkeit der O^+-Fluenz zeigt die Abb.6-2. Man erkennt darin, daß eine vollständige Sättigung der Probe bis zur Eindringtiefe nach der Implantation von ca. $5 \cdot 10^{16}$ O/cm^2 erreicht wird, was mit dem in Kap.5.1 gezeigten Reemissionsverlauf gut übereinstimmt (s.Abb.5-1 bzw. 5-2). Dort wurde für Fluenzen $\geq 5 \cdot 10^{16}$ O/cm^2 ein quasi-Gleichgewicht in der Reemission erreicht, welches als Erreichen der Sättigung im Implantationsbereich gedeutet werden kann. Allerdings zeigt der dortige Reemissionsverlauf auch, daß etwa bis zum Erreichen der Sättigung der Anteil der chemischen Erosion im Verlustterm der Gl.(6-1) zur Berechnung des Implantationsprofils und des Rückhaltevermögens vernachlässigt werden kann, d.h. bis zum vollständigen Aufbau der Sättigung, die dieses Modell ja beschreibt, ist für die Abtragung der Oberfläche eigentlich nur die physikalischen Zerstäubung mit $Y_C \approx 0.3$ (für 3 keV O^+) verantwortlich.

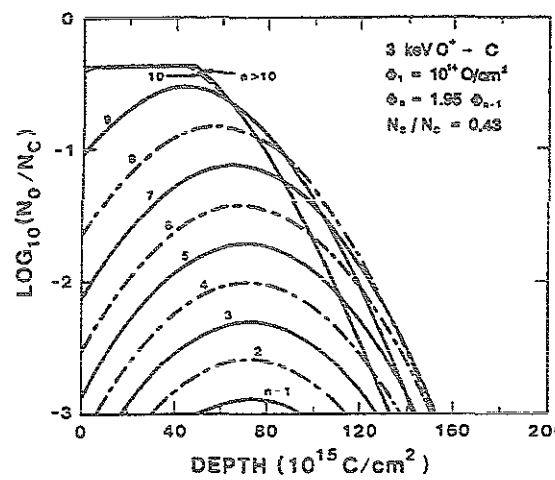


Abb.6-2 Tiefenprofil für die Implantation von 3 keV O^+ in Graphit, ermittelt nach dem LMM aus Gl.(6-1) in Abhängigkeit von der O^+-Fluenz [BRI87].

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen wurde nun das oben vorgestellte Modell nach Gl.(6-1) dazu benutzt, um das gemessene Anlaufverhalten der CO- und CO_2-Reemission zu modellieren. Dazu wurden folgende Annahmen gemacht: der implantierte Sauerstoff wird nach Überschreiten der lokalen Sättigung allein in Form von CO freigesetzt (CO_2 wird dabei vernachlässigt), und der an der Oberfläche befindliche Kohlenstoff (und Sauerstoff) wird durch physikalische Zerstäubung mit einer Ausbeute von $\approx$ 0.3 abgetragen. Um die damit berechnete Reemissionskurve an die gemessene CO-Reemission anzupassen, wird die Sättigungskonzentration N_s als Fit-Parameter benutzt. In Abb.6-3 erkennt man, daß der so ermittelte Reemissionsverlauf in seinem Anlaufverhalten sehr gut an die Messung angepaßt werden kann, wenn man eine Sättigungskonzentration von N_s = 0.2 O/C annimmt. Dieses Ergebnis stimmt zudem auch gut mit der in Kap.5.3 aus der Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs ermittelten Sättigungskonzentration überein, die dort unter Annahme der vollständigen Sättigung bis zur Implantationstiefe unabhängig von der Implantationsenergie zu 0.2 - 0.25 O/C bestimmt wurde.

Die allein auf der Freisetzung nach Überschreiten der lokalen Sättigung beruhende Reemission setzt im gerechneten Modell abrupt oberhalb einer Fluenz von ca. $1.5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 ein (s.Abb.6-3) und folgt danach sehr gut dem gemessenen Reemissionsverlauf. Der Anteil, der einer Freisetzung allein durch die Oberflächenzerstäubung entspricht, spielt bis zum Einsatz der chemischen Erosion keine Rolle, und selbst nach Erreichen der Sättigung für > $5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 sind gerade erst etwa 1.5 nm der Oberfläche durch Zerstäubung abgetragen. Der leichte Anstieg der gemessenen Reemission für Fluenzen < $1.5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 kann darauf zurückgeführt werden, daß die Freisetzung nicht schlagartig mit dem lokalen Erreichen der Sättigungskonzentration sondern bereits etwas früher mit allmählich ansteigender O-Konzentration einsetzt.

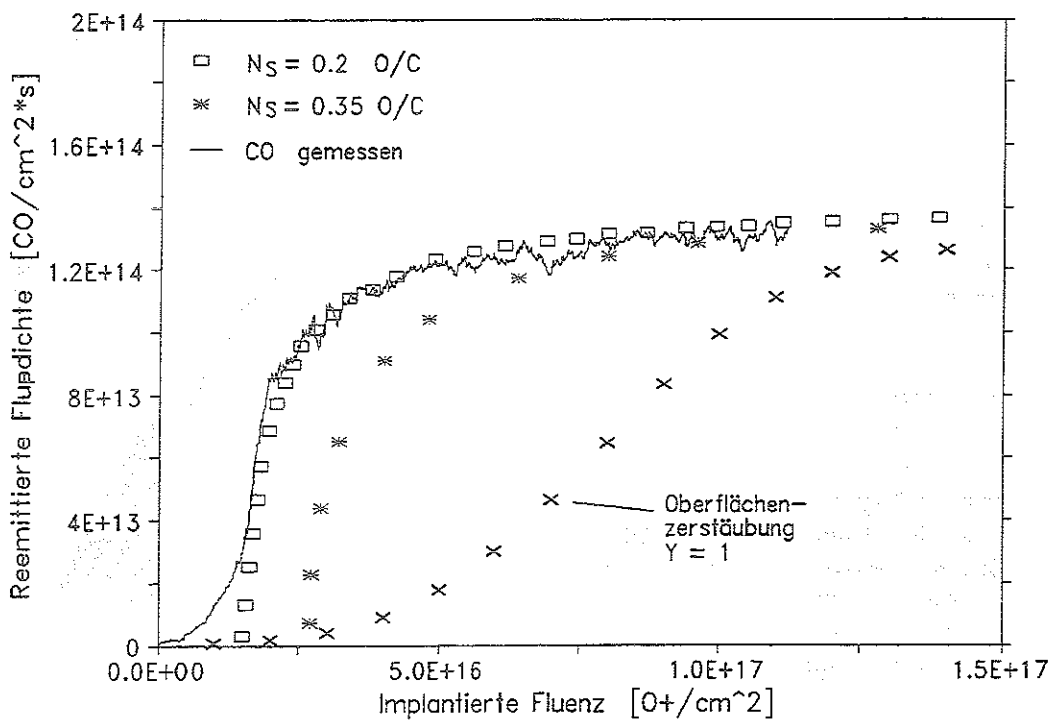


Abb.6-3 Vergleich des experimentell ermittelten Anlaufverhaltens der CO-Reemission von Graphit bei der Bestrahlung mit 3 keV O^+ (durchgezogene Kurve) mit verschiedenen Modellen zur CO-Freisetzung: Lokales Sättigungsmodell mit verschiedener Sättigungskonzentration (0.2 bzw. 0.35 O/C) bzw. Freisetzung allein durch physikalische Oberflächenzerstäubung (Y_{phys} = 1).

Das zeigt auch die Nachbestrahlung von O-gesättigtem Graphit mit Neon (Kap.5.5.1), bei welcher der in der Probe verbliebene Sauerstoff auch bei sinkender Konzentration weiter reemittiert wird, solange die Ne^+-Bestrahlung anhält. Es ist daher naheliegend anzunehmen, daß der implantierte Sauerstoff im Falle der chemischen Erosion ausschließlich ioneninduziert und damit proportional zur einfallenden Ionenflußdichte ϕ_O und zur bereits aufgebauten O-Konzentration N_O freigesetzt wird. Diese Reemission wird dann maximal, wenn der implantierte Sauerstoff eine bestimmte Sättigungskonzentration N_s bis zur Implantationstiefe erreicht hat. Demnach kann man für die reemittierte CO- bzw. CO_2-Flußdichte folgenden Ansatz machen

$$\phi_{CO} = K_1 \, \phi_O \, (N_O \, / \, N_C \, N_s) \quad , \tag{6-2a}$$

$$\phi_{CO_2} = K_2 \, \phi_O \, (N_O \, / \, N_C \, N_s) \quad . \tag{6-2b}$$

Darin stellen K_1 und K_2 die Reaktionsraten für die Bildung von CO bzw. CO_2 dar. In der Sättigung gilt: $(N_O/N_C N_s)=1$, und man erhält mit den dann konstanten Werten für K_1 und K_2 aus der Messung

$$\phi_{CO} = K_1 \, \phi_O \cong 0.6 \, \phi_O \quad , \tag{6-3a}$$

$$\phi_{CO_2} = K_2 \, \phi_O \cong 0.1 \, \phi_O \quad . \tag{6-3b}$$

Ist die Probe noch nicht vollständig bis zur Implantationstiefe gesättigt, so baut sich die O-Konzentration während der Bestrahlung lokal auf, und es muß über die gesamte Implantationstiefe, also bis $x = R_p+\Delta R_p$, integriert werden. Man erhält dann

$$\phi_{CO_{1,2}}(t) = \frac{K_{1,2} \, \phi_O}{N_C \, N_s} \int N_O(x,t) \, dx \quad . \tag{6-4}$$

Solange $N_O \leq N_s$ bleibt, ergibt sich mit Gl.(6-1) für $N_O(x,t)$ die gesamte reemittierte Flußdichte der chemischen Erosion zu

$$\phi_{chem}(t) = \phi_{CO}(t) + \phi_{CO_2}(t) = \frac{K_1+K_2}{N_C \, N_s} \, \phi_O \int [\phi_O \, P_O(x,t) - v_o \, N_O(x,t) \, \delta(x-x_o(t))] \, dx \, dt \, , \tag{6-5}$$

wobei die Abtragungsrate der Oberfläche durch die Zerstäubung gegeben ist durch

$$v_o = \frac{dx_o}{dt} = Y_C(E) \, \frac{\phi_O}{\rho_C} \quad . \tag{6-6}$$

Darin ist $Y_C(E)$ die energieabhängige physikalische Zerstäubungsausbeute von C-Atomen und ρ_C die als konstant angenommene Oberflächendichte der Probe. Damit ist dann

$$\phi_{chem}(t) = \frac{K_1+K_2}{N_C \, N_s} \, \phi_O^2 \int [P_O(x,t) - \frac{Y_C(E)}{\rho_C} \, N_O(x,t) \, \delta(x-x_o(t))] \, dx \, dt \quad . \tag{6-7}$$

Diese Gleichung beschreibt das zeitliche Reemissionsverhalten des implantierten Sauerstoffs in Form von CO und CO_2 bei der chemischen Erosion von Graphit durch energetischen Sauerstoff während der Bestrahlung bei Raumtemperatur. Oberhalb solcher Probentemperaturen, bei denen die thermische Desorption von CO bzw. CO_2 einsetzt, muß diese zusätzlich mit berücksichtigt werden. Das führt zu einer Verringerung des Rückhaltevermögens und damit bei gleicher Implantationsenergie zu einer Reduzierung der Sättigungskonzentration. Bei dem dadurch veränderten Anlaufverhalten setzt die Reemission von CO und CO_2 mit steigender Temperatur wesentlich früher ein, wie in Kap.5.4.1 (s.Abb.5-9) gezeigt wurde.

6.1.2 Reaktionsverhältnis von CO_2/CO

Aus den Messungen in Kap.5.4.1 geht hervor, daß das Reaktionsverhältnis von CO und CO_2 stark temperaturabhängig ist (s.Abb.5-10 und 5-15), was im wesentlichen durch die unterschiedliche

thermische Stabilität der Moleküle bedingt ist und dazu führt, daß die CO_2-Bildung nach Überschreiten des leichten Maximums bei ca. 600 K stark abfällt und für Temperaturen oberhalb 1300 K vollständig verschwindet.

Bei der oben dargestellten Betrachtung wurde das Verhältnis der beiden chemischen Reaktionsprodukte CO und CO_2 vereinfachend als konstant angenommen, was durch die Konstanz der beiden Reaktionsraten K_1 und K_2 in der Gl.(6-7) ausgedrückt wird und im Fall der Sättigung bei konstanter Probentemperatur während der Bestrahlung auch gerechtfertigt ist. Das Reaktionsverhältnis CO_2/CO zeigt jedoch auch bei fester Temperatur vor dem Erreichen der Sättigung eine deutliche Abhängigkeit von der implantierten Fluenz Φ_O und ist auch in der Sättigung noch abhängig von der Einfallsenergie E_O der implantierten Ionen, wie in Abb.5-3 gezeigt ist. Diese Abhängigkeit muß daher für eine vollständige Beschreibung in die Reaktionsraten miteinbezogen werden, so daß dann $K_{1,2} = K_{1,2}(\Phi_O,E_O,T)$ wird. Die entsprechenden Werte für $K_{1,2}$ müssen dann empirisch aus den Meßdaten ermittelt werden.

Der Anstieg des CO_2/CO-Verhältnisses bei Raumtemperatur mit wachsender Fluenz von annähernd 0 bis auf 0.2 - 0.25 (s.Kap.5.1.3) läßt sich dadurch erklären, daß bei sehr niedriger implantierter Fluenz aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentration in der Probe die Bildungswahrscheinlichkeit für CO_2 entsprechend klein ist und mit Zunahme der Sauerstoffkonzentration ansteigt, bis mit Erreichen der Sättigungskonzentration auch die Reaktionsraten von CO und CO_2 konstant bleiben. Des weiteren zeigen auch die Ergebnisse bei den Reaktionen von molekularem Sauerstoff mit Graphit, daß für die Ausbildung von CO bzw. CO_2 vermutlich mehrere verschiedenartige C(O)-Komplexe an der bestrahlten Oberfläche aufgrund unterschiedlicher Bindungsverhältnisse verantwortlich sind (s.Kap.1.4.1) und daher das Verhältnis der Reaktionsprodukte auch von der besetzten aktiven Oberfläche und dem daran jeweiligen Anteil des speziellen Oberflächenkomplexes abhängt [WAL91, AHM85]. Das bestätigt sich auch in dem unterschiedlichen Desorptionsverhalten von CO und CO_2, bei dem die niedrigere Desorptionstemperatur von CO_2 einer geringeren Aktivierungsenergie für den zugehörigen C(2O)-Oberflächenkomplex entspricht, der demzufolge erst dann stärker besetzt wird, wenn die energetisch günstigen Stellen für die Ausbildung eines C(O)-Komplexes bereits weitgehend abgesättigt sind.

Das etwas höhere CO_2/CO-Verhältnis für niedrige Energien bei kleinen Fluenzen ist darauf zurückzuführen, daß bei Bestrahlungen mit kleiner Energie die Probe aufgrund der geringen Eindringtiefe der Ionen schneller gesättigt wird und daher das O/C-Verhältnis im Implantationsbereich höher ist. Die Gründe für den Anstieg des CO_2-Anteils in der Sättigung mit wachsender Einfallsenergie der O^+-Ionen von 0.15 bei 1 keV auf 0.23 bei 5 keV sind dagegen noch nicht geklärt. Es könnte eine mit steigender Ionenenergie verstärkte Strahlenschädigungsrate im Implantationsbereich sowie eine Abhängigkeit von der O^+-Flußdichte bei der Bestrahlung dafür verantwortlich sein. Die O^+-Flußdichte war bei der 5 keV-Bestrahlung aufgrund der größeren Stromdichte der Ionenquelle um etwa einen Faktor 4 - 5 höher als bei der 1 keV-Bestrahlung. Eine solche Abhängigkeit von der Ionenflußdichte wurde auch bereits bei der CH_4-Bildung während der Bestrahlung von Graphit mit H^+ gefunden [DAV87] und könnte daher auch hier einen Anstieg der CO_2-Bildung verursacht haben.

Der temperaturabhängige Verlauf des Produktspektrums von CO und CO_2 läßt sich für Temperaturen oberhalb 600 - 700 K durch das Gleichgewicht der chemischen Reaktionskinetik bei der Bildung von CO und CO_2 in Gegenwart eines Überangebotes an Sauerstoff erklären [AHM87]. Bei niedrigen Temperaturen wird dabei vermehrt CO_2 gebildet, während sich das Gleichgewicht mit steigender Probentemperatur ausschließlich zur CO-Bildung verlagert. Für $T < 600$ K scheint dagegen die chemische Reaktionskinetik nicht der entscheidende Mechanismus für die Bestimmung des CO_2/CO-Verhältnisses bei der Bildung und Freisetzung der Reaktionsprodukte zu sein. Vermutlich sind hier die Verfügbarkeit der aktiven Stellen im bestrahlten Graphitmaterial zur Ausbildung von CO bzw.

CO_2 sowie die zugehörigen Bildungsenergien maßgebend für den erhöhten CO-Anteil an der Reemission bei Raumtemperatur.

6.1.3 Bildungsort der Reaktionsprodukte

Wie aus den Messungen an den dünnen a-^{13}C:H Schichten auf Graphit mit unterschiedlich tief implantiertem Sauerstoff hervorgeht (s.Kap.5.5.3), findet die Molekülbildung von CO und CO_2 am Implantationsort der Sauerstoffionen und nicht an der Oberfläche der Graphitprobe statt.

Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem bei der Kohlenwasserstoffbildung beobachteten: Messungen an Graphitproben mit nahe unter der Oberfläche implantierten Schichten aus ^{13}C-Atomen zeigen bei der Bestrahlung mit D^+-Ionen, daß hauptsächlich $^{12}CD_4$ gebildet wird, wenn die Eindringtiefe der D^+-Ionen größer als die ^{13}C-Schichtdicke ist, wogegen überwiegend $^{13}CD_4$ reemittiert wird, wenn D^+ innerhalb der ^{13}C-Schicht implantiert wird [ROT87, CHI94]. Anhand dieser Messungen wird geschlossen, daß die Molekülbildung an inneren Oberflächen, wie Korn- und Kristallitgrenzen sowie internen Poren durch die Reaktion der eingefangenen Ionen mit den C-Atomen stattfindet, wobei die Bindungen zwischen den C-Atomen im bestrahlten Material zuerst durch den Ionenbeschuß aufgebrochen werden müssen.

Aufgrund der in Kap.5.5.3 dargestellten Ergebnisse ist diese Vorstellung zur Molekülbildung auch auf die Bildung der chemischen Reaktionsprodukte CO und CO_2 bei der Bestrahlung mit O^+-Ionen übertragbar.

6.1.4 Freisetzungsprozeß, Transport und Energieverteilung der Reaktionsprodukte

Nach den obigen Überlegungen werden die bei der Bestrahlung bei Raumtemperatur implantierten O^+-Ionen nach ihrer Abbremsung am Ende der Eindringtiefe in die vorliegende Graphitstruktur eingebaut. Es ist anzunehmen, daß es an bevorzugten, sogenannten aktiven Stellen, d.h. nicht abgesättigten Bindungen zur Ausbildung von C(O)-Komplexen kommt, die wahrscheinlich als Vorläufer für die Bildung von flüchtigen CO bzw. CO_2 Molekülen dienen. Solche aktiven Stellen sind an den natürlichen inneren Oberflächen der Graphitstruktur, wie Korngrenzen und internen Mikrokanälen, bereits vorhanden [CHI94]. Deren Anzahl wird jedoch deutlich unter dem Einfluß der Bestrahlung und der damit verbundenen zunehmenden Amorphisierung des Graphits erhöht. Dadurch kann eine Sauerstoffkonzentration innerhalb des bestrahlten Materials aufgebaut werden, ohne daß eine deutliche Reemission des Sauerstoffs bei Raumtemperatur einsetzt.

Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration im Implantationsbereich werden dann jedoch durch die nachfolgend implantierten Ionen CO- und CO_2-Moleküle ioneninduziert freigesetzt. Dies geschieht vermutlich an den inneren Oberflächen, von wo die Moleküle durch Poren bzw. Mikrokanäle zur Oberfläche transportiert werden und von dort die Probe verlassen. Eventuell an inneren Oberflächen freigesetzte, nicht gesättigte Radikale und Atome bleiben auf dem Weg zur Oberfläche durch Stöße innerhalb der Probe wieder haften, während die flüchtigen und relativ inerten CO- bzw. CO_2-Moleküle vom Ort der ioneninduzierten Freisetzung keiner austauschenden Wechselwirkung mehr unterliegen. Dadurch könnte das Ausbleiben von reemittierten O-Atomen bzw. O_2-Molekülen erklärt werden.

Die CO- und CO_2-Ausbeute sowie deren Energieverteilung bei der Bestrahlung von O-gesättigtem Graphit mit chemisch inerten Ne^+-Ionen zeigen, daß die Moleküle am Implantationsort nicht durch eine chemische Reaktion des Materials bzw. der C(O)-Komplexe mit den einfallenden O^+-Ionen, sondern tatsächlich rein ioneninduziert freigesetzt werden. Auch die Isotopenaustauschexperimente mit $^{16}O^+$ und $^{18}O^+$ Ionen (s.Kap.5.5.2) bestätigen dieses Verhalten. Dabei gehen wir davon aus, daß

der reemittierte CO- und CO_2-Fluß proportional zur bereits aufgebauten Sauerstoffkonzentration des jeweiligen Isotops ist, so daß die Gleichungen (6-2) bis (6-7) auch für jedes Isotop einzeln gelten. Daher überwiegt zu Beginn der $^{18}O^+$-Bestrahlung die noch ansteigende Sauerstoffkonzentration in der Probe den sinkenden Anteil an ^{16}O und erklärt so den transienten Anstieg der $C^{16}O$-Reemission nach Einschalten des $^{18}O^+$-Strahls (s.Abb.5-21). Für den schnelleren, direkten Anstieg der $C^{18}O$-Reemission gegenüber dem Anlaufverhalten der Reemission von $C^{16}O$ zu Beginn der Bestrahlung ist sicher zum einen die bereits aufgebaute Sauerstoffkonzentration sowie eine durch den anfänglichen Beschuß mit $^{16}O^+$ bewirkte Strukturänderung des Graphits in der Implantationszone, die zu einer zunehmenden Amorphisierung des Graphits führt, mitverantwortlich. Entsprechend steigt dann auch bei der Bildung von CO_2 die Reemission des gemischten Moleküls $C^{16}O^{18}O$ zu Beginn schneller an als diejenige von $C^{16}O_2$ bzw. $C^{18}O_2$ (s.Abb.5-21).

Durch das sich während der Bestrahlung weiter aufbauende Konzentrationsprofil des implantierten Sauerstoffs und die zusätzliche physikalische Zerstäubung der Oberfläche setzt dann nach einer bestimmten Fluenz eine gleichmäßige Sättigung der Probe bis hin zur Oberfläche ein, und es stellt sich zwischen dem implantierten Ionenfluß und dem reemittierten CO- und CO_2-Teilchenfluß ein quasistationäres Gleichgewicht ein. Die dafür erforderliche Fluenz ist abhängig von der Energie der O^+-Ionen, da mit zunehmender Energie die Eindringtiefe der Ionen anwächst, und aufgrund der konstanten Sättigungskonzentration eine entsprechend größere Anzahl an Sauerstoffionen im Implantationsbereich zurückgehalten werden kann. Bei erhöhter Probentemperatur setzt die Reemission schon bei deutlich geringerer Fluenz ein, da die gebildeten Reaktionsprodukte bereits thermisch von den inneren Oberflächen desorbiert werden können.

Wie die mittels TOF gemessene Energieverteilung der freigesetzten CO-Moleküle zeigt, werden bei Raumtemperatur nur ca. 60% der Teilchen mit thermischer Energieverteilung emittiert, die restlichen 40% dagegen mit überthermischer Energie (E_B etwa 0.25 eV). Aus der Tatsache, daß sich der energetische Peak im Flugzeitspektrum gut durch eine Verteilung mit einem $1/E^2$ Abfall für die hochenergetische Flanke beschreiben läßt, kann man schließen, daß die betreffenden CO-Moleküle in einem Stoßkaskadenprozeß von der Oberfläche der bestrahlten Probe freigesetzt worden sind. Ein solcher Freisetzungsprozeß für zwei- und auch mehratomige Moleküle von bestrahlten Oberflächen ist, wie im Kap.2.1.3 dargestellt, bereits länger bekannt [OEC85] und experimentell bei der Bestrahlung von Si bzw. SiO_2 mit Ar^+-Ionen unter dem Einfluß reaktiver Halogenidgase beobachtet worden [HOO87, OOS87, ZAL87]. Der dabei zugrundeliegende Mechanismus wird in der Literatur durch das Modell der linearen Stoßkaskade diskutiert, so daß die Beschreibung der so freigesetzten CO-Moleküle durch eine entsprechende Thompson-Verteilung gerechtfertigt erscheint [URB87].

Allerdings ist der vergleichbar niedrige Wert der Oberflächenbindungsenergie von $E_B = 0.25$ eV der so zugeordneten Thompson-Verteilung ein Problem. Zwar ist der in der Verteilung der translatorischen Energie auftretende Wert E_B hier nur als eine effektive Oberflächenbindungsenergie anzusehen, da die beim Stoßprozeß übertragene Energie bis zu etwa 50% auch in Form von Rotations- und Schwingungsenergie des Moleküls umgesetzt werden kann [URB87] und der hier für CO beobachtete Wert von E_B gegenüber der tatsächlichen Oberflächenbindungsenergie des Moleküls daher um etwa einen Faktor 2 reduziert sein kann. Doch es ist kaum anzunehmen, daß die aus der thermischen Desorption bestimmte Bindungsenergie für CO von etwa 2.5 eV allein durch Anregung innerer Energien beim Stoßprozeß um einen Faktor 10 abgesenkt wird. Der Prozeß zur stoßkinetischen Freisetzung von CO mit solch niedrigen E_B-Werten ist daher noch nicht vollständig verstanden. Anstelle eines direkten Zerstäubungsprozesses ist auch ein Zweistufenzerstäubungsprozeß möglich, bei dem das CO-Molekül zuerst ioneninduziert aus einem C(O)-Komplex freigesetzt wird und anschließend erst nach erneuter Adsorption durch einen weiteren Stoßkaskadenprozeß emittiert wird.

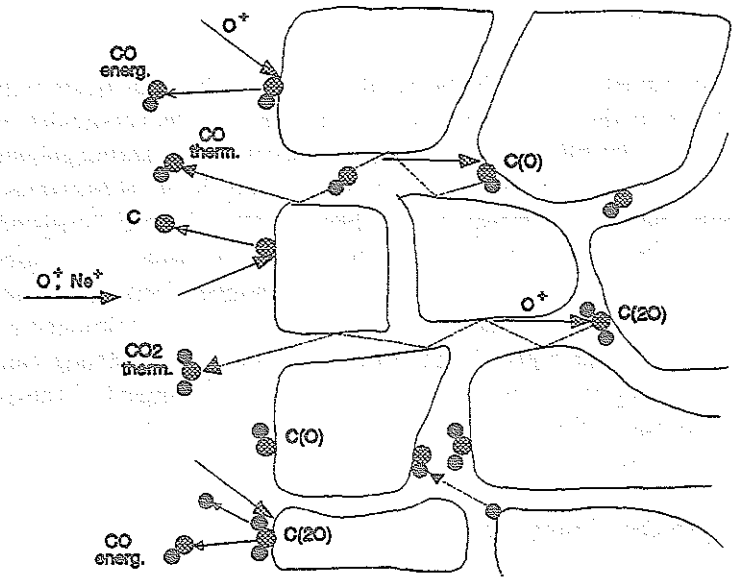


Abb.6-4 Modellvorstellung der Freisetzungsmechanismen von CO und CO_2 bei der Bestrahlung von Graphit mit energetischen O^+-Ionen: Von den durch die Bestrahlung mit O^+ an den inneren bzw. äußeren Oberflächen gebildeten C(O)- bzw. C(2O)-Komplexen werden durch weitere O^+-Ionen CO- bzw. CO_2-Moleküle ioneninduziert freigesetzt. Die an inneren Oberflächen (Korngrenzen, Kristallitoberflächen, durch Strahlenschäden bedingte aktive Stellen, etc.) freigesetzten Moleküle thermalisieren auf ihrem Transport durch das amorphe Material zur Probenoberfläche aufgrund von Stößen innerhalb der Mikroporen des Graphits und besitzen daher bei der Emission eine der Probentemperatur entsprechende Energieverteilung. Teilchen, deren Freisetzung direkt an der Probenoberfläche durch einen Stoßkaskadenmechanismus erfolgt (C-Atome, sowie CO-Moleküle), werden dagegen energetisch emittiert. Die Freisetzung kann auch durch die Einwirkung chemisch inerter Ionen wie z.B. Ne^+ erfolgen.

Es bleibt schwierig zu verstehen, daß gleichzeitig energetische und thermische CO-Moleküle aus der Implantationstiefe freigesetzt werden. Eine mögliche Vorstellung wäre, daß alle CO-Moleküle, sowohl an der Probenoberfläche als auch an inneren Oberflächen, durch einen ioneninduzierten bzw. durch Rückstoßatome ausgelösten Stoßkaskadenprozeß energetisch freigesetzt werden (s.Abb.6-4). Während die direkt von der Probenoberfläche emittierten Moleküle dadurch eine bestimmte durch den Stoß übertragene mittlere kinetische Energie aufweisen ($\Delta E_B/2$), können die aus dem Implantationsbereich an inneren Oberflächen freigesetzten Moleküle auf ihrem Transport zur Probenoberfläche durch Stöße mit dem Probenmaterial thermalisieren und besitzen daher bei der Emission eine der Probentemperatur entsprechende thermische Energieverteilung.

Daß im Gegensatz zum CO im Flugzeitspektrum keine energetischen CO_2-Moleküle auftreten, kann dadurch erklärt werden, daß unter dem energetischen Ionenbeschuß an der Probenoberfläche keine C(2O)-Komplexe ausgebildet werden, die zur Freisetzung von CO_2 führen, bzw. die CO_2-Moleküle bei der stoßkinetischen Freisetzung aufgrund schwächerer interner Bindung dissoziieren.

6.2 Desorptionsmechanismus

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) wird in dieser Arbeit zur quantitativen Bestimmung des während der Bestrahlung in der Probe zurückgehaltenen Sauerstoffs verwendet. Das Desorptionsspektrum ermöglicht auch Rückschlüsse auf den Bindungszustand des zurückgehaltenen Sauerstoffs und den für die thermische Freisetzung zugrundeliegenden Desorptionsmechanismus. Das betrifft die Bildung, die Freisetzung und den Transport der beobachteten Desorptionsprodukte. Wird die Desorption allein durch das thermische Aufbrechen eines Bindungszustandes bestimmt, so wird dies durch eine Desorption 1.Ordnung beschrieben. Höhere Ordnungen berücksichtigen den Bildungsprozeß molekularer Produkte an der Oberfläche sowie mögliche Wechselwirkungen von verschiedenen Oberflächenkomplexen. Ist nicht die eigentliche thermisch aktivierte Freisetzung von der Oberfläche, sondern im Fall der Freisetzung von inneren Oberflächen der nachfolgende Transport der Teilchen der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß bei der Desorption, so muß dieser Transport, z.B. in einem Diffusionsmodell, berücksichtigt werden.

6.2.1 Thermische Oberflächendesorption

Die Abb.6-5 zeigt den theoretisch bestimmten Verlauf einer Desorption 1.Ordnung für eine feste Aktivierungsenergie E_d im Vergleich mit einem gemessenen CO-Desorptionsspektrum. Man sieht, daß das theoretische Spektrum asymmetrisch bezüglich der Peaktemperatur T_p ist, mit einem steileren Abfall der Desorptionskurve auf der Hochtemperaturseite ($T > T_p$) des Peaks. T_p ist dabei unabhängig vom Bedeckungsgrad der Oberfläche. Dagegen zeigen die gemessenen CO-Desorptionskurven einen deutlich schwächeren Abfall für $T > T_p$ und die Desorptionsmaxima sind mit zunehmender implantierter Fluenz, was einer höheren Besetzung der aktiven Stellen im Graphit entspricht, zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Eine solche Temperaturverschiebung tritt bei der Desorption 2.Ordnung auf, jedoch sind dabei die Desorptionskurven symmetrisch zu T_p. Die Verschiebung der Desorptionsmaxima zu tieferen Temperaturen läßt sich auch für eine Desorption 1.Ordnung erklären, wenn man eine Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie oder eine schwach abstoßende Wechselwirkung der beteiligten Oberflächenkomplexe annimmt. Jedoch sind die gemessenen Desorptionsspektren wesentlich stärker verbreitert als entsprechende nach Gl.(2-9) theoretisch gerechnete Spektren 1. bzw. 2.Ordnung für nur eine Aktivierungsenergie.

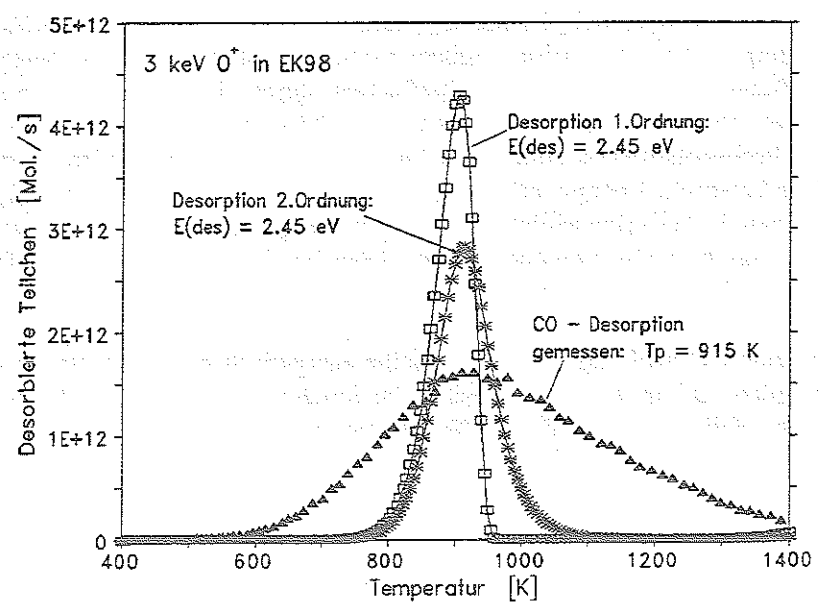


Abb.6-5 Vergleich eines gemessenen CO-Desorptionsspektrums von Graphit mit einer theoretisch ermittelten Desorption 1. bzw. 2. Ordnung nach Gl.(2-9).

Die Vakuumzeitkonstante der Apparatur kann dabei als Ursache für die Verbreiterung der gemessenen Desorptionskurve ausgeschlossen werden, solange für die Pumpzeitkonstante $\tau \leq 2K/\beta$ gilt [CHA78], was hier mit $\beta \approx 10$ K/s und $\tau \approx 0.2$ s (s.Kap.3) gegeben ist. Der wahrscheinliche Grund für die Verbreiterung der Desorptionspeaks ist die Annahme eines Spektrums von Bindungszuständen für die C(O)-Komplexe an den inneren Oberflächen und somit ein breites Spektrum von verschiedenen Aktivierungsenergien. Dadurch kommt es bei der Freisetzung von CO zu einer Überlagerung von mehreren Desorptionsprozessen, die jeweils einer festen Aktivierungsenergie zuzuordnen sind, jedoch so nahe beieinander liegen, daß sie nicht als einzelne Peaks getrennt werden können, sondern zu einer Verbreiterung des Desorptionsspektrums führen. Die Verschiebung der Peaktemperatur zu niedrigeren Werten mit wachsender O-Konzentration in der Probe kann damit auf das sukzessive Auffüllen von möglichen Bindungszuständen für einen C(O)-Komplex zurückgeführt werden.

Desorptionsmessungen von nur an der äußeren Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff nach dem Einwirken von thermischem O_2 auf Graphit zeigen ebenfalls einen stark verbreiterten CO-Desorptionspeak bei T_p = 900 K [TRE78], dessen Profil jedoch mehr einer Desorptionskurve 1.Ordnung entspricht. Die Verbreiterung wird auch hier auf die Existenz mindestens zweier verschiedener Typen von aktiven Stellen (entsprechend verschiedenen C(O)-Komplexen) mit diskreter Aktivierungsenergie zurückgeführt, wobei die Desorption der einzelnen C(O)-Komplexe eine Funktion des Bedeckungsgrades ist.

Die Desorptionsmessungen von den a-^{13}C:H beschichteten Graphitproben zeigen durch die Verteilung des Isotopenverhältnisses eindeutig, daß bei der Desorption von energetisch implantiertem Sauerstoff die molekulare Freisetzung von CO und CO_2 aus der Implantationstiefe heraus erfolgt, und die Moleküle nach ihrer Freisetzung von den C(O)-Komplexen an den inneren Oberflächen auf dem Transport zur Probenoberfläche keinem Isotopenaustausch unterliegen (s.Abb.5-28 und 5-29).

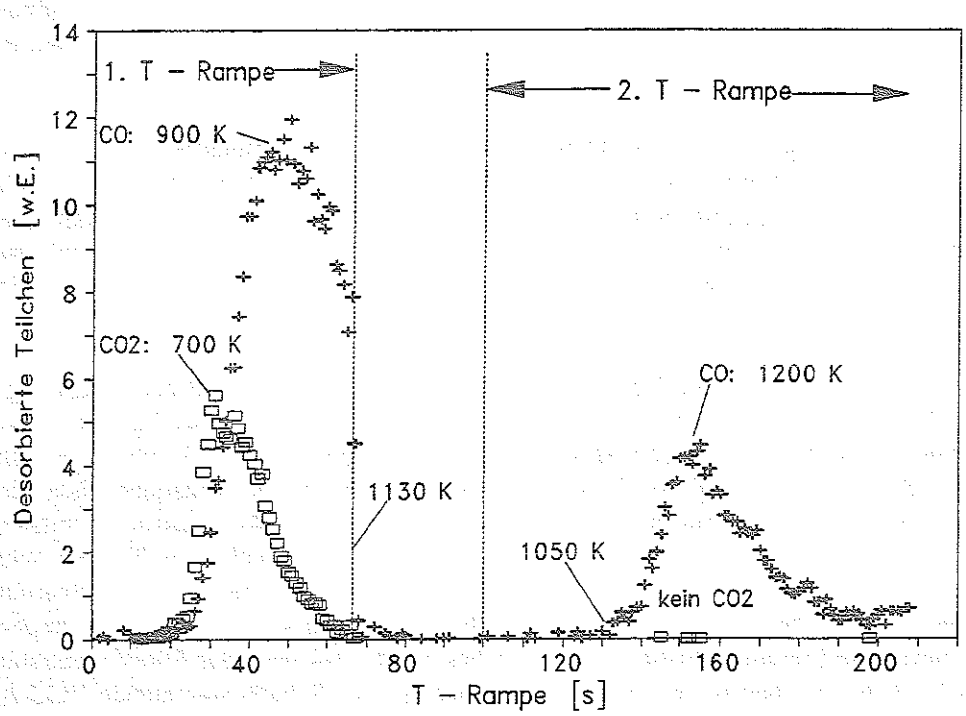


Abb.6-6 Desorptionsspektrum von CO und CO_2 mit unterbrochener T-Rampe nach vollständiger CO_2-Desorption bei 1130 K. In einer 2. T-Rampe desorbiert der in der Probe verbliebene Sauerstoff nur noch in Form von CO.

Insbesondere kann die thermische Freisetzung von Sauerstoff aus der Implantationstiefe in Form von O oder O_2 und eine nachfolgende CO- bzw. CO_2-Bildung an der Probenoberfläche ausgeschlossen werden. Daher kann man vermuten, daß, wie auch bei der ioneninduzierten Reemission, CO und CO_2 in *einem* Reaktionsschritt direkt als Moleküle von den C(O)-Komplexen an den inneren Oberflächen thermisch freigesetzt werden. Dabei existieren offensichtlich für die Freisetzung von CO bzw. CO_2 zwei verschiedene C(O)-Komplexe, die bereits vor der Desorption festgelegt sind und sich nicht beim Desorptionsprozeß umordnen. Das zeigt eine Desorptionsmessung, in der eine zuvor mit Sauerstoff gesättigte Probe nur bis zur Temperatur von 1130 K aufgeheizt wurde, bei der die Desorption von CO_2 abgeschlossen ist. Der restliche in der Probe verbliebene Sauerstoff desorbierte dann in einer anschließenden 2.T-Rampe erst ab $T \geq 1100$ K ausschließlich als CO, wie in Abb.6-6 dargestellt ist.

Interessant ist es anzumerken, daß bei der thermischen Desorption von 3 keV implantiertem Ne das gemessene Ne-Desorptionsprofil ähnlich ist zu einer Desorptionskurve 1.Ordnung mit einer aus der Peaktemperatur $T_p = 780$ K nach Gl.(2-10) ermittelten Aktivierungsenergie von $E_d = 2.05$ eV, wie in Abb.5-20 dargestellt ist. Dabei ist die Lage des gemessenen Ne-Desorptionspeaks unabhängig von der implantierten Ne-Fluenz. Die Verbreiterung der gemessenen Kurve kann auch hier eventuell auf die Überlagerung verschiedener Aktivierungsenergien innerhalb des gestörten Graphitmaterials zurückzuführen sein.

6.2.2 Diffusionsbestimmte Freisetzung

Es wurde auch versucht, die gemessenen Desorptionskurven für verschiedene Implantationsenergien durch das Modell einer diffusionsbestimmten Freisetzung während der thermischen Desorption mit einer linearen T-Rampe zu erklären [FAR67], wobei die jeweils implantierte Sauerstoffverteilung berücksichtigt wurde. Als Fitparameter an die gemessene Desorptionskurve wurde die Aktivierungsenergie E_{dif} so gewählt, daß die Peaktemperaturen von theoretischer und experimenteller Kurve übereinstimmen. Die Breite der theoretischen Diffusionskurve ist dabei im wesentlichen durch die implantierte Sauerstoffverteilung in der Probe bestimmt.

In der Abb.6-7 ist eine gemessene CO-Desorptionskurve nach der Implantation mit 3 keV O^+ in EK98 bei RT im Vergleich mit einer daran angepaßten Diffusionskurve mit $E_{dif} = 1.85$ eV, sowie einer entsprechenden Desorptionskurve 1.Ordnung mit $E_{des} = 2.45$ eV dargestellt. Man erkennt, daß die Diffusionskurve sowohl von der Peakbreite als auch insbesondere von der Peakform wesentlich besser mit der experimentellen Kurve übereinstimmt. Trotzdem ist die gemessene Desorptionskurve noch etwa doppelt so breit wie die berechnete Diffusionskurve.

Bei den Desorptionsmessungen an den a-^{13}C:H - Schichten zeigte sich, daß nach einer Bestrahlung mit 1 bzw. 5 keV O^+, wobei eine annähernd gleiche O-Konzentration am jeweiligen Implantationsort erreicht wurde, der tiefer implantierte Sauerstoff ($\approx$ 132 Å bei 5 keV) mit einer um etwa 150 K höheren Peaktemperatur für CO desorbierte als der mit 1 keV näher zur Probenoberfläche deponierte Sauerstoff ($\approx$ 38 Å). Diese Temperaturverschiebung läßt sich durch das Diffusionsmodell recht gut beschreiben, wie in Abb.6-8 gezeigt ist. Für die theoretisch berechneten Kurven wurde eine einheitliche Aktivierungsenergie von $E_{dif} = 2.25$ eV benutzt und die Reichweitenverteilung der jeweils implantierten Ionen als Parameter eingesetzt. In diesem Fall ist die Peaktemperatur der Desorption durch die Implantationstiefe der Ionen bestimmt. Daß nach der 5 keV Bestrahlung, wie in der Abb.5-29 zu erkennen ist, der aus der oberflächennahen Schicht stammende ^{13}CO-Anteil bei derselben Peaktemperatur desorbiert wie der tiefer implantierte ^{12}CO-Anteil, ist dagegen durch die deutlich geringere O-Konzentration in der ^{13}C-Schicht bedingt, da ja die Peaktemperatur auch vom Bedeckungsgrad der aktiven Stellen abhängig ist.

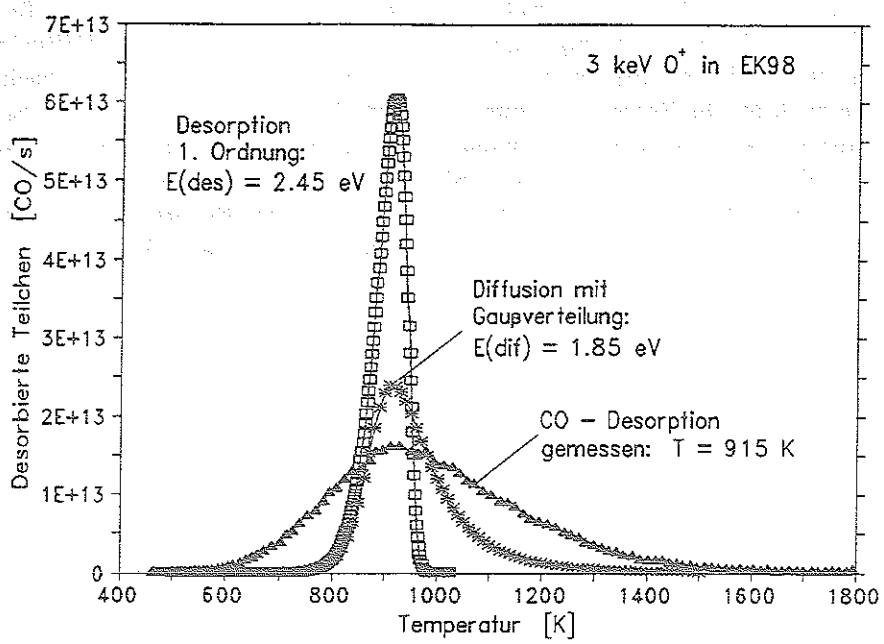


Abb.6-7 Vergleich einer gemessenen CO-Desorptionskurve mit einer diffusionsbestimmten CO-Desorption beim Heizen der Probe mit einer linearen T-Rampe. Bei der Berechnung der Diffusion wurde eine Gaußverteilung des implantierten Sauerstoffs angenommen und das Peakmaximum durch die Wahl einer Aktivierungsenergie für die Diffusion von E_{dif} = 1.85 eV an die experimentelle CO-Kurve angepaßt. Zum Vergleich der Desorptionsprofile ist eine gerechnete Desorption 1.Ordnung mit E_{des} = 2.45 eV miteingetragen.

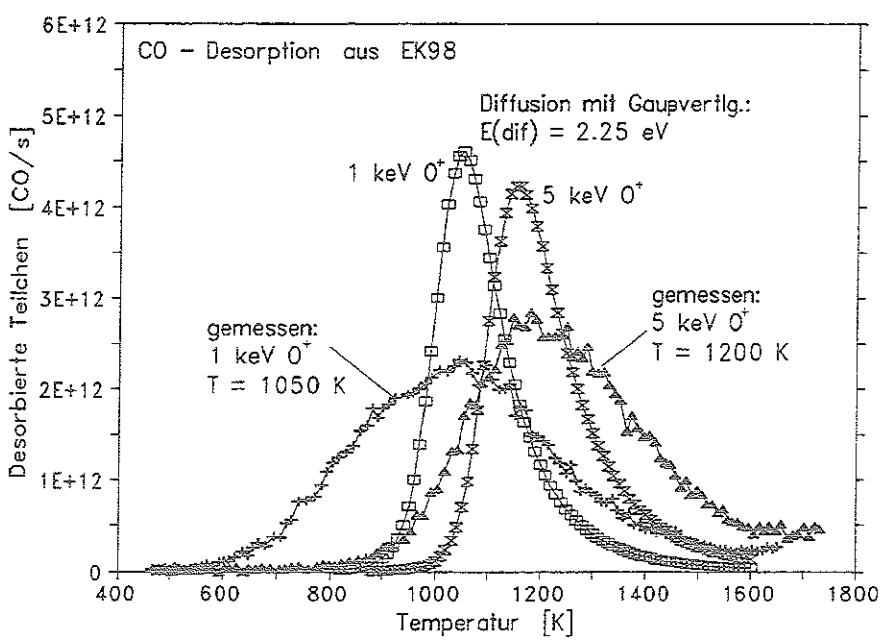


Abb.6-8 Desorptionsspektrum von CO nach der Bestrahlung von Graphit mit 1 bzw. 5 keV O^+. Die erreichte O-Konzentration lag in beiden Fällen bei ≈ 0.1 O/C. Die beobachtete Temperaturverschiebung der Peakmaxima stimmt gut überein mit einer berechneten diffusionsbestimmten CO-Desorption bei einer Aktivierungsenergie von E_{dif} = 2.25 eV.

Bei dem hier ermittelten Diffusionsprozeß ergäbe sich ein Diffusionskoeffizient für CO von etwa $7 \cdot 10^{-16}$ - $7 \cdot 10^{-18}$ m^2/s bei einer Sprungfrequenz von 10^{13} - 10^{15} s^{-1}, was einer Diffusionszeit der CO-Moleküle von der Implantationstiefe zur Oberfläche von etwa 0.1 - 10 s entspräche. Nimmt man jedoch an, daß auch für die Reemission unter O^+-Bestrahlung der Transport zur Oberfläche mit der gleichen Diffusionskonstante erfolgt, so müßte sich nach Abschalten des Ionenstrahls ein Nachlaufeffekt zwischen 0.1 - 10 s ergeben. Dies wurde aber experimentell nicht gefunden. Die Annahme einer diffusionsbestimmten Freisetzung bei der thermischen Desorption ist mit den anderen Ergebnissen nur dann verträglich, wenn man annimmt, daß unter Ionenbestrahlung der Diffusionstransport durch ioneninduzierte Effekte stark beschleunigt ist. Es kann in dieser Arbeit aufgrund des Vergleichs der gemessenen Desorptionskurven mit den theoretisch gerechneten Spektren allein nicht entschieden werden, welcher Prozeß die Kinetik der Desorption bestimmt.

7. Messungen an B/C-Materialien

7.1 Restgasmessungen bei der Bestrahlung mit O^+ bei RT

Die Bestrahlungen von B/C-Materialien wurden bei der Verwendung der Restgas-Ionenstrahlapparatur mit einer Ionenstrahlenergie von 3 keV O^+ bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Ionenfluß des O^+-Strahls, sowie die jeweils bestrahlte Probenfläche entsprechen den Werten bei der Bestrahlung von reinem Graphit mit 3 keV O^+. Bei allen borhaltigen Proben waren CO und CO_2, wie bei der Bestrahlung von reinem Graphit, die einzigen Reaktionsprodukte, die im Restgas bei der Bestrahlung und der anschließenden Desorption nachgewiesen werden konnten. Aufgrund der Anordnung des QMS war es jedoch auch möglich, einen Teil der direkt von der Probe zerstäubten B^+-Sekundärionen als SIMS-Signal nachzuweisen.

7.1.1 3% B-dotierter Graphit

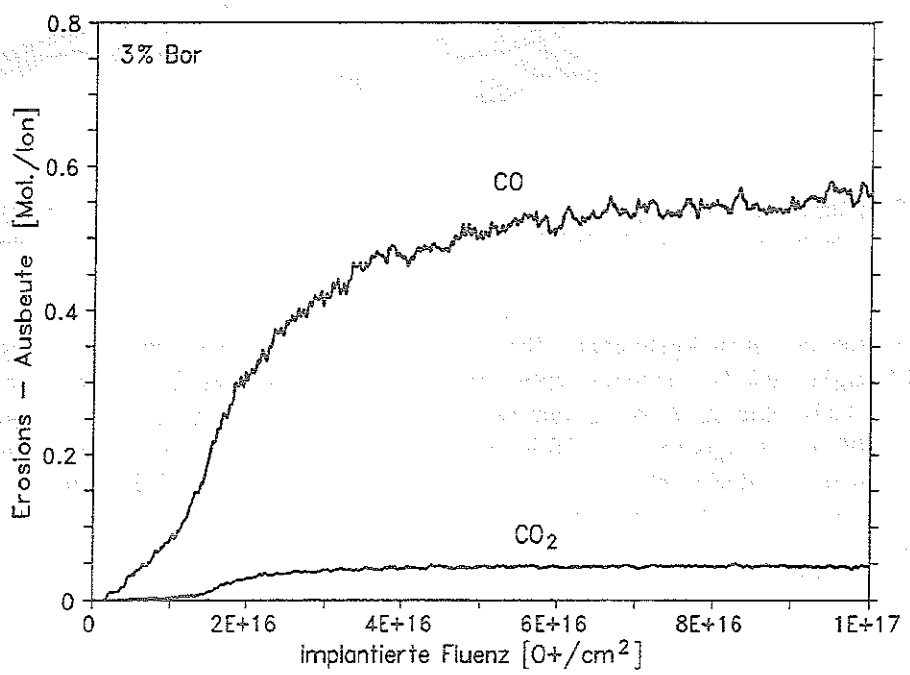


Abb.7-1 Reemission von CO und CO_2 während der Bestrahlung von 3% B-dotiertem Graphit mit 3 keV O^+ bei Raumtemperatur.

In Abb.7-1 ist die Sauerstoffreemission in Form von CO und CO_2 während der Bestrahlung von 3% bordotiertem Graphit (S2508, Carbon Lorraine) dargestellt. Der Reemissionsverlauf entspricht im wesentlichen demjenigen von reinem Graphit und erreicht für Fluenzen $> 6 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 den Sättigungsbereich, in dem die chemische Erosionsausbeute von CO einen Wert von etwa 0.57 erreicht (reiner Graphit: $Y_{CO} \approx 0.6$). Jedoch zeigt das Anlaufverhalten von CO und CO_2 bis zum Erreichen der Sättigung einen leicht verzögerten Anstieg, was durch den Einfluß der geringen B-Dotierung auf ein leicht erhöhtes Rückhaltevermögen des implantierten Sauerstoffs zu Beginn der Bestrahlung zurückgeführt werden kann. Insbesondere ist der CO_2-Anteil bei der Reemission im Vergleich zum reinen Graphit ($Y_{CO2} \approx 0.1$) um etwa einen Faktor zwei verringert. Damit beträgt die gesamte chemische Erosionsausbeute für den 3% B-dotierten Graphit etwa $Y_{chem} = 0.63$, und liegt damit geringfügig unterhalb derjenigen von reinem Graphit.

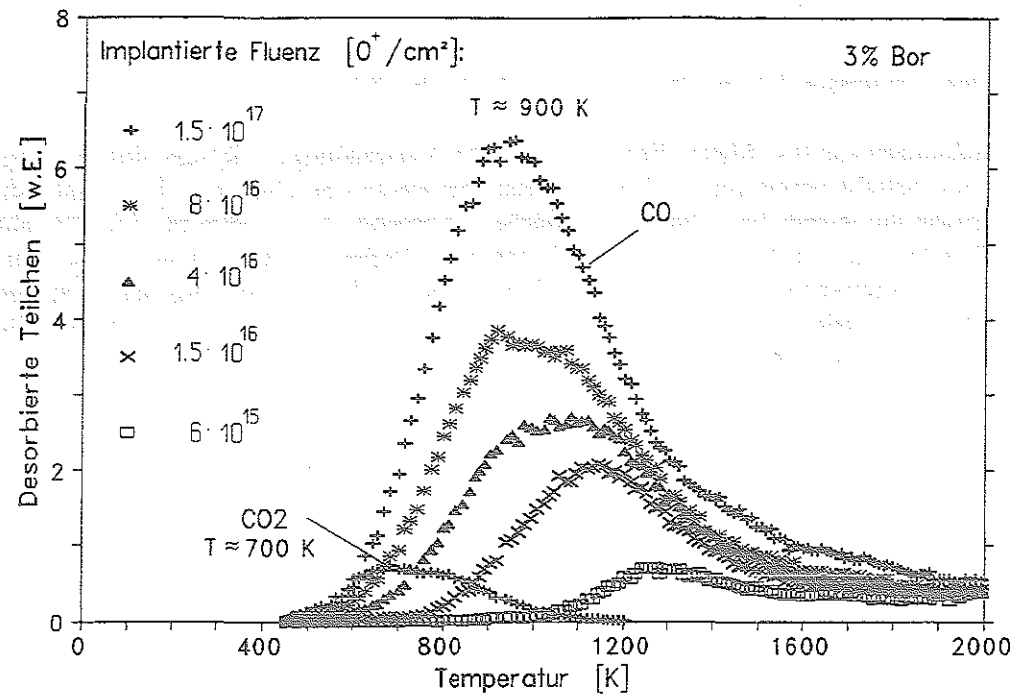


Abb.7-2 Thermisches Desorptionsspektrum von CO und CO_2 nach der Bestrahlung von 3% B-dotiertem Graphit mit 3 keV O^+ bei RT in Abhängigkeit von der implantierten Fluenz.

Die Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs in Form von CO und CO_2 zeigt wieder eine Fluenzabhängigkeit wie bei reinem Graphit mit zu tieferen Temperaturen verschobenen Peakmaxima für CO und CO_2, wie in Abb.7-2 dargestellt ist. In der Sättigung liegen die Peakmaxima bei $T_p(CO) \approx 900$ K und $T_p(CO_2) \approx 700$ K. Der gesamt desorbierte Anteil bei gleicher implantierter O^+-Fluenz entspricht derjenigen von reinem Graphit. Allerdings ist auch hier der CO_2-Anteil etwas geringer, mit einem Verhältnis von etwa $CO/CO_2 = 1:0.10$. Außerdem erscheint der Verlauf der CO-Desorptionskurve in der abfallenden Flanke für $T > 1300$ K leicht erhöht, was besonders bei kleinen O^+-Fluenzen auffällt.

7.1.2 20% B-dotierter Graphit

Die Reemission bei der Bestrahlung von 20% bordotiertem Graphit (GB120, Toyo Tanso) mit 3 keV O^+ zeigt die Abb.7-3. Zu Beginn der Bestrahlung steigt die Reemission von CO und CO_2 deutlich langsamer an als bei reinem Graphit und geht erst für Fluenzen $> 1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 in das Sättigungsverhalten über. Nach Erreichen der Sättigung beträgt die chemische Erosionsausbeute in Form von CO und CO_2 nur noch $Y_{chem}(20\%B) = 0.50$. Das ist dabei etwas weniger, als es der auf 80% verringerten C-Konzentration gegenüber reinem Graphit entsprechen würde (80% von $Y_{chem}(C) \triangleq 0.55$). Das Verhältnis von $CO:CO_2$ beträgt hier ca. 10:1, so daß die CO_2-Freisetzung auch relativ zur gesamten chemischen Erosion im Vergleich zum reinem Graphit ($CO:CO_2=5:1$) reduziert ist.

Aufgrund des höheren Boranteils in der Probe konnte mit dieser Meßanordnung auch ein deutliches SIMS-Signal von zerstäubten B^+-Ionen gemessen werden, wie in Abb.7-3 zu erkennen ist. Aufgrund des hohen Haftvermögens von Bor an den Gefäßwänden sind die B^+-Ionen nur im direkten Strahl von der Probe nachweisbar. Das B^+-Signal bleibt auch bei ausgeschalteter Emission des QMS mit gleicher Intensität erhalten. Es ist also ein reines Sekundärionensignal. Der Anteil von Sekundärionen bei der Zerstäubung von Oberflächenatomen beträgt üblicherweise nur wenige Prozent, ist aber stark von der

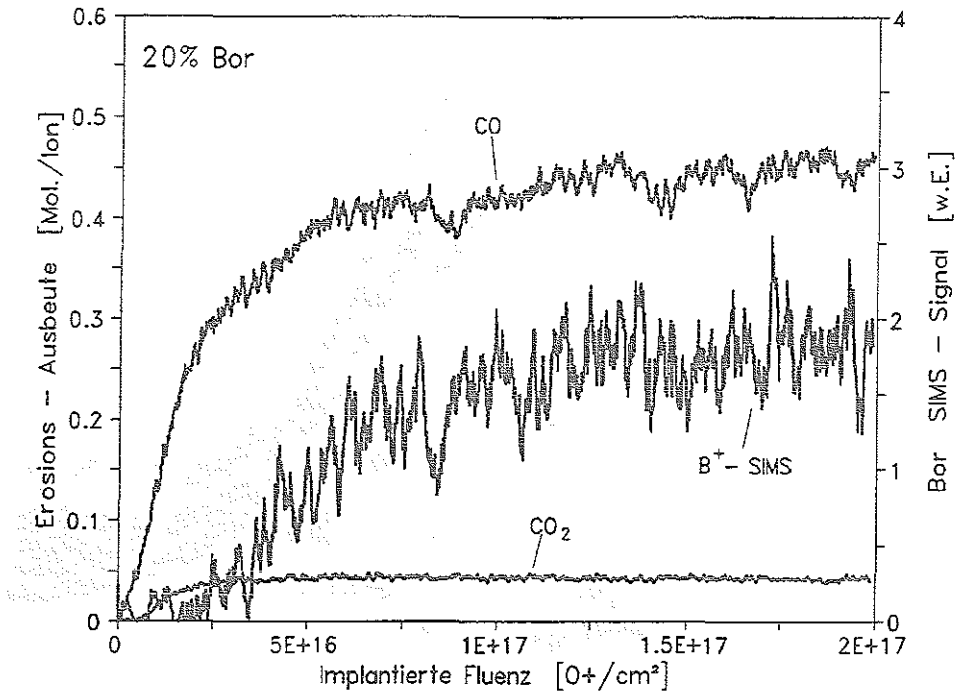


Abb.7-3 Reemission von CO und CO_2 bei der Bestrahlung von 20% B-dotiertem Graphit mit 3 keV O^+ bei RT. Mit eingetragen ist das B^+-SIMS-Signal von physikalisch zerstäubtem Bor.

Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Mit der Anreicherung von elektronegativem Sauerstoff in der oberflächennahen Schicht während der Implantation wird die Emissionswahrscheinlichkeit von B^+-Ionen mit zunehmender Fluenz erhöht, und es kommt zu dem dargestellten Anlaufverhalten des B^+-SIMS-Signals, das mit erreichter Sauerstoffsättigung der Probe ebenfalls einen der Borkonzentration in der Probe entsprechenden Sättigungswert erreicht.

Bei der Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs, die in Abb.7-4 dargestellt ist, zeigt sich wieder die bereits bekannte Fluenzabhängigkeit für die Desorptionspeaks von CO und CO_2. Die Peaktemperaturen liegen in der Sättigung hier mit $T_p(CO) \approx 950$ K und $T_p(CO_2) \approx 750$ K ein wenig höher als bei reinem Graphit. Der CO-Desorptionspeak zeigt eine deutliche Doppelstruktur, die auf zwei unterschiedliche Bindungszustände mit verschiedener Aktivierungsenergie hindeutet. Für Temperaturen > 1300 K hält die Desorption von CO zunächst weiter an und fällt erst für $T > 1900$ K wieder ab. Dieser Anteil wächst mit zunehmender O^+-Fluenz an, zeigt jedoch keinen ausgesprochenen Desorptionspeak. Die insgesamt desorbierte Sauerstoffmenge bleibt dabei trotz der stärkeren Rückhaltung bei der Implantation im Vergleich zum reinen Graphit in etwa erhalten. Der erst bei höherer Temperatur als CO desorbierte Sauerstoff wird möglicherweise durch die Ausbildung eines B/O/C-Komplexes und die darin größere Bindungsaffinität zum Bor länger in der Probe zurückgehalten und erst dann freigesetzt, wenn eine erhöhte Aktivierungsenergie zum thermischen Aufbrechen der B/O/C-Struktur erreicht ist. Man erkennt das auch daran, daß bei der Desorption im Temperaturbereich zwischen 1400 - 1600 K ein verstärktes Borsignal im QMS auftritt (s.Abb.7-8), und die CO-Desorption danach noch einmal leicht ansteigt. Das gemessene Borsignal ist auf das "Cracking" von gleichzeitig desorbierten Boroxiden im QMS zurückzuführen, was sich bei den "line-of-sight"-Messungen bestätigt (s.Kap.7.2).

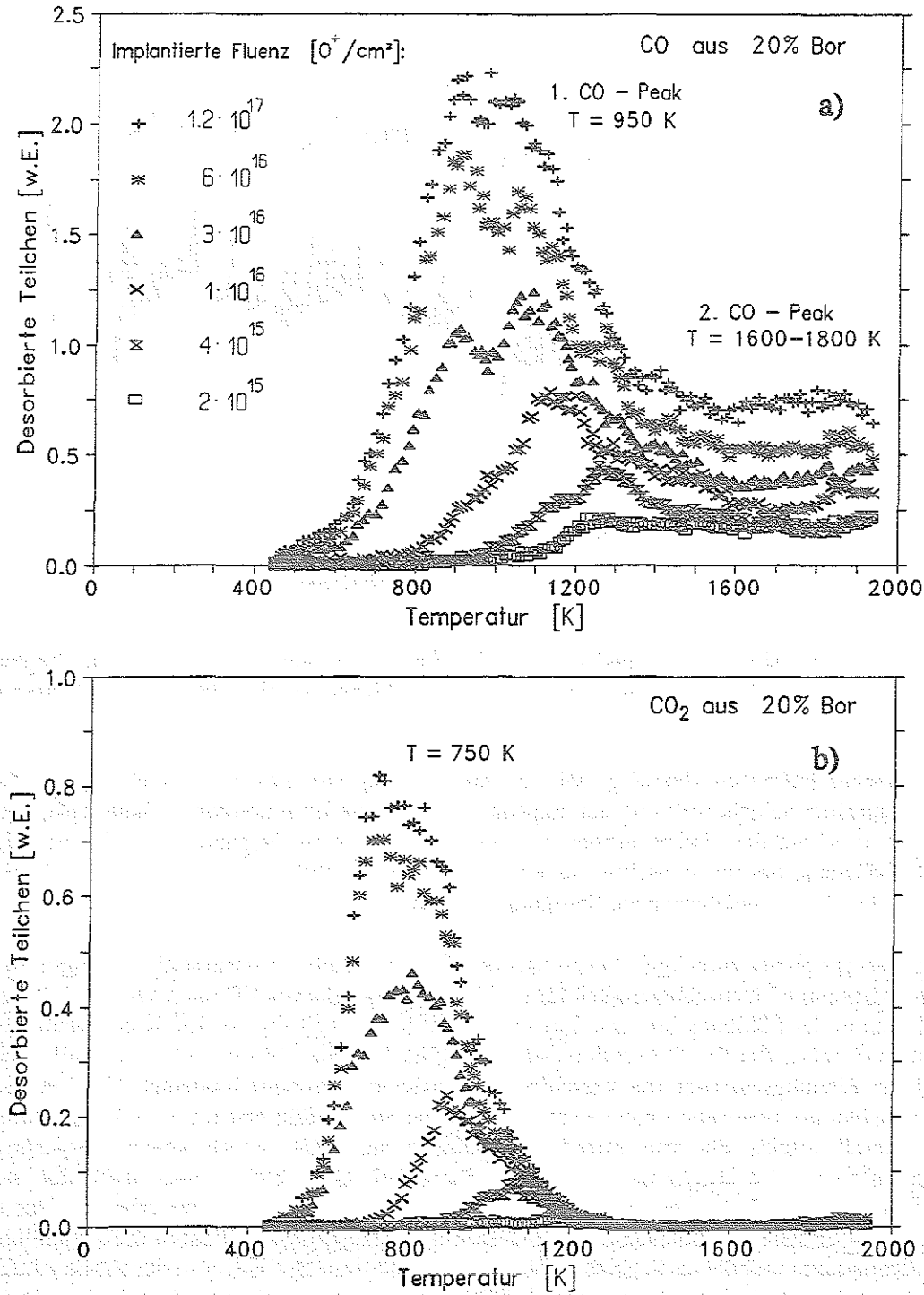


Abb.7-4 Thermische Desorptionsspektren von CO (a) und CO_2 (b) nach der Bestrahlung von 20% B-dotiertem Graphit mit 3 keV O^+ bei RT für verschiedene implantierte Fluenzen. Gegenüber Graphit tritt für T > 1500 K eine zusätzliche Desorption von CO auf.

7.1.3 USB15 (15% B-dotierter Graphit)

Die Reemission bei der Bestrahlung von USB15-Proben (NII-Grafit) wird in Abb.7-5 gezeigt und ist vergleichbar mit dem Verhalten der 20% bordotierten Graphitproben. Trotz des leicht geringeren Boranteils von ca. 15% (davon 3% gelöst im Graphit, der Rest in B_4C Körnern mit $\varnothing \approx 10$ Å) ist die chemische Erosionsausbeute in der Sättigung mit $Y_{chem} = 0.45$ leicht reduziert gegenüber der 20% Bor-Probe. Das kann darauf zurückzuführen sein, daß im USB15 wesentlich kleinere B_4C-Körner in der Graphitmatrix verteilt sind als im 20% B-Material (s.Tab.3-2), und dadurch eine unterschiedliche Freisetzung des Sauerstoffs hervorgerufen wird. Das auch hier gemessene B^+-SIMS-Signal entspricht in seiner Intensität recht genau demjenigen aus der 20% bordotierten Probe.

Bei der Desorption aus der USB15-Probe, die in Abb.7-6 dargestellt ist, fällt im Vergleich zum 20% bordotierten Graphit auf, daß das bei höherer Temperatur desorbierte CO im USB15 einen deutlich ausgebildeten 2.Desorptionspeak bei etwa $T_p = 1800$ K aufweist. Demgegenüber ist der Anteil im 1.CO-Desorptionspeak bei $T_p = 970$ K leicht reduziert und auch der in Form von CO_2 desorbierte Anteil ist vergleichsweise geringer als bei dem 20% B-Material. Das Verhältnis des 1. zum 2. CO-Desorptionspeak beträgt etwa 2:1 in der Sättigung.

7.1.4 B_4C

Bei den B_4C-Proben handelt es sich um plasmagespritzte B_4C-Schichten auf reinem Graphit mit einer Schichtdicke von etwa 100 μm. Die Proben können daher bei der Bestrahlung mit 3 keV O^+-Ionen während der gesamten Bestrahlung als homogenes B_4C-Material betrachtet werden. Die CO- und CO_2-Reemission von solchen B_4C-Proben ist in Abb.7-7 dargestellt und zeigt ein deutlich verzögertes Anlaufverhalten gegenüber den anderen bordotierten Proben, wobei der implantierte Sauerstoff für Fluenzen bis $\approx 3 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 fast vollständig im B_4C zurückgehalten wird. Im Sättigungsbereich ist die Reemission deutlich reduziert, und die chemische Erosionsausbeute beträgt dort für CO: $Y_{CO} \approx 0.08$ und für CO_2: $Y_{CO_2} \leq 0.01$. Damit liegt die gesamte chemische Erosionsausbeute in Form von CO_x mit $Y_{chem} \leq 0.09$ noch unter dem Wert, den man erhält, wenn man die CO-Ausbeute linear mit dem C-Anteil in der Probe skaliert ($\triangleq$ 0.14 für B_4C). Das SIMS-Signal der zerstäubten Boratome ist um einen Faktor 15 - 20 gegenüber USB15 bzw. 20% Bor erhöht und wächst damit überproportional zum Borgehalt in der B_4C-Probe an. Im Desorptionsspektrum der bestrahlten B_4C-Probe in Abb.7-8 erscheinen nur noch die beiden CO-Desorptionspeaks. CO_2 ist selbst nach Implantation über die Sättigung hinaus ($> 1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2) nicht mehr nachweisbar. Auch der 1.CO-Desorptionspeak bei etwa 1000 K ist im Vergleich zu USB15 fast verschwunden, und 95% des gesamt desorbierten CO befinden sich im 2.CO-Desorptionspeak, der bei 1650 K auftritt. Die gesamte CO-Desorption enthält jedoch nur etwa 10% des zurückgehaltenen Sauerstoffs.

7.1.5 a-C/B:H - Schicht

Im Vergleich zu den massiv bordotierten Graphitmaterialien wurden auch dünne, amorphe Bor/Kohlenstoff-Schichten (a-C/B:H), so wie sie bei der Borierung der inneren Gefäßwände verwendet werden, hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit energetischen O^+-Ionen untersucht. Die hier benutzten a-C/B:H - Schichten wurden während einer Borierung von TEXTOR auf Proben von pyrolytischem Graphit aufgebracht, mit einer Dicke von ca. 40 nm [WIE91]. Die Abb.7-9 zeigt ein Auger-Tiefenprofil der Proben zum Zeitpunkt der Messungen (ca. 1 Jahr nach der Beschichtung). Dabei betrug der Boranteil in den ersten 20 nm der Schicht bis zu 90%. Der Übergangsbereich, in dem der Boranteil auf unter 20% kontinuierlich abfällt, erstreckt sich bis etwa 60 nm. Er ist auf eine langsame Diffusion des Bors in die Graphitunterlage zurückzuführen [SEG90].

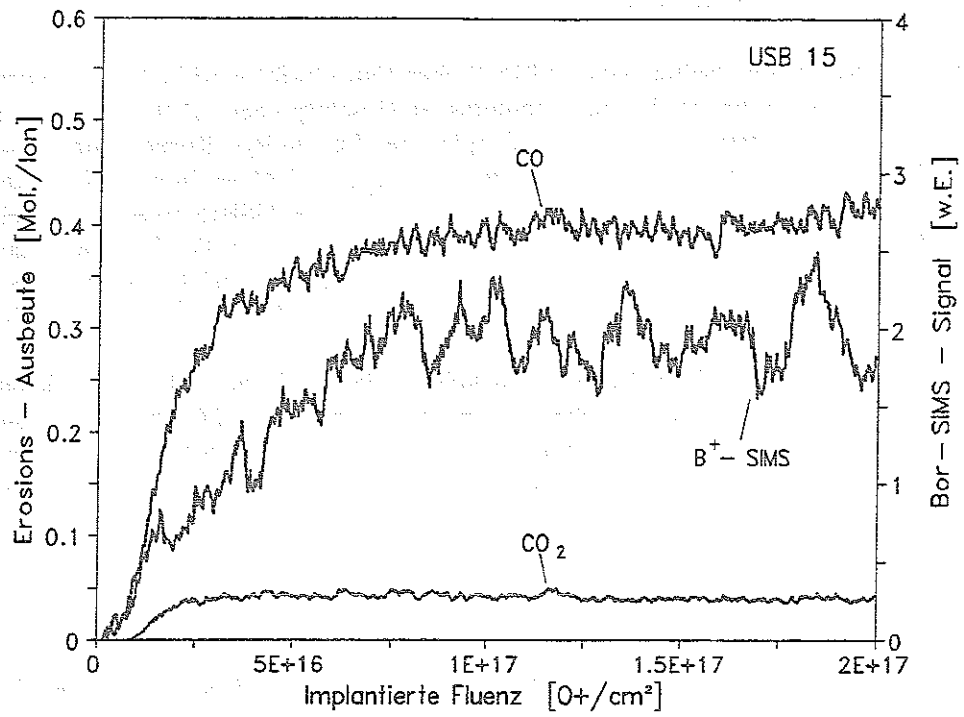


Abb.7-5 Reemission von CO und CO_2 während der Bestrahlung von USB15 mit 3 keV O^+ bei RT. Mit eingetragen ist das direkt gemessene B^+-SIMS-Signal von zerstäubtem Bor.

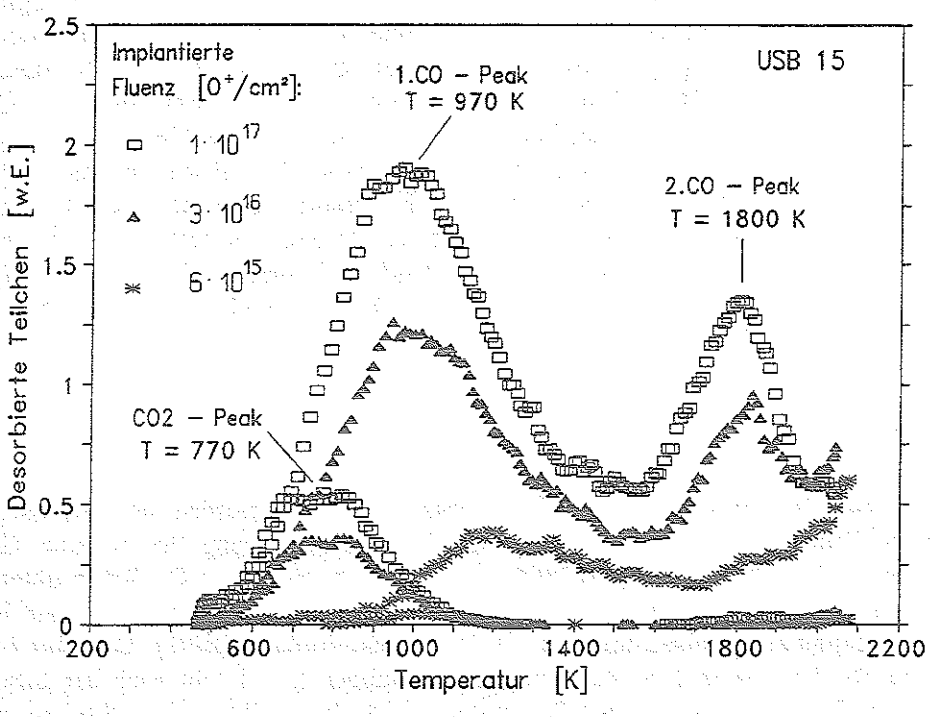


Abb.7-6 Thermisches Desorptionsspektrum von CO und CO_2 nach der Implantation von 3 keV O^+ in USB15 mit verschiedenen Fluenzen. Neben dem 1.CO-Peak erkennt man deutlich einen 2.CO-Peak bei T = 1800 K.

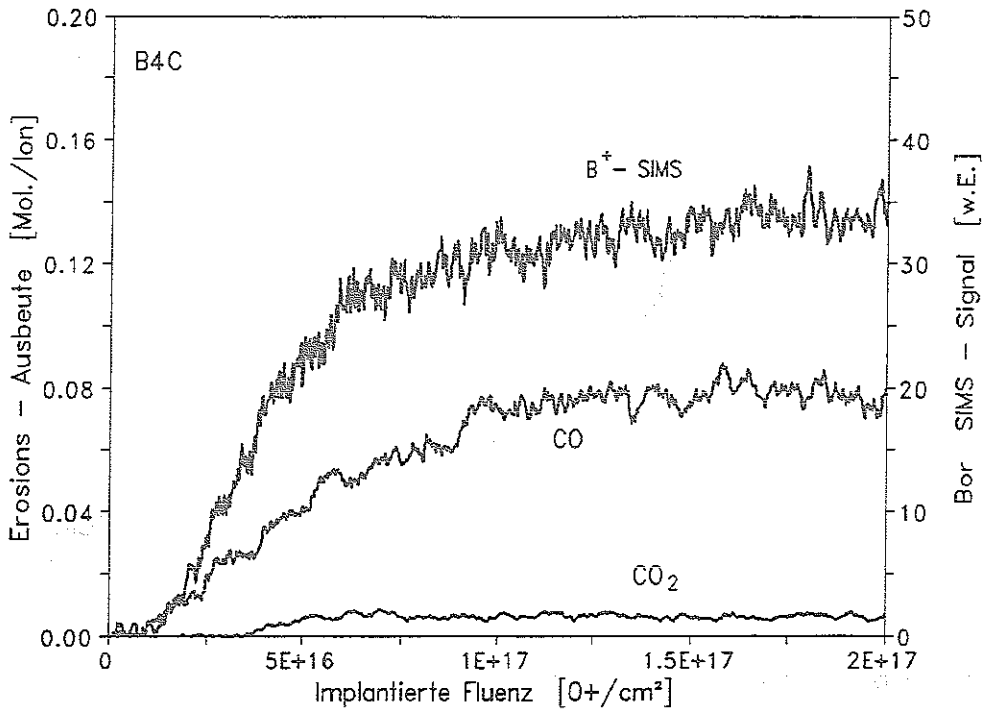


Abb.7-7 Reemission von CO und CO_2 bei der Bestrahlung von B_4C mit 3 keV O^+ bei RT. Mit eingetragen ist das direkt gemessene B^+-SIMS-Signal von zerstäubtem Bor.

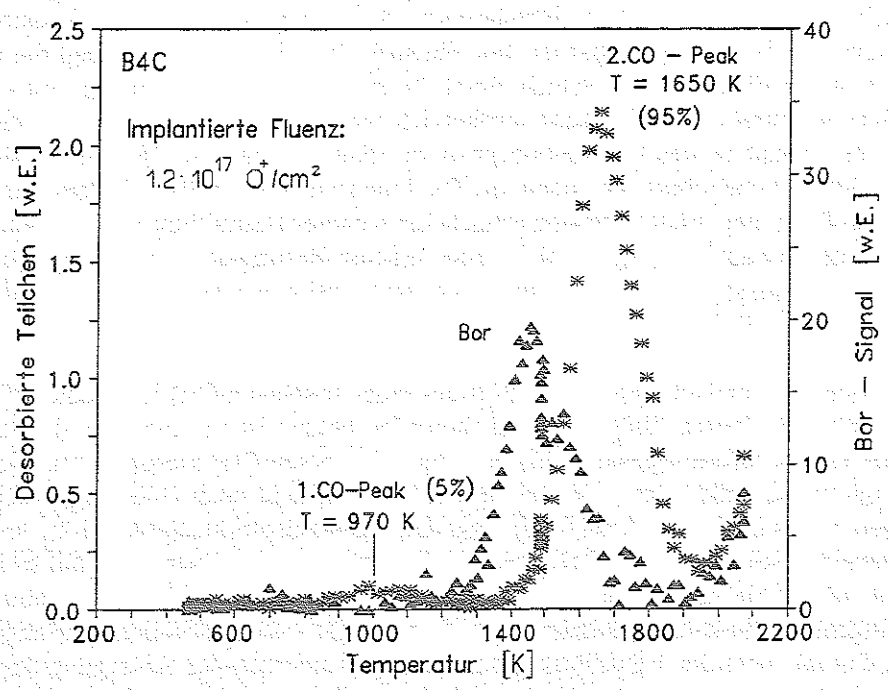


Abb.7-8 Thermisches Desorptionsspektrum von CO nach der Bestrahlung von B_4C mit 3 keV O^+ bei RT. CO_2 wurde nicht desorbiert. Der in Form von CO (zu 95% im 2.CO-Peak bei T=1650K) desorbierte Sauerstoff beträgt nur ca. 10% des gesamt zurückgehaltenen Sauerstoffs. Der restliche Anteil desorbiert in Form von Boroxiden, worauf der Borpeak als "Cracking"-Produkt hindeutet.

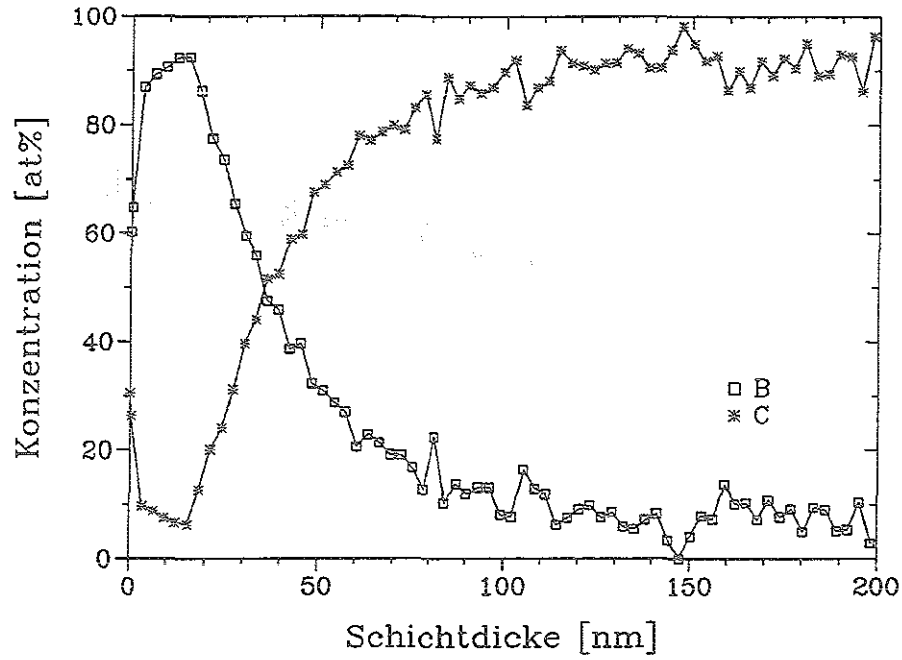


Abb.7-9 Auger-Tiefenprofil einer ca. 40 nm dicken a-C/B:H-Schicht auf Graphit (12.TEXTOR-Borierung) zum Zeitpunkt der Messung [SEG92].

Die CO- und CO_2-Reemission bei der Bestrahlung mit 3 keV O^+-Ionen auf eine solche frische, zuvor unbestrahlte a-C/B:H - Schicht zeigt die Abb.7-10. Der implantierte Sauerstoff wird bis zu einer Fluenz von $6 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 vollständig zurückgehalten. Danach steigt die Reemission langsam an und erreicht, solange die 90% borhaltige Schicht noch erhalten ist, eine chemische Erosionsausbeute, die mit derjenigen von B_4C vergleichbar ist. Für Fluenzen > $2 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 steigt die CO-Reemission dann stärker an, da die a-C/B:H - Schicht durch Zerstäubung und Erosion langsam abgetragen wird, und die Borkonzentration im Implantationsbereich nachläßt. Dieses transiente Verhalten ist auch deutlich an der Abnahme des B^+-SIMS-Signals zu erkennen, das ein Maß für die Borkonzentration in der bestrahlten Probenoberfläche darstellt. Für Fluenzen > $4 - 5 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 ist die Schicht fast vollständig erodiert, und die Reemission erreicht bei weiterer Bestrahlung die chemische Erosionsausbeute von reinem Graphit ($Y_{chem} \approx 0.7$). Eine erneute Bestrahlung der abgetragenen Probenoberfläche zeigt dann das gleiche Anlaufverhalten der Reemission wie auf reinem Graphit, was ebenfalls in Abb.7-10 dargestellt ist.

Die Desorption von implantiertem Sauerstoff aus einer frischen a-C/B:H - Schicht für verschiedene aufeinanderfolgende Bestrahlungen mit zunehmender Fluenz ist in Abb.7-11 dargestellt. Es treten wieder zwei CO-Desorptionspeaks auf neben einem kleineren CO_2-Desorptionspeak bei 750 K, der hier nicht mit eingezeichnet ist. Solange die a-C/B:H - Schicht noch vollständig vorhanden ist, d.h. für Fluenzen < $1 - 2 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2, überwiegt der 2.CO-Desorptionspeak bei $T_p \approx 1600$ K mit ca. 65% des gesamt desorbierten CO. Bei zunehmender implantierter Fluenz, d.h. mit weiterem Abtragen der Schicht, wächst der Anteil im 1.CO-Desorptionspeak bei $T_p \approx 900$ K. Der abnehmende 2.CO-Desorptionspeak bleibt solange erhalten, bis die a-C/B:H - Schicht vollständig abgetragen ist, und dann alles CO nur noch im 1.CO-Peak desorbiert. Mit zunehmender Abtragung der Schicht wächst auch der insgesamt in Form von CO desorbierte Anteil des zurückgehaltenen Sauerstoffs an. Die Abb.7-12 zeigt die Desorption von CO nach jeweils gleicher implantierter Fluenz von ca. $1 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2; zum einen von einer frischen Schicht und zum anderen nach vorheriger Bestrahlung mit $5 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2, wodurch die Schicht vollständig abgetragen wurde. Man sieht, daß nach Abtragung der Schicht zum einen der 2.CO-Desorptionspeak, der nach der ersten Bestrahlung ca. 65% des

desorbierten CO enthält, vollständig verschwunden ist, und zum anderen etwa doppelt soviel CO desorbiert wird wie vorher in beiden CO-Desorptionspeaks zusammen.

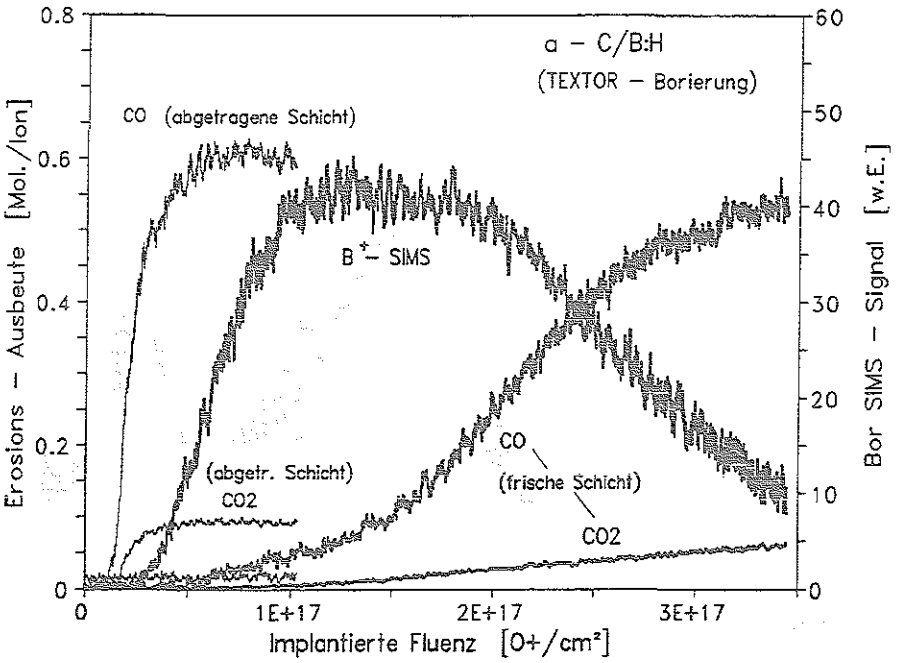


Abb.7-10 Reemission von CO und CO_2 während der Bestrahlung einer ca. 40 nm dicken a-C/B:H - Schicht mit 3 keV O^+ bei RT. Das B^+-SIMS-Signal zeigt deutlich ein transientes Verhalten entsprechend der Erosion der Borschicht mit zunehmender Fluenz. Dazu korreliert ist der Anstieg der CO-Reemission, der mit sinkender Borkonzentration stark ansteigt. Nach vollständigem Abtragen der Schicht für Fluenzen > $4.5 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 zeigt die Reemission von CO und CO_2 das gleiche Verhalten wie von reinem Graphit.

Das Auftreten des 2.CO-Desorptionspeaks und der darin enthaltene Anteil an CO zeigt eine deutliche Korrelation mit dem noch vorhandenen Borgehalt in der Schicht. Dies wird sehr gut in Abb.7-13 veranschaulicht. Sie zeigt den Anteil des im 2.CO-Desorptionspeak freigesetzten Sauerstoffs zusammen mit dem bei der dazugehörigen Bestrahlung gemessenen B^+-SIMS-Signal für aufeinanderfolgende Bestrahlungen mit einer Fluenz von jeweils $5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2. Man erkennt, daß sowohl die Anzahl der CO-Moleküle im 2.CO-Desorptionspeak als auch das B^+-SIMS-Signal und damit die Borkonzentration in der bestrahlten Probenoberfläche bei der frischen a-C/B:H - Schicht maximal sind und dann mit zunehmender Abtragung der Schicht durch die aufeinanderfolgenden Bestrahlungen annähernd gleichmäßig abnehmen. Nach einer gesamten Bestrahlung von ca. $4.5 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 sind beide Anteile verschwunden. Die Borschicht ist dann vollständig abgetragen. Dies stimmt auch mit der gemessenen CO- und CO_2-Reemission überein, die, wie in Abb.7-10 gezeigt, nach der Implantation von $4 - 5 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 den gleichen Wert der chemischen Erosionsausbeute von etwa 0.7 C/O wie von reinem Graphit erreicht. Daraus läßt sich bei der bekannten Schichtdicke von 40 nm und einer Dichte der a-C/B:H Schicht von typischerweise 1.3 g/cm^3 [SEG90] eine gesamte Erosionsausbeute von etwa 0.58 C/O für die Bestrahlung mit 3 keV O^+-Ionen abschätzen. Davon entfällt ein Anteil von $Y_{phys} = 0.38$ auf die physikalische Zerstäubung von Bor durch die 3 keV O^+-Ionen [ECK91]. Die gesamte chemische Erosionsausbeute liegt also bei etwa $Y_{chem} = 0.2$. Da der Anteil durch die Reemission in Form von $CO_x \leq 0.1$ ist, muß man schließen, daß der restliche Anteil der chemischen Erosion von etwa 0.1 in Form von Boroxiden auftritt, die im Restgas nicht nachweisbar sind. Dies wird durch die "line-of-sight"-Messungen (s.Kap.7.2) bestätigt.

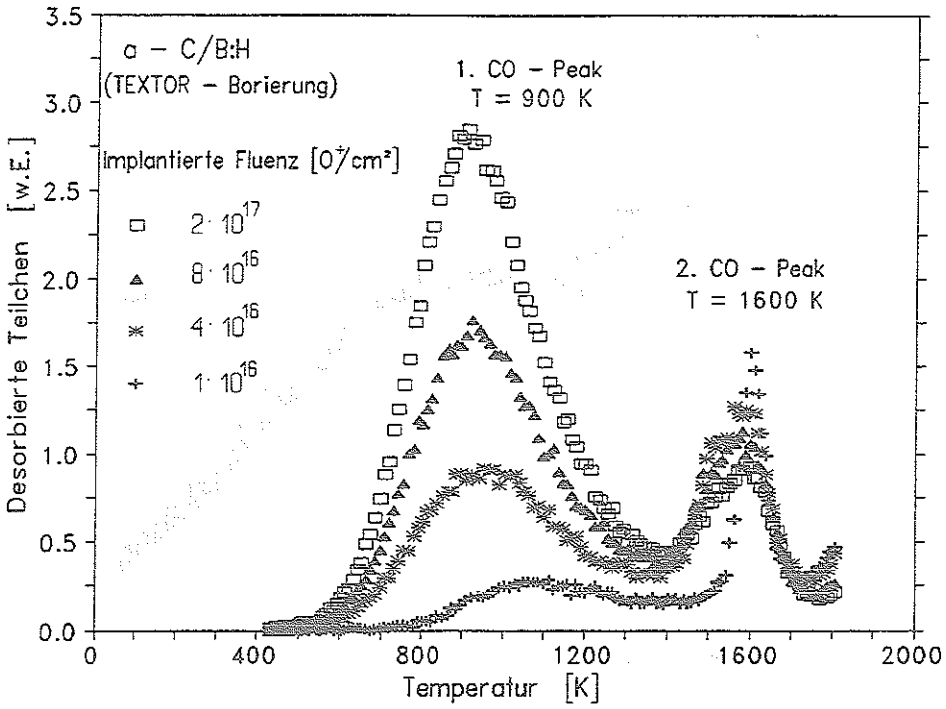


Abb.7-11 Thermische Desorptionsspektren von CO nach der Bestrahlung einer frischen a-C/B:H - Schicht mit 3 keV O^+ bei RT. Mit steigender implantierter Fluenz wird zunehmend mehr CO im 1.Desorptionspeak bei 900 K freigesetzt.

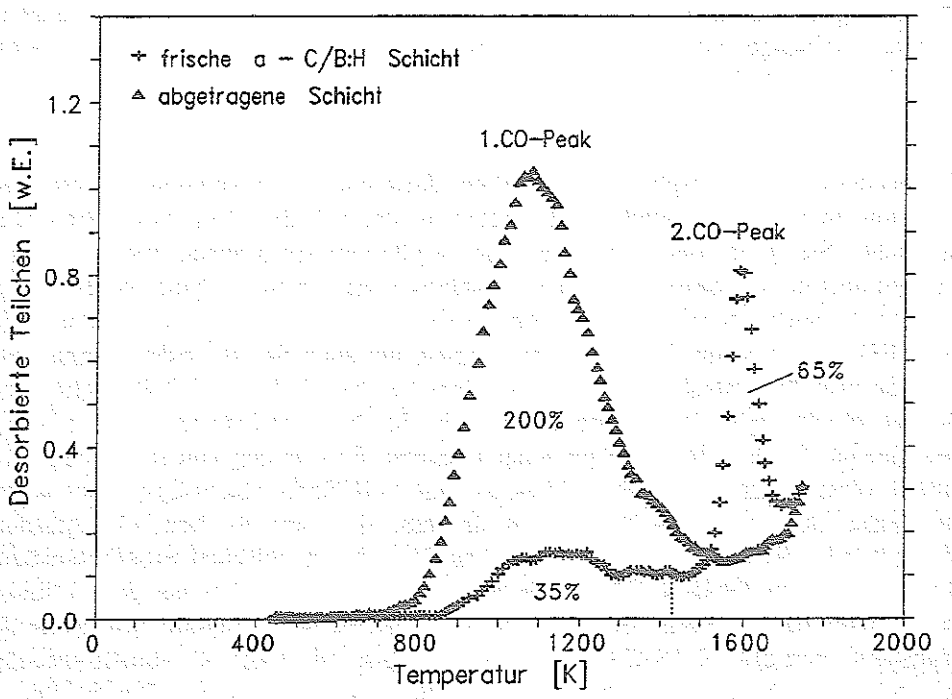


Abb.7-12 CO-Desorptionsspektrum einer a-C/B:H-Probe nach der Implantation von jeweils $1 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 in eine frische bzw. abgetragene Schicht, von der doppelt soviel CO desorbiert wie von der frischen Schicht.

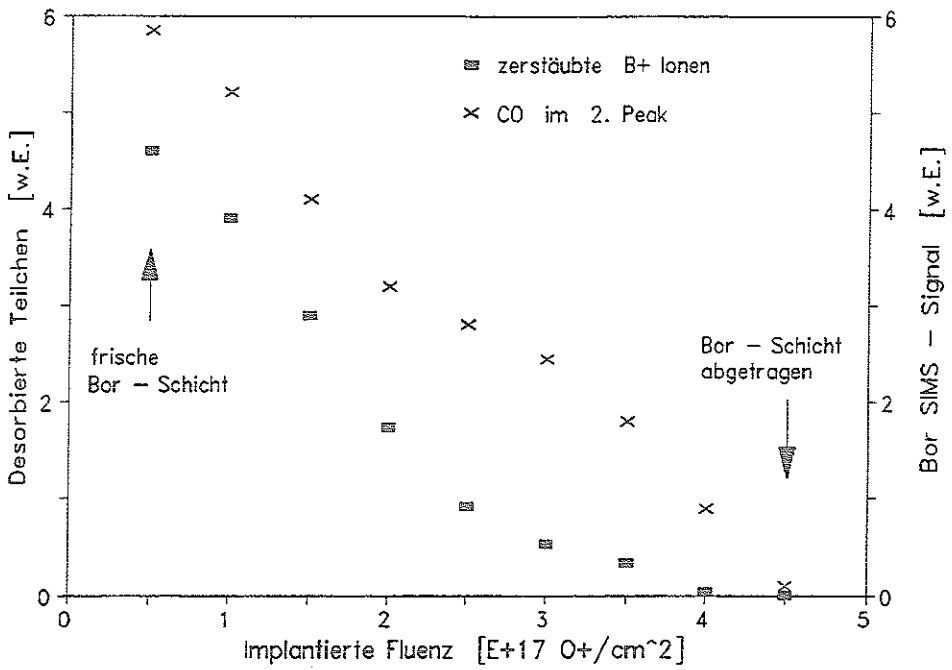


Abb.7-13 B^+-SIMS-Signal während der Bestrahlung und thermische Desorption von CO im 2. Desorptionspeak bei etwa 1600 K als Funktion der totalen Fluenz für aufeinanderfolgende Bestrahlungen mit gleicher Fluenz.

7.1.6 Zusammenfassender Vergleich der verschiedenen B/C-Materialien

Reemission

In Abb.7-14 ist im Vergleich zwischen den verschiedenen B/C-Materialien die Reemission in Form von CO und CO_2 in Abhängigkeit von der implantierten Fluenz dargestellt. Die reemittierten Teilchenflußdichten sind auf die jeweils bei der Bestrahlung implantierte O^+-Ionenflußdichte normiert worden, um so einen Vergleich der chemischen Erosionsausbeuten in Form von $CO+CO_2$ bei der Bestrahlung der Proben mit 3 keV O^+ bei RT zu ermöglichen. Das Anlaufverhalten wird mit zunehmendem Borgehalt in der Probe immer stärker verzögert. Dies ist auf ein höheres Rückhaltevermögen des implantierten Sauerstoffs infolge der Gettereigenschaft der Boratome gegenüber Sauerstoff zurückzuführen. In der fast reinen Bor-Schicht der TEXTOR-Borierung (a-C/B:H) wird der einfallende Sauerstoff vollständig bis zu einer Fluenz von $6 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 zurückgehalten, bevor die Reemission schwach ansteigt. Die im Sättigungsbereich erreichte Erosionsausbeute in Form von CO und CO_2 nimmt mit steigendem Borgehalt der Proben von ca. 0.7 für reinen Graphit (EK98) bis auf 0.08 für B_4C (80% B) ab. Dabei ist die Reduktion größer (bei B_4C und a-C/B:H etwa um einen Faktor 2) als dem abnehmenden Kohlenstoffanteil in den Proben entspräche (s.Abb.7-15). Außerdem fällt mit steigendem Borgehalt der Anteil des freigesetzten CO_2 bei der Reemission ab, wie in Abb.7-16 dargestellt ist. Während das Verhältnis von reemittiertem CO_2/CO für EK98 etwa 0.2 beträgt, nimmt es mit wachsendem Borgehalt bis auf < 0.08 für B_4C ab. Ein Maß für die Oberflächenkonzentration von Bor ist das B^+-SIMS Signal von physikalisch zerstäubten B^+-Ionen. Dies ist im Vergleich für die verschiedenen B/C-Materialien in Abb.7-17 dargestellt. Der B^+-SIMS-Anteil wächst überproportional zum Borgehalt der Probe; für B_4C etwa um einen Faktor 10 gegenüber 20%B bzw. USB15.

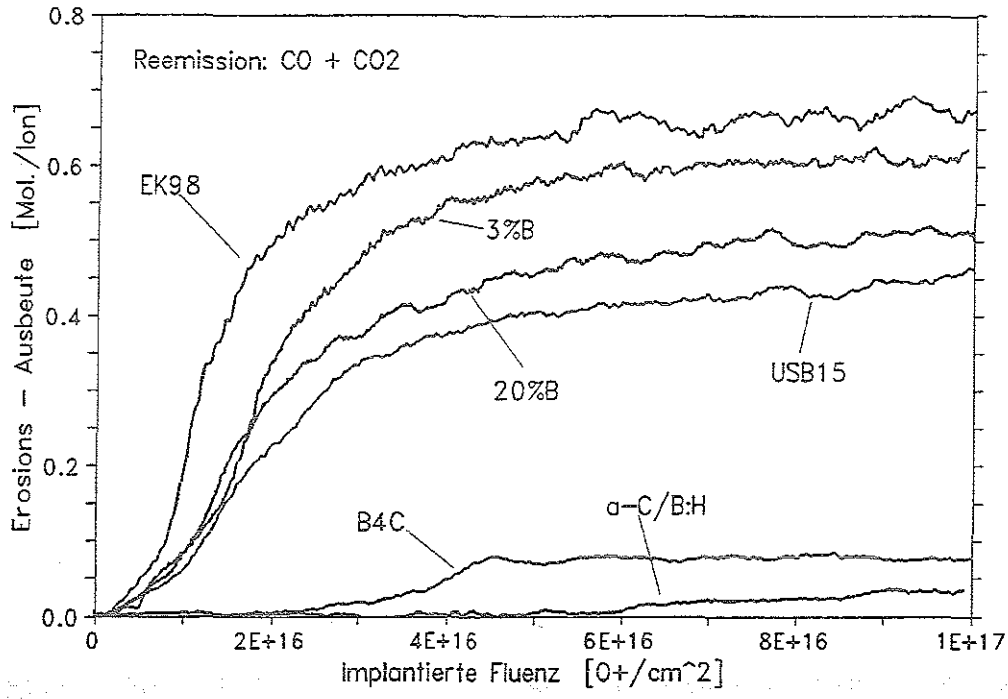


Abb.7-14 Vergleich des Anlaufverhaltens der Reemission von verschiedenen B/C-Materialien während der Bestrahlung mit 3 keV O^+ bei RT. Aufgetragen ist die gesamte chemische Erosionsausbeute in Form von $CO+CO_2$ in Abhängigkeit von der implantierten Fluenz.

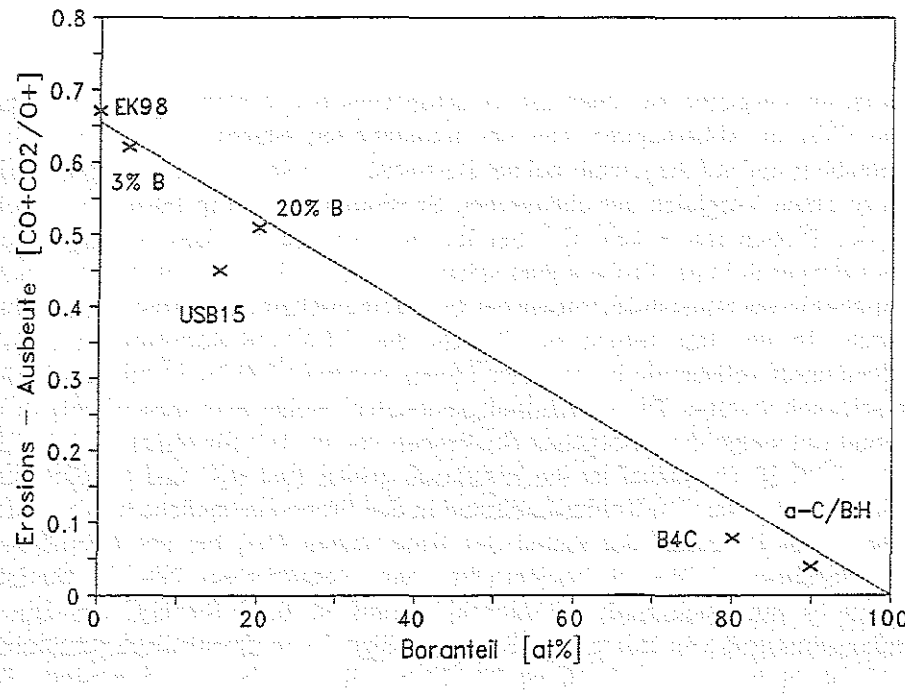


Abb.7-15 Erosions-Ausbeute in Form von $CO+CO_2$ im Sättigungsbereich der Proben bei der Bestrahlung mit 3 keV O^+ bei RT in Abhängigkeit vom Boranteil im B/C-Material.

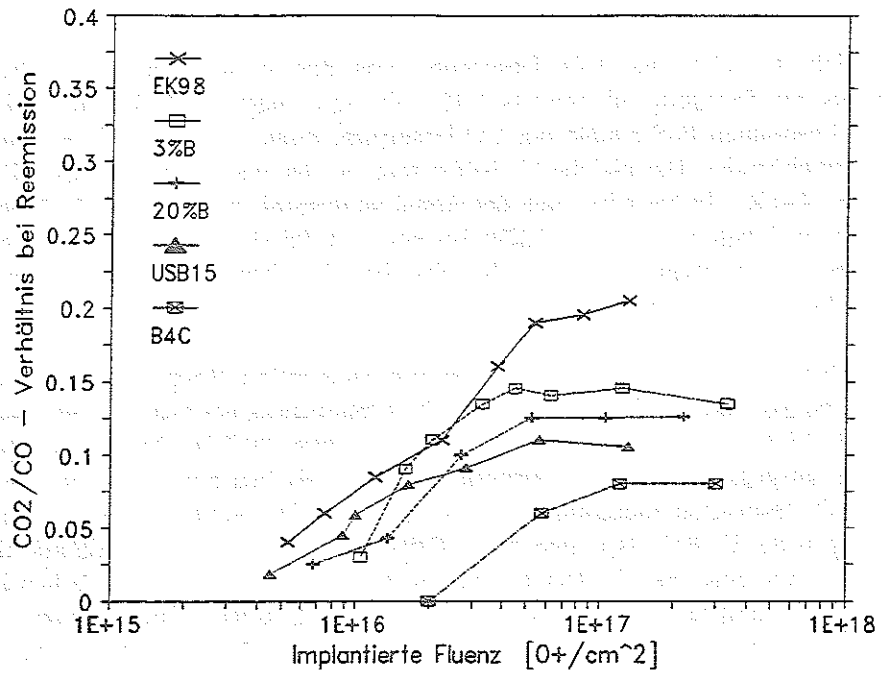


Abb.7-16 Verhältnis der Reemission von CO_2/CO für verschiedene B/C-Materialien bei der Bestrahlung mit 3 keV O^+ bei RT in Abhängigkeit von der implantierten Fluenz.

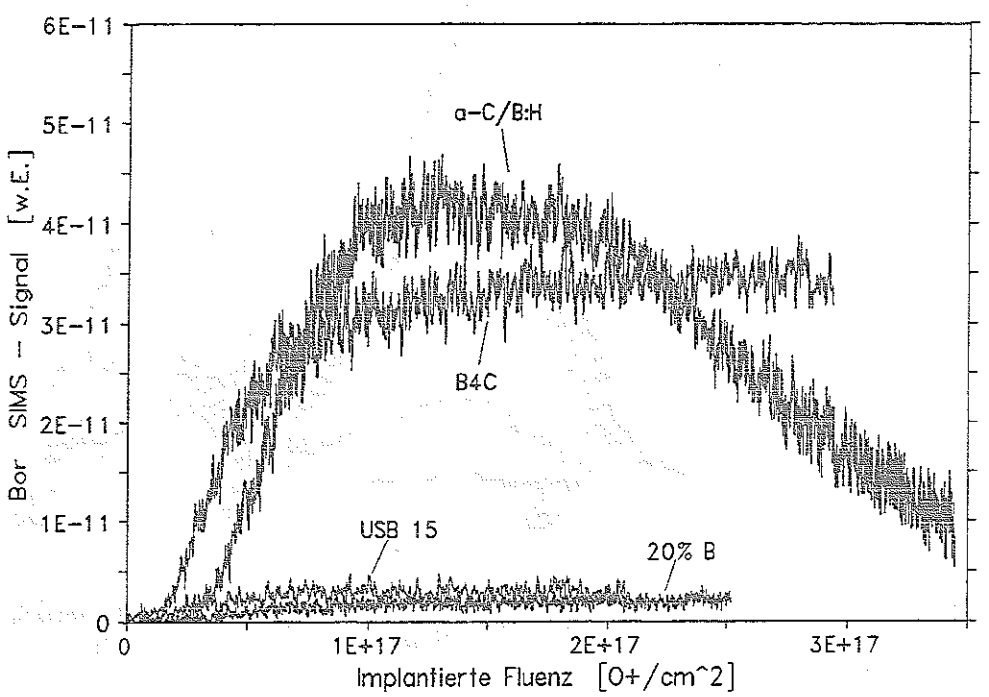


Abb.7-17 Vergleich des B^+-SIMS-Signals von verschieden B/C-Materialien als Maß für die Oberflächenkonzentration von Bor in der Probe während der Bestrahlung mit 3 keV O^+ bei RT.

Thermische Desorption

Einen Vergleich der CO- und CO_2-Desorption von den verschiedenen B/C-Proben nach der Bestrahlung bis zur Sättigung mit jeweils $1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 zeigt die Abb.7-18. Mit zunehmenden Borgehalt der bestrahlten Probe sinkt der CO-Desorptionspeak bei $T_p \approx 950$ K deutlich ab, bis er für B_4C fast verschwindet. Das gleiche Verhalten zeigt der wesentlich kleinere CO_2-Desorptionspeak bei $T_p(CO_2) \approx 750$ K . Dabei wird auch der Anteil an desorbiertem CO_2 mit steigendem Borgehalt immer geringer und fällt von 0.2 für EK98 bis auf < 0.08 ab, wie in Abb.7-19 gezeigt ist. Das Verhältnis von freigesetztem CO_2/CO zeigt also bei der thermischen Desorption ein ähnliches Verhalten wie bei der Reemission.

Mit der Abnahme des 1.CO-Desorptionspeaks mit steigendem Borgehalt wächst der Anteil des zurückgehaltenen Sauerstoffs, der in dem 2.CO-Desorptionspeak bei höherer Temperatur im Bereich zwischen 1600 - 1800 K freigesetzt wird, an. Bei den 3% bzw. 20% bordotierten Graphitproben zeigt sich noch kein ausgeprägter Desorptionspeak, sondern lediglich eine mehr oder weniger erhöhte Schulter im CO-Desorptionsspektrum für T ≥ 1300 K. Ein deutlicher zweiter Desorptionspeak erscheint dagegen bei USB15, B_4C und den a-C/B:H-Schichten. Dieses Verhalten liegt vermutlich daran, daß in den verschiedenen Materialien der Boranteil in einer unterschiedlichen Struktur verteilt ist. Dies führt anscheinend zur Ausbildung leicht unterschiedlicher Bindungsverhältnisse für den implantierten Sauerstoff in den verschiedenen B/C-Materialien. Dadurch sind die Anregungsenergien für die thermische Freisetzung von CO über einen weiten Temperaturbereich verteilt.

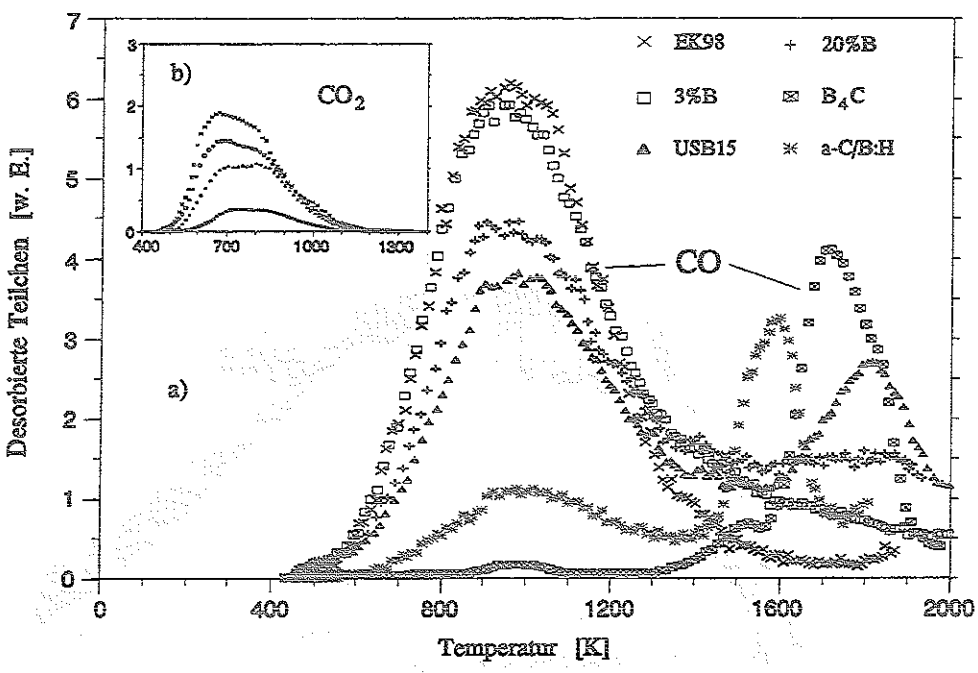


Abb.7-18 Desorptionsspektren von CO (a) und CO_2 (b) für verschiedene B/C-Materialien nach der Implantation mit 3 keV O^+ bei RT bis in den Sättigungsbereich (ca. $1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2).

Trotz des größeren Rückhaltevermögens sinkt der Anteil des als CO und CO_2 desorbierten Sauerstoffs mit steigendem Borgehalt deutlich ab. Das zeigt die Abb.7-20, in der der gesamte als CO und CO_2 desorbierte Sauerstoff für die verschiedenen B/C-Materialien in Abhängigkeit von der implantierten Fluenz aufgetragen ist. Während noch bei der 3% B-dotierten Probe der implantierte Sauerstoff wie

auch bei reinem Graphit bis zu einer Fluenz von $1 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 fast vollständig in Form von CO und CO_2 desorbiert wird, beträgt der Anteil des desorbierten CO_x nach der Implantation von $2 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 in B_4C nur noch etwa 10%. Dieses Verhalten deutet zusammen mit dem bei allen B/C-Materialien auftretenden Borsignal vor dem Auftreten des 2.CO-Desorptionspeaks im Temperaturbereich zwischen 1200 - 1400 K darauf hin, daß der restliche in der Probe zurückgehaltene Sauerstoff auch in Form von Boroxiden bei der Desorption freigesetzt werden muß, wie im nächsten Abschnitt bei den "line-of-sight"-Messungen gezeigt wird.

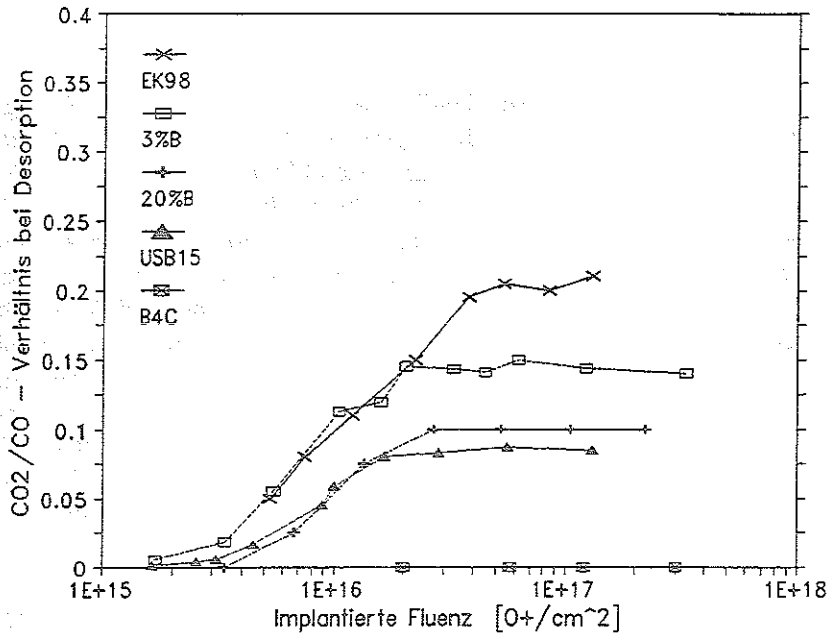


Abb.7-19 Verhältnis von CO_2/CO bei der thermischen Desorption von verschiedenen B/C-Materialien nach der Bestrahlung von 3 keV O^+ bei RT als Funktion der implantierten Fluenz.

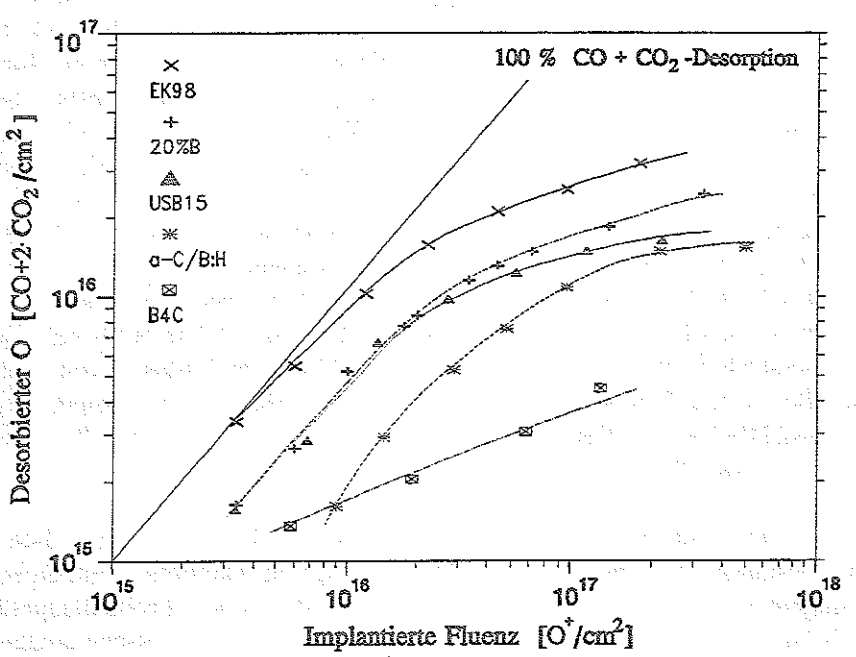


Abb.7-20 Anteil des in Form von CO und CO_2 desorbierten Sauerstoffs in Abhängigkeit von der implantierten Fluenz für die verschiedenen B/C-Materialien.

7.2 Produktspektrum mittels "line-of-sight"-Messung

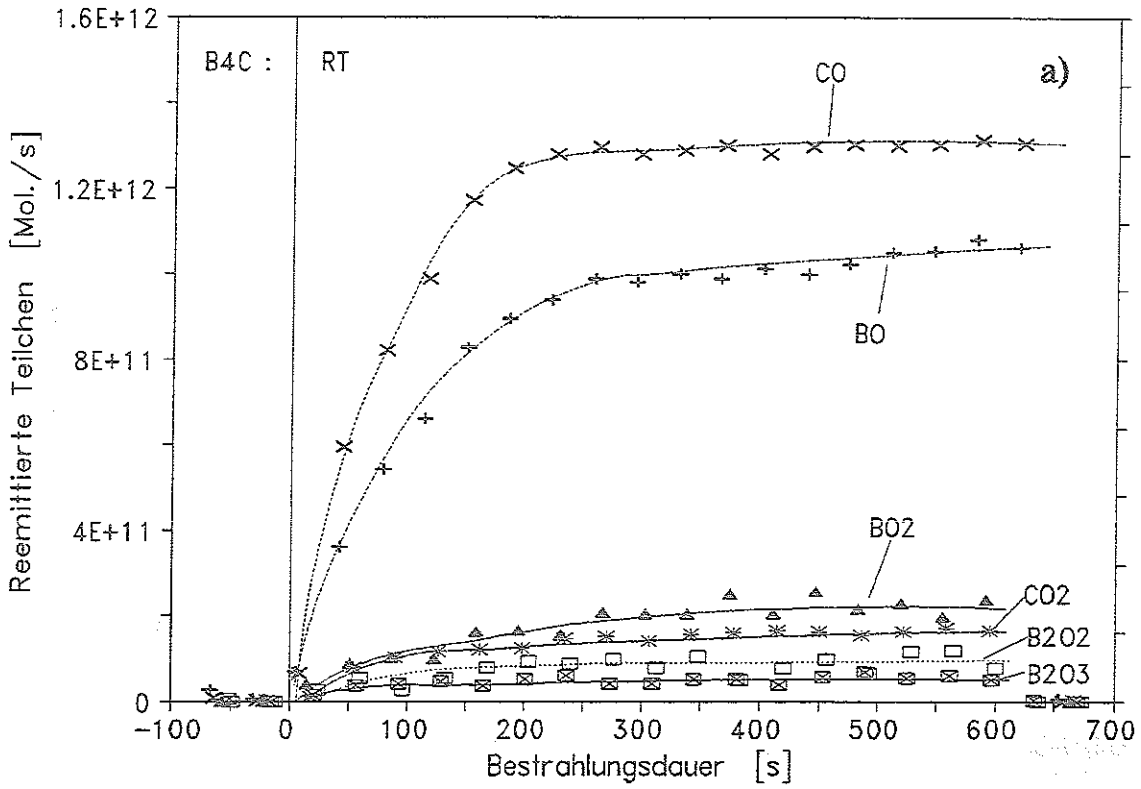
Die Ionenstrahlexperimente in der "line-of-sight"-Meßanordnung wurden mit einem 1.5 keV O_2^+ Ionenstrahl mit einer Flußdichte von $5 \cdot 10^{14}$ O^+/cm^2s durchgeführt. Bei der quantitativen Auswertung der im QMS gemessenen Signale wurden die reemittierten Teilchenflüsse für alle Reaktionsprodukte entsprechend der jeweiligen Energieverteilung bestimmt. Auf eine separate Bestimmung der Teilchenenergien für die Reaktionsprodukte wird im Kap.7.3 bei den Flugzeitmessungen eingegangen.

7.2.1 B_4C

In der Abb.7-21 ist der reemittierte Teilchenfluß als Funktion der Bestrahlungsdauer für die Bestrahlung von B_4C bei RT und T = 1350 K dargestellt. Der Sättigungswert der Reemission wird bei RT für alle Reaktionsprodukte nach einer implantierten Fluenz von etwa $1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 ($\triangleq$ 200 s Bestrahlungsdauer) erreicht, während sich das Gleichgewicht der Reemission bei T = 1350 K wesentlich schneller (< 20 s) einstellt. Das entspricht der Temperaturabhängigkeit beim Anlaufverhalten der Reemission von reinem Graphit (s.Kap.5.4.1). Es zeigt sich, daß neben CO und CO_2 auch die Boroxide BO, BO_2, B_2O_2 und B_2O_3 als Reaktionsprodukte gebildet werden, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 1350 K. Dabei ist BO das Hauptreaktionsprodukt innerhalb der Boroxide mit einer nur leicht geringeren Ausbeute als CO bei Raumtemperatur. Die anderen Boroxide sind bei Raumtemperatur gegenüber BO um etwa eine Größenordnung reduziert. Bei 1350 K sind bis auf CO_2 und BO_2 die Teilchenflüsse aller anderen Reaktionsprodukte deutlich erhöht, und BO überwiegt den Anteil der CO-Moleküle. Das Produktspektrum wurde bis zur Masse M=87 ($\triangleq B_3O_3$) analysiert, und es traten keine weiteren Boroxide oder andere chemische Reaktionsprodukte der O^+-Ionen mit den Atomen des Probenmaterials auf.

Die Abb.7-22 zeigt die Erosionsausbeute aller nachgewiesenen chemischen Reaktionsprodukte bei der Bestrahlung von B_4C mit energetischen Sauerstoffionen in Abhängigkeit von der Probentemperatur. Dabei wurde die Probe jeweils solange bestrahlt, bis bei der gegebenen Temperatur der Sättigungsbereich für die Reemission der Reaktionsprodukte erreicht war. Die Erosionsausbeute von CO und CO_2 bei RT entspricht mit $Y_{CO} \approx 0.12$ bzw. $Y_{CO2} \approx 0.015$ in etwa dem im Restgas ermittelten Wert. Im Gegensatz zu reinem Graphit zeigt die Temperaturabhängigkeit der CO_2-Erosion kein Maximum bei etwa 600 K, sondern fällt mit steigender Temperatur ab und ist bereits für T > 800 K mit einer Ausbeute $< 2 \cdot 10^{-3}$ gegenüber allen anderen Reaktionsprodukten vernachlässigbar. CO bleibt dagegen mit einer annähernd konstanten Ausbeute von $Y_{CO} \approx 0.1$ bis etwa 1300 K das Hauptreaktionsprodukt und erreicht sein Maximum von etwa 0.25 bei 1600 K. Die Erosionsausbeute des zweiten Hauptreaktionsprodukts BO steigt von $Y_{BO} \approx 0.08$ bei RT zunächst mit wachsender Temperatur bis 1200 K leicht auf etwa 0.12 an. Für T > 1200 K übersteigt die BO-Bildung sogar den Anteil der CO-Erosion und erreicht für 1800 K eine Ausbeute von $Y_{BO} \approx 0.35$. Die übrigen Boroxide BO_2, B_2O_2 und B_2O_3 zeigen demgegenüber eine deutlich geringere Ausbeute, die über den gesamten Temperaturbereich im wesentlichen etwa um $1 \cdot 10^{-2}$ liegt. Allein B_2O_2 erreicht bei seinem Maximum im Temperaturbereich zwischen 1100 K und 1500 K eine Ausbeute von annähernd 0.08. Die verschiedenen Boroxide zeigen alle einen etwas anderen Verlauf in der Temperaturabhängigkeit und sind daher offensichtlich keine Dissoziationsprodukte von höhermolekularen Boroxiden, wie z.B. B_2O_3, sondern eigenständige Reaktionsprodukte.

Im Gegensatz zur Bestrahlung von reinem Graphit wurde bei RT jedoch zusätzlich molekularer Sauerstoff als Reemissionsprodukt nachgewiesen. Die Bildung von rekombiniertem O_2 beträgt bei RT etwa 4% des implantierten Sauerstoffs, fällt dann mit steigender Probentemperatur ab und verschwindet vollständig für T > 1300 K. Der auf der Masse M=18 gemessene atomare Sauerstoff entsprach dagegen recht gut dem Cracking-Anteil von CO, BO und CO_2 im Massenspektrometer, der bei einer Kalibrierung zu jeweils 2% bestimmt wurde.



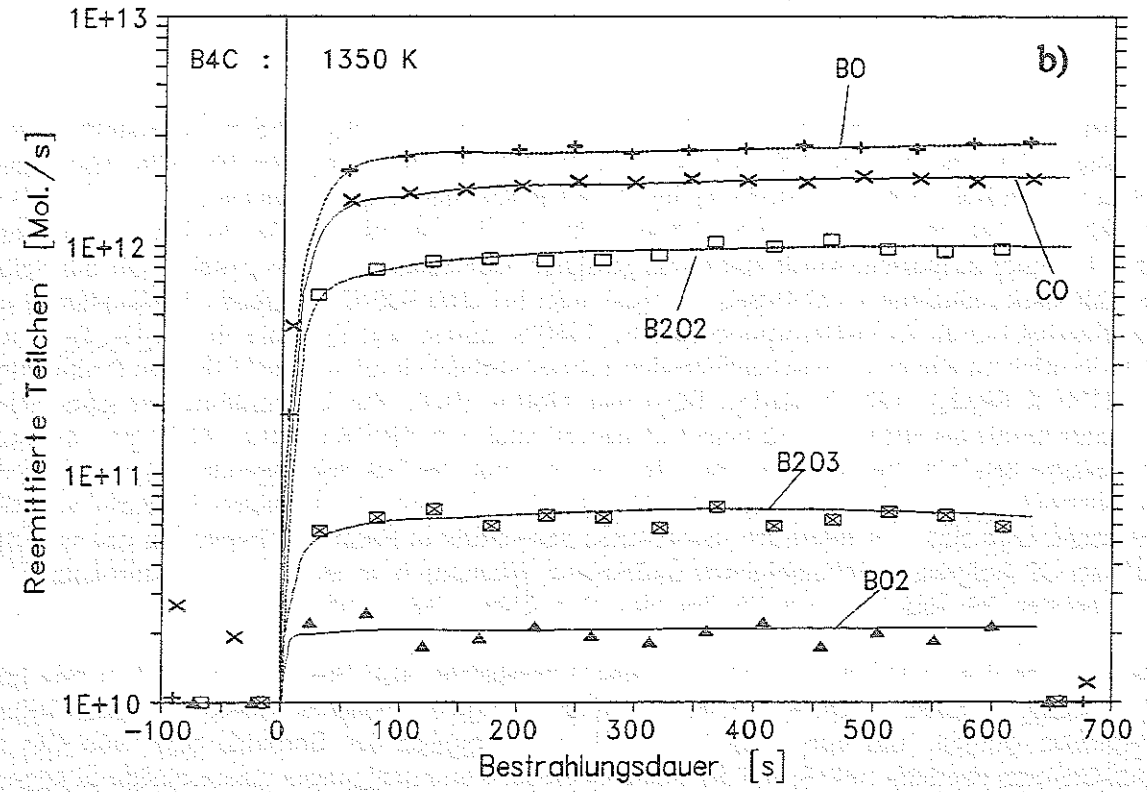


Abb.7-21 Reemission der chemischen Erosionsprodukte von B_4C während der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+ bei Raumtemperatur (a) bzw. 1350 K (b) als Funktion der Bestrahlungsdauer (▲ O-Fluenz).

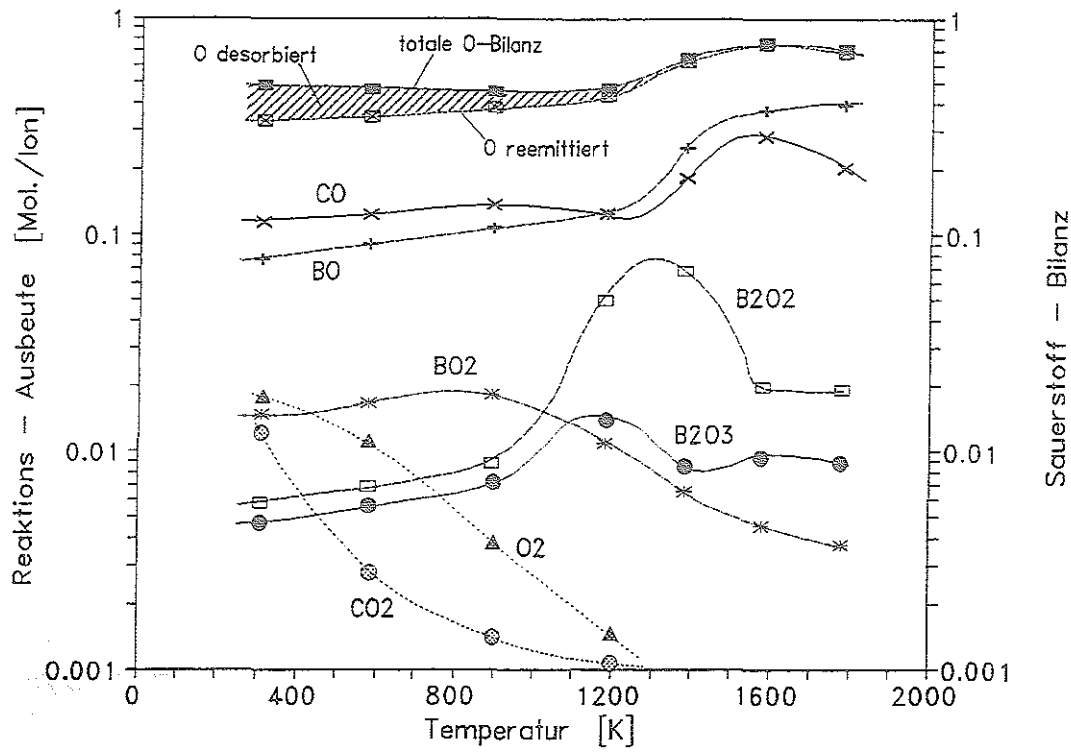


Abb.7-22 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsprodukte von B_4C bei der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+.

Bei der thermischen Desorption des während der Bestrahlung zurückgehaltenen Sauerstoffs werden alle auch schon bei der Reemission nachgewiesenen Boroxide freigesetzt [REF93]. Ein Desorptionsspektrum von B_4C nach der Bestrahlung bei RT bis in den Sättigungsbereich ($\approx 2 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2) ist in Abb.7-23 gezeigt. Um alle Desorptionsprodukte gleichzeitig während der Aufheizung innerhalb einer T-Rampe zu messen, wurde eine etwas geringere Aufheizrate von 5 K/s gewählt. Der gegenüber Graphit stark reduzierte 1.CO-Desorptionspeak liegt bei etwa 900 K, während der Hauptanteil des desorbierten CO im 2.CO-Desorptionspeak bei 1350 K auftritt. Die Boroxide BO, B_2O_2, B_2O_3 und BO_2 desorbieren alle im dazwischenliegenden Temperaturbereich mit unterschiedlichen Peakmaxima bei 1170 K (B_2O_3), 1220 K (B_2O_2, BO_2) und 1280 K (BO). Zur Überprüfung der gemessenen Boroxide wurde bei allen das natürliche Isotopenverhältnis von $^{10}B/^{11}B$ ($\triangle$ 20% / 80%) gemessen und der entsprechende Anteil bei der quantitativen Auswertung der Desorptionsprodukte sowie auch der Reemissionsprodukte berücksichtigt. Der Hauptanteil der Boroxide desorbiert in Form von BO. Insgesamt wird 90% des thermisch desorbierten Sauerstoffs in Form von Boroxiden und nur etwa 10% als CO freigesetzt. Rekombinierter molekularer Sauerstoff bzw. atomarer Sauerstoff konnte wie auch bei der Desorption von reinem Graphit nicht nachgewiesen werden.

Bei der thermischen Desorption von einer nicht ausgeheizten B_4C-Probe zeigten sich relativ hohe Verunreinigungsanteile an Si, Al, Fe, Ti, Cr, Ni und Ca, die bei Temperaturen oberhalb etwa 1600 K freigesetzt wurden. Um eine zusätzlich mögliche Desorption der Boroxide bzw. von CO für Temperaturen oberhalb 1600 K von der Sublimation der Verunreinigungen unterscheiden zu können, wurde eine Probe bei 2200 K vorher solange ausgeheizt, bis alle Verunreinigungen sublimiert waren. Eine anschließende Bestrahlung der Probe mit Desorption bis 2200 K zeigte keine weitere thermische Desorption von Reaktionsprodukten oberhalb 1600 K.

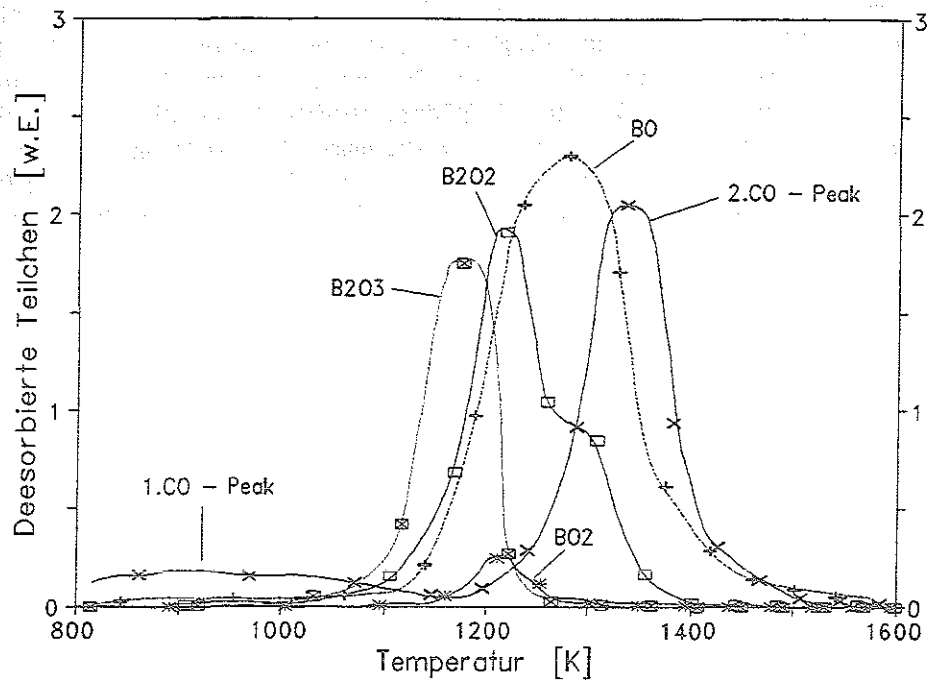


Abb.7-23 Desorptionsspektrum von B_4C nach der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+ bei RT bis in den Sättigungsbereich ($1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2) [REF93]. Die Aufheizrate betrug etwa 5 K/s.

In der Abb.7-22 ist auch eine Sauerstoffbilanz aufgetragen, die durch Aufsummieren des während der Bestrahlung reemittierten und anschließend desorbierten Sauerstoffs erhalten wurde. Im Vergleich zur Bestrahlung von reinem Graphit ist aufgrund des höheren Rückhaltevermögens von Sauerstoff in B_4C der reemittierte Anteil mit insgesamt nur etwa 30% bei RT deutlich verringert, und der desorbierte Anteil mit etwa 20% des gesamt implantierten Sauerstoffs erhöht. Trotzdem ergibt die totale Sauerstoffbilanz bei Temperaturen bis zu T = 1200 K nur eine Ausbeute von ca. 50% des bei der Bestrahlung implantierten Sauerstoffs, während sie für höhere Temperaturen stark ansteigt und oberhalb 1600 K annähernd den Wert wie bei reinem Graphit (ca. 80%) erreicht. Da bei der Bilanz alle sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte und auch der freie Sauerstoff in Form von molekularem O_2 berücksichtigt worden sind, kann nur davon ausgegangen werden, daß, wie auch schon bei reinem Graphit, ein kleiner Anteil von möglicherweise zerstäubten O-Atomen nicht berücksichtigt wurde. Das auf Masse M=18 (≙ atomarer Sauerstoff) gemessene Signal entsprach jedoch dem Cracking-Anteil der Oxide von etwa 2% im Massenspektrometer. Außerdem ist die Empfindlichkeit des QMS für die Boroxide nicht gemessen, sondern nur theoretisch ermittelt worden, wodurch bei der Bestimmung der Erosionsausbeuten der Boroxide eine Unsicherheit von etwa 20% möglich ist. Eine weitere Erklärung wäre eine Diffusion des implantierten Sauerstoffs aus der Implantationszone in noch ungesättigte, unbestrahlte Bereiche der Probe. Dadurch wäre der Sauerstoff bei den "line-of-sight"-Messungen auch während der Ausheizung der Probe dem Nachweis entzogen. Da bis 2200 K keine weiteren Desorptionsprodukte auftraten, ist dagegen ein thermisch nicht desorbierter Anteil unwahrscheinlich.

7.2.2 USB15

Bei der Bestrahlung von USB15 mit energetischem Sauerstoff ergibt sich im wesentlichen dasselbe Produktspektrum bei der Reemission wie von B_4C (s.Abb.7-24). Allerdings ist der Anteil der Boroxide aufgrund des geringeren Borgehalts im USB15 deutlich reduziert, so daß für Temperaturen bis etwa 1200 K die Hauptreaktionsprodukte CO und CO_2 sind. Deren Ausbeuten sind jedoch im

gesamten Temperaturbereich gegenüber reinem Graphit verringert, und selbst für T > 1000 K beträgt die Ausbeute für CO nur ca. 0.5 im Vergleich zu 0.7 bei reinem Graphit. Die Temperaturabhängigkeit von CO_2 zeigt hier einen ähnlichen Verlauf wie bei reinem Graphit, mit einem leichten Maximum bei 600 K, während bei B_4C die CO_2-Bildung oberhalb RT deutlich unterdrückt wird. Die Boroxide sind alle um etwa eine Größenordnung gegenüber B_4C reduziert. BO ist das einzige deutliche Reaktionsprodukt mit einer Ausbeute von etwa 0.01 bei RT und annähernd 0.1 oberhalb 1200 K. B_2O_2 und B_2O_3 treten nur im Temperaturbereich zwischen 1000 K und 1500 K mit einer Ausbeute < 10^{-2} auf, während die Bildung von BO_2 im ganzen Temperaturbereich unterhalb 10^{-3} bleibt. Im Gegensatz zu B_4C konnte bei USB15 wie auch bei den anderen bordotierten Graphiten und reinem Graphit kein freier Sauerstoff in Form von O_2 nachgewiesen werden.

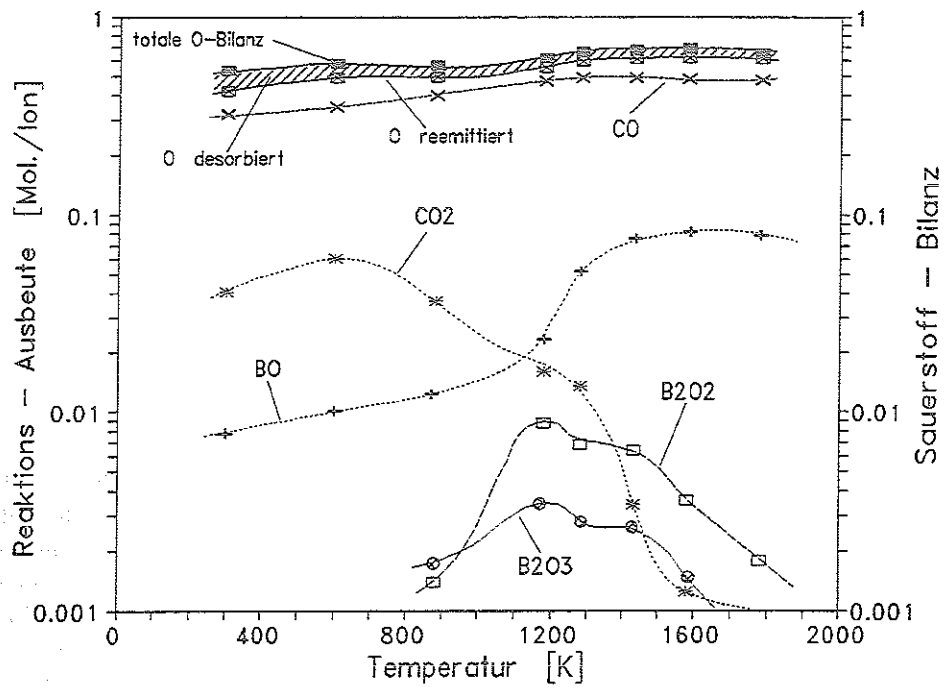


Abb.7-24 Temperaturabängigkeit der Reaktionsprodukte von USB15 bei der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+.

Die thermische Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs, die in Abb.7-25 dargestellt ist, zeigt das gleiche Spektrum für CO und CO_2 wie bei den Restgasmessungen (Kap.7.1.3) mit zwei Desorptionspeaks von CO bei etwa 930 K bzw. 1460 K, wobei der desorbierte Anteil des Sauerstoffs im 1.CO-Desorptionspeak deutlich überwiegt. Die Boroxide desorbieren bei der jeweils gleichen Peaktemperatur wie bei B_4C und sind demgegenüber lediglich stark reduziert. Der Hauptanteil der Boroxide wird eindeutig in Form von BO desorbiert und entspricht dem im 2.CO-Desorptionspeak freigesetzten Anteil. Insgesamt wird ca. 65% des gesamt desorbierten Sauerstoffs als CO bzw. CO_2, und nur 35% in Form von Boroxiden freigesetzt.

Auch hier zeigt eine gesamte Sauerstoffbilanz der Reemission und anschließender Desorption, die in Abb.7-24 miteingetragen ist, für Temperaturen unterhalb 1200 K eine leichte Reduzierung gegenüber dem Verhalten bei reinem Graphit, während für höhere Probentemperaturen bei der Bestrahlung etwa die Werte von reinem Graphit erreicht werden. Bei USB15 ist die Reduzierung unterhalb 1200 K aufgrund der geringeren Borkonzentration jedoch deutlich geringer als bei B_4C.

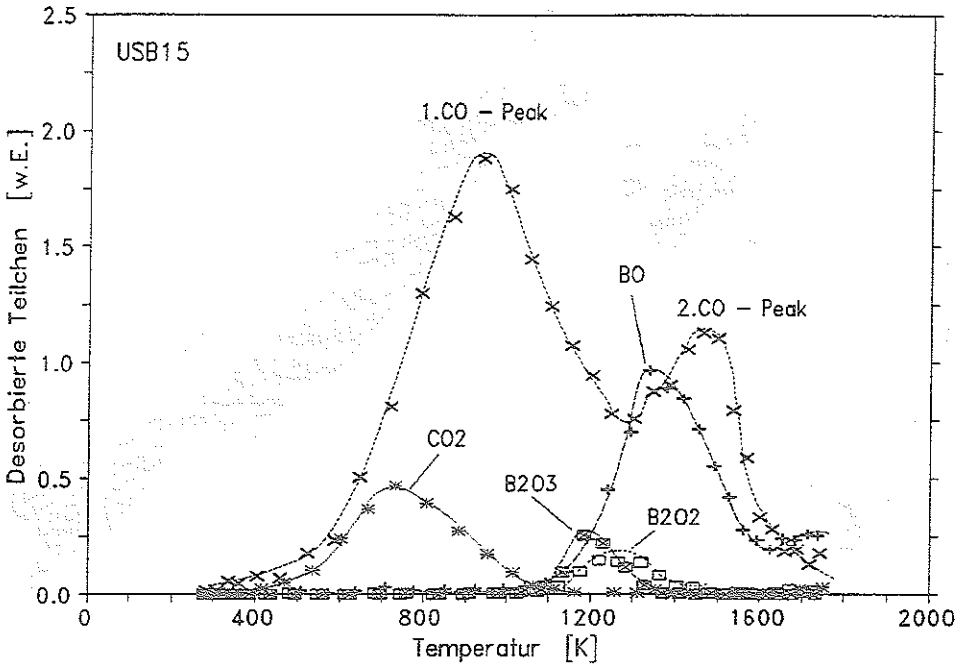


Abb.7-25 Desorptionsspektrum von USB15 nach der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+ bei RT bis in den Sättigungsbereich ($1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2). Die Aufheizrate betrug etwa 5 K/s.

7.3 Energieverteilung der Reaktionsprodukte mittels Flugzeitmessung

7.3.1 CO von B_4C

Bei der Messung der Energieverteilung von reemittiertem CO während der Bestrahlung von B_4C zeigte sich ein Flugzeitspektrum ähnlich dem von reinem Graphit mit einem thermischen und einem energetischen Anteil (s.Abb.7-26). Der energetische Anteil läßt sich auch hier gut durch eine "Stoßkaskaden"-Verteilung mit einem $1/E^2$ Abfall für höhere Energien beschreiben. Es zeigt sich, daß eine Verteilung der Form $f(E) \sim E^3/(E+E_B)^5$ mit $E_B = 0.12$ eV den Gesamtverlauf für mittlere Energien (zwischen dem energetischen und dem thermischen Peak) besser wiedergibt, als die sonst benutzte Thompson-Verteilung mit $f(E) \sim E/(E+E_B)^3$. Dabei fällt auf, daß das Maximum der Energieverteilung der so freigesetzten CO-Moleküle mit $E_{max} = E_B/2 = 0.06$ eV auf etwa die Hälfte des Wertes reduziert ist, der sich für die von reinem Graphit freigesetzten CO-Moleküle ergibt ($E_{max} = 0.125$ eV).

Eine quantitative Auswertung des Spektrums ergibt, daß der Anteil der energetisch freigesetzten CO-Moleküle hier mit 60% etwas größer ist als bei reinem Graphit und den thermischen Anteil, der während der Bestrahlung bei Raumtemperatur 40% beträgt, überwiegt. Der thermische Anteil kann wieder durch eine Maxwell-Verteilung bei der jeweiligen Probentemperatur angepaßt werden. Wie bei reinem Graphit bleibt der energetische Anteil auch bei höheren Bestrahlungstemperaturen erhalten, wird jedoch mit zunehmender Temperatur im Verhältnis zum thermischen Anteil reduziert.

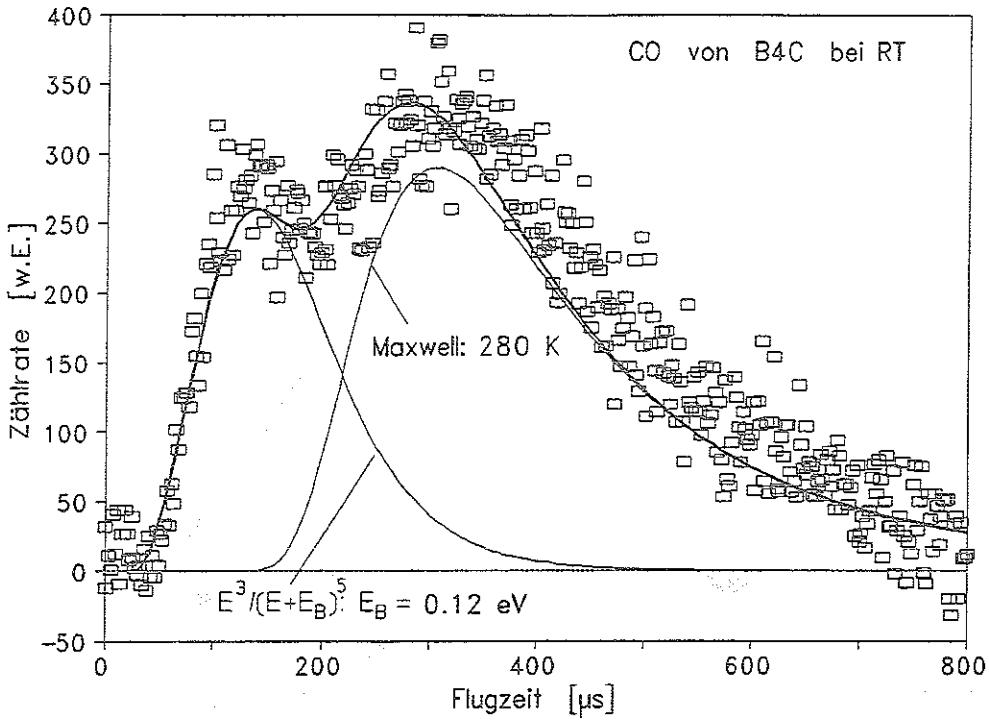


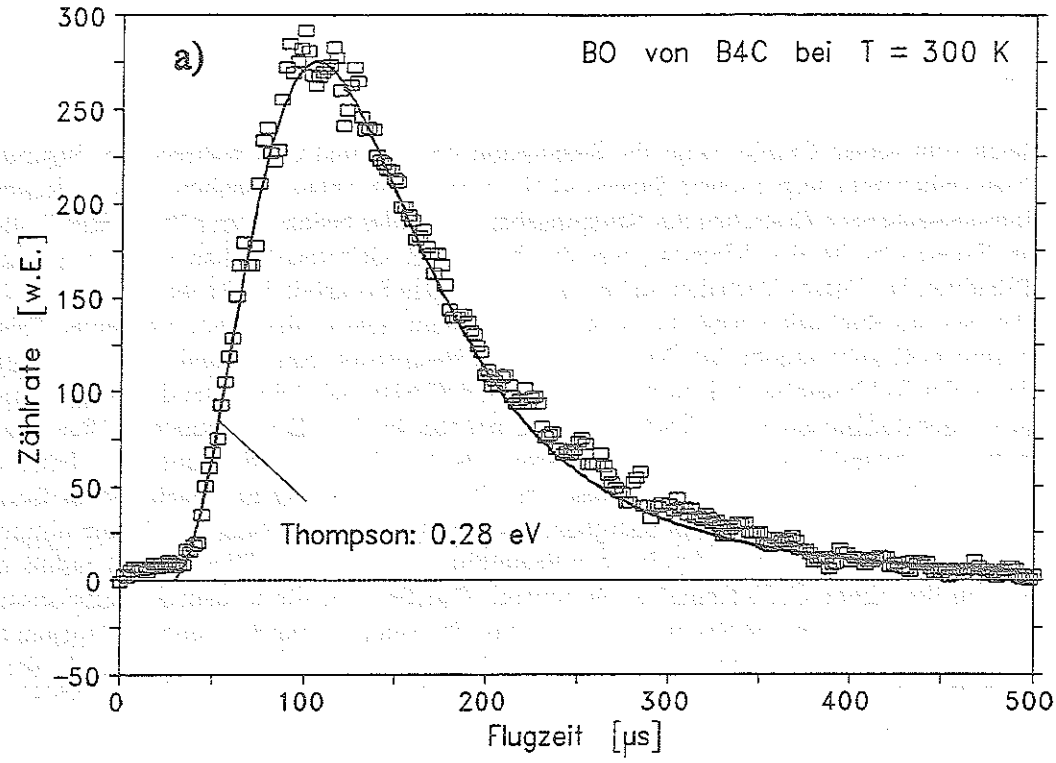
Abb.7-26 Flugzeitspektrum der emittierten CO Moleküle während der Bestrahlung von B_4C bei RT mit 1.5 keV O^+. Es besteht aus einem energetischen Anteil mit 0.12 eV und einem thermischen Anteil für 280 K.

7.3.2 Boroxide von B_4C

Die Flugzeitmessung von reemittiertem BO während der Bestrahlung von B_4C bei 300 K ist in der Abb.7-27a dargestellt. Sie zeigt im Gegensatz zur Messung von CO nur einen energetischen Anteil, der gut durch eine Thompson-Verteilung $f(E) \sim E/(E+E_B)^3$ mit $E_B = 0.28$ eV angepaßt werden kann. Ein Vergleich mit einer Maxwell-Verteilung für die zugehörige Probentemperatur von 300 K zeigt, daß kein thermischer Anteil des freigesetzten BO auftritt. Auffallend ist, daß sich im Gegensatz zum CO für die BO-Moleküle eine effektive Oberflächenbindungsenergie von $E_B = 0.28$ eV ergibt, die ungefähr derjenigen der CO-Moleküle von reinem Graphit entspricht.

Mit steigender Probentemperatur enthält das Flugzeitspektrum von BO auch einen zusätzlichen thermischen Anteil, der bei Temperaturen oberhalb 1200 K den energetischen Anteil überwiegt. Der energetische Anteil mit einer Verteilung wie bei Raumtemperatur ($\sim E/(E+E_B)^3$, $E_B = 0.28$ eV) bleibt dabei erhalten. Man erkennt dies am Flugzeitspektrum von BO während der Bestrahlung bei T = 785 K, welches in Abb.7-27b dargestellt ist, daran, daß die energetische Thompson-Verteilung zwar den Anstieg und das Peakmaximum des gemessenen Flugzeitspektrums gut anpaßt, jedoch die abfallende Flanke gegenüber der theoretischen Kurve des energetischen Anteils verbreitert ist. Zusammen mit einem Anteil einer thermischen Maxwell-Verteilung für 785 K stimmt die berechnete Gesamtverteilung sehr gut mit dem gesamten Verlauf des gemessenen Flugzeitspektrums überein.

Wie für BO zeigen auch die Flugzeitspektren für die anderen beobachteten Boroxide während der Bestrahlung bei Raumtemperatur jeweils nur einen energetischen Anteil, mit E_B im Bereich von 0.15 - 0.25 eV, und mit steigender Probentemperatur einen zusätzlichen thermischen Anteil [VIE94].



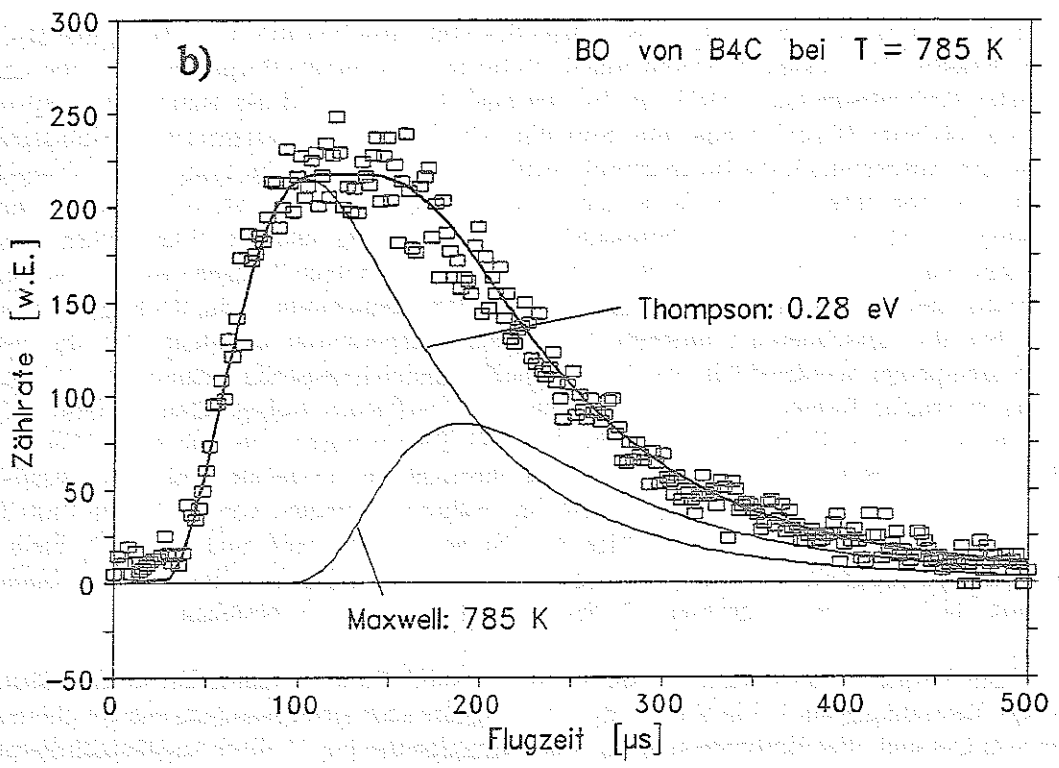


Abb.7-27 Flugzeitspektrum von BO während der Bestrahlung von B_4C mit 1.5 keV O^+ bei Raumtemperatur (a) bzw. 785 K (b). Bei RT kann das Spektrum allein durch eine Thompson-Verteilung mit E_B = 0.28 eV angepaßt werden. Bei höherer Temperatur kommt zu dem energetischen Anteil noch ein thermischer Anteil hinzu, der in (b) durch eine Maxwell-Verteilung für T = 785 K angepaßt ist.

7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Reemission

Im Vergleich zum reinen Graphit zeigt die Reemission von CO und CO_2 während der Bestrahlung der B/C-Materialien mit energetischem Sauerstoff ein verzögertes Anlaufverhalten und eine Reduktion der Erosionsausbeute nach Erreichen des Sättigungsbereichs. Dies bedeutet ein höheres Rückhaltevermögen des Sauerstoffs im B/C-Material, was durch die gute Gettereigenschaft von Bor gegenüber Sauerstoff bedingt ist. Dieses Verhalten nimmt mit steigendem Boranteil der Proben zu (s.Abb.7-16). Für B_4C beträgt das Rückhaltevermögen ca. $4 - 5 \cdot 10^{16}$ O/cm^2 und ist damit um etwa einen Faktor 4 gegenüber reinem Graphit erhöht. Die Verringerung der Reemission von CO und CO_2 ist stärker, als die Reduktion des Kohlenstoffanteils in dem jeweiligen B/C-Material. Dies kann durch die Abnahme von freien Kohlenstoffbindungen bedingt sein, da C hauptsächlich in B_4C gebunden auftritt, was zu einer reduzierten Ausbildung von C(O)-Komplexen als Vorläufer für flüchtige CO- bzw. CO_2-Moleküle führt. Dementsprechend ist auch das Verhältnis von CO_2/CO mit wachsendem Boranteil verringert (s.Abb.7-17). Der Anteil an energetisch emittiertem CO bei Raumtemperatur nimmt von 40% bei reinem Graphit auf etwa 65% bei der Bestrahlung von B_4C zu. Dies kann ebenfalls durch eine Reduktion der reinen C(O)-Komplexe an inneren Oberflächen, die in dem Reemissionsmodell von Kap.6.1.4 für die thermische Reemission verantwortlich sind, verstanden werden. Dagegen bleibt es unklar, warum bei dem energetischen Anteil das Maximum der Energieverteilung für die CO-Moleküle mit $E_{max} = E_B/2 = 0.06$ eV im Vergleich zum reinen Graphit ($E_B/2 = 0.125$ eV) auf etwa die Hälfte reduziert ist.

Zusätzlich treten neben CO und CO_2 verschiedene Boroxide, nämlich BO, BO_2, B_2O_2 und B_2O_3 als chemische Reaktionsprodukte auf. Deren Anteil wächst mit steigendem Borgehalt der Probe und mit zunehmender Probentemperatur. Dabei ist BO als einfachstes Boroxid das Hauptreaktionsprodukt, während die höheren Boroxide eine um etwa eine Größenordnung verringerte Erosionsausbeute aufweisen. Die Ausbeuten für die Boroxide zeigen alle eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit. Daher sind die beobachteten Boroxidionen nicht als Crackingprodukte, sondern im wesentlichen als eigenständige Reaktionsprodukte zu betrachten. Die Freisetzung und die Energieverteilung der Boroxide kann nach den Vorstellungen des Modells in Kap.6.1.4 folgendermaßen verstanden werden: Die Boroxide sind im Gegensatz zu CO und CO_2 bei Raumtemperatur nicht flüchtig, so daß ihre Emission bei RT ausschließlich energetisch ist. Bei Temperaturen unterhalb der thermischen Desorptionstemperatur werden die Boroxide ausschließlich durch ionenstoßinduzierte Zerstäubung von der Probenoberfläche freigesetzt. Die an den inneren Oberflächen freigesetzten Boroxide bleiben überwiegend wieder im Probeninnern haften. Erst bei Temperaturen oberhalb etwa 1100 K setzt zusätzlich eine verstärkte thermische Freisetzung der Boroxide ein. Dabei steigt die Erosionsausbeute von BO für $T \geq 1600$ K bis auf $Y_{BO} \approx 0.4$ an, während diejenige von B_2O_2 bei 1400 K ein deutliches Maximum von $Y_{B2O2} \approx 0.08$ erreicht. Die anderen Boroxide und auch CO_2 bleiben im gesamten Temperaturbereich bei einer Ausbeute $\leq 1 \cdot 10^{-2}$. Auch für die Boroxide bleibt die Problematik zur Erklärung der geringen E_B-Werte von 0.15 - 0.28 eV bestehen.

Zum direkten Vergleich mit reinem Graphit ist in der Abb.7-28 die gesamte Erosionsausbeute von B_4C bei der Bestrahlung mit 1.5 keV O^+ aufgetragen. Diese setzt sich zusammen aus der chemischen Erosion von CO und aller Boroxide sowie aus den Anteilen der physikalisch zerstäubten B- und C-Atome. Die gesamte chemische Erosion ist für $T < 1000$ K mit $Y_{chem} = 0.25$ gegenüber derjenigen von pyrolytischem Graphit um einen Faktor 2.5 reduziert, wobei die Anteile von CO und den Boroxiden jeweils die Hälfte ausmachen. Für $T > 1200$ K dominiert aufgrund des hohen thermischen Anteils die Erosion durch die Boroxide mit einer Ausbeute bis zu 0.45, so daß die gesamte chemische Erosion in ihrem Maximum bei 1600 K mit $Y_{chem} = 0.7$ in etwa den Wert von Graphit erreicht. Die Anteile durch physikalische Zerstäubung entsprechen mit $Y_B = 0.33$ bzw. $Y_C = 0.065$ recht genau

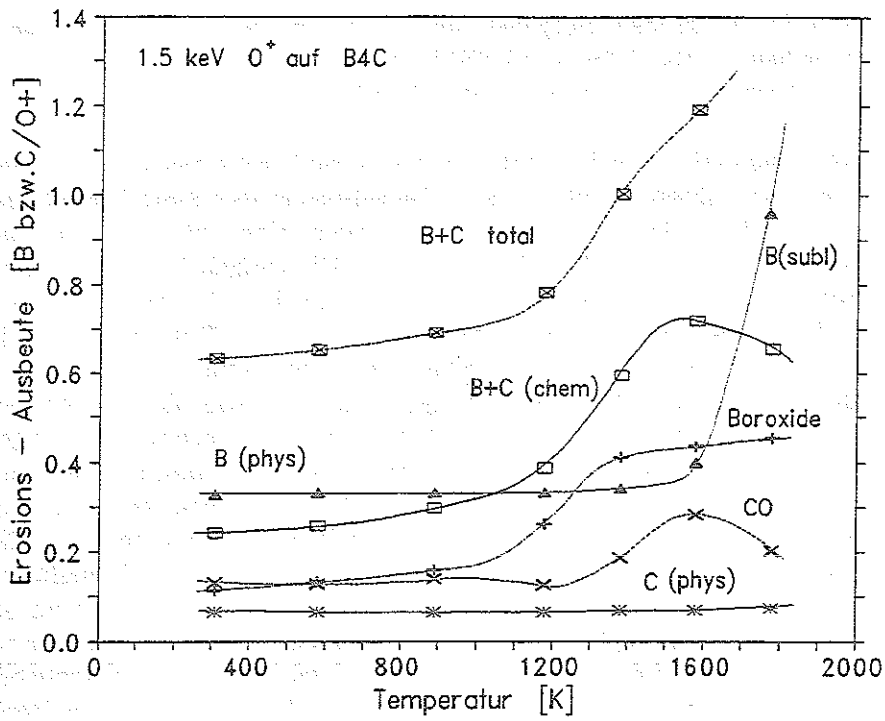


Abb.7-28 Temperaturabhängigkeit der gesamten Erosionsausbeute (chemische Erosion + physikalische Zerstäubung) bei der Bestrahlung von B_4C mit 1.5 keV O^+.

den atomaren Anteil von B und C in B_4C und stimmen auch gut mit vergleichbaren theoretischen Werten [ECK93] überein. Die gesamte physikalische Zerstäubung ist jedoch mit $Y_{phys} = 0.4$ etwa doppelt so hoch wie bei reinem Graphit, was auf die höhere Zerstäubungsausbeute von reinem Bor gegenüber Kohlenstoff zurückzuführen ist. Dagegen bleibt die bei Graphit beobachtete RES-Emission bei B_4C bis $T \approx 1800$ K unterdrückt. Dieses Verhalten wurde auch beim Beschuß von B_4C mit D^+ bzw. C^+ [GAU90], sowie in schwächerer Form auch für andere B/C-Materialien beobachtet [VIE90], [VIE92] und wird auf die höhere Borkonzentration an der Probenoberfläche zurückgeführt [SCH93]. Oberhalb $T \approx 1700$ K setzt jedoch verstärkt die thermische Sublimation von Bor ein, wodurch die oberflächennahe Schicht der Probe an Bor verarmt. Dadurch steigt für noch höhere Temperaturen auch die Sublimation von C wieder an. Insgesamt bleibt die totale Erosion von B_4C bei Raumtemperatur mit $Y_{B4C} = 0.65$ um einen Faktor 1.3 gegenüber Graphit ($Y_C = 0.84$) reduziert, wogegen sich die Ausbeuten für $T > 1200$ K etwa angleichen.

Thermische Desorption

Bei der Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs von bordotierten Materialien nimmt der Anteil des als CO und CO_2 freigesetzten Sauerstoffs mit steigendem Borgehalt der Proben deutlich ab, bis er bei B_4C nur noch 10% des gesamt desorbierten Anteils ausmacht. Der als CO desorbierte Sauerstoff tritt dabei neben dem ersten CO-Desorptionspeak bei 900 K im einem zusätzlichen zweiten CO-Desorptionspeak oberhalb 1500 K auf (s.Abb.7-18). Dessen Anteil wächst mit steigendem Borgehalt und ist korreliert mit der Desorption verschiedener Boroxide in Form von BO, BO_2, B_2O_2 und B_2O_3 im Temperaturbereich zwischen 1150 K und 1400 K. BO, B_2O_2 und B_2O_3 desorbieren mit vergleichbarer Rate, jedoch bei jeweils unterschiedlicher Peaktemperatur, was darauf hindeutet, daß die verschiedenen Boroxide auch bei der Desorption eigenständige Reaktionsprodukte darstellen und

nicht als Crackingprodukte im Massenspektrometer gebildet werden. Insgesamt steigt der Anteil der desorbierten Boroxide mit steigendem Borgehalt der Proben und beträgt bei B_4C etwa 90% des insgesamt desorbierten Sauerstoffs. Selbst von USB15, mit ca.15% Boranteil, werden etwa 35% des zurückgehaltenen Sauerstoffs in Form von Boroxiden desorbiert.

Dieses Desorptionsverhalten zeigt, daß der implantierte Sauerstoff bevorzugt an Bor gebunden wird, und diese Verbindungen eine höhere thermische Stabilität aufweisen als entsprechende Sauerstoffverbindungen in reinem Graphit (CO bzw. CO_2). Unter der Annahme einer Desorption 1.Ordnung ergibt sich eine Aktivierungsenergie zwischen 3.4 eV und 4.0 eV. Die zusätzliche Desorption von CO in einem zweiten Desorptionspeak bei $T > 1500$ K läßt sich folgendermaßen verstehen: In der Probe liegt nach der Bestrahlung eine komplexe, amorphe Defektstruktur aus B, C und O vor, in welcher der Sauerstoff fester an Bor als an Kohlenstoff gebunden ist, und somit zunächst kein freies CO gebildet wird. Beim Aufheizen der Probe während der Desorption wird durch Umordnungs- und Ausheilprozesse diese Struktur thermisch aufgebrochen, wobei der Sauerstoff in Form der verschiedenen Boroxide desorbiert. Überschüssige freie O-Atome, die nicht mehr an B-Atome gebunden sind, können dann mit dem vorhandenen Kohlenstoff flüchtige CO-Moleküle bilden, die dann sofort thermisch desorbieren. Man erkennt an dem CO-Desorptionsspektrum der bordotierten Materialien in Abb.7-18, daß die beiden CO-Desorptionspeaks ein unterschiedliches Profil bezüglich T_p zeigen. Des weiteren zeigt der 2.CO-Desorptionspeak keine Fluenzabhängigkeit mit einem zu tieferen Temperaturen verschobenen Peakmaximum bei zunehmender Fluenz. Man kann daher vermuten, daß für die Bildung der beiden Desorptionspeaks unterschiedliche Reaktionsprozesse verantwortlich sind. Der 2.CO-Desorptionspeak hängt wahrscheinlich nur von der Struktur bzw. dem Borgehalt des bestrahlten B/C-Materials ab. Dadurch sind wohl auch die Differenzen in der Peaktemperatur (s.Abb.7-18) bei den verschiedenen B/C-Materialien bedingt.

Rückhaltevermögen

Sowohl aus der verzögerten Reemission, wie auch aus der thermischen Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs ergibt sich bei RT für B_4C ein Rückhaltevermögen von ca. $5 \cdot 10^{16}$ O/cm^2, das aufgrund der thermischen Stabilität der Boroxide bis etwa 800 K erhalten bleibt. Daraus läßt sich für B_4C mit $\rho = 2.4$ g/cm^3, und $R_p = 44$ Å, sowie $\Delta R_p = 17$ Å für 1.5 keV O^+ (nach TRIM) eine Sättigungskonzentration von $N_S = 0.65$ O/(B+C) ermitteln, die so etwa dem 3-fachen Wert von reinem Graphit entspricht. Ogiwara et al. berichtet bei der Bestrahlung von B_4C mit 3 keV O^+ bei RT - 900 K sogar von einem Rückhaltevermögen $> 1 \cdot 10^{17}$ O/cm^2 [OGI94], wobei jedoch keine Reemission gemessen und der zurückgehaltene Sauerstoff durch RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) bzw. AES (Auger Electron Spectroscopy) bestimmt wurde. Daraus ergäbe sich eine Sättigungskonzentration > 1.3 O/(B+C). In redeponierten a-C/B:H Schichten in TEXTOR wurde dagegen ebenfalls eine Sauerstoffkonzentration von 0.67 O/B gefunden [WIE92], die dem entsprechenden Gettervermögen von Bor zugeschrieben wird.

8. Messungen an Si/C-Materialien

Alle hier beschriebenen Messungen an siliziumhaltigen Graphitmaterialien wurden mittels Restgasanalyse durchgeführt. Die Bestrahlungen erfolgten dabei ausschließlich bei Raumtemperatur mit einem 3 keV O^+ Ionenstrahl von etwa 0.5 $\mu A/cm^2$, der dabei über eine Probenfläche von etwa 2 mm^2 gerastert wurde, entsprechend einer Ionenflußdichte von $3 \cdot 10^{14}$ O^+/cm^2s. Ebenso wie bei den B/C-Materialien konnten auch hier nur CO und CO_2 als Reaktionsprodukte im Restgas nachgewiesen werden. Als Materialien wurden massiv Si-dotierter Graphit (SiC30, Schunk) mit ca. 37 at% Si, sowie amorphe, wasserstoffhaltige Siliziumschichten (a-Si:H), wie sie bei Silizierungen von TEXTOR [WIN93] abgeschieden wurden, verwendet.

8.1 SiC30

Die Erosionsausbeute der Reemission von CO und CO_2 während der Bestrahlung mit energetischen Sauerstoffionen bei Raumtemperatur ist in der Abb.8-1 dargestellt, wobei zum Vergleich mit den anderen Materialien die reemittierte Teilchenflußdichte auf die einfallende Ionenflußdichte normiert wurde. Nach dem transienten Anlaufverhalten, bei dem der implantierte Sauerstoff bis zu einer Fluenz von ca. $1.5 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 vollständig in der Probe zurückgehalten wird, erreicht die Reemission im Sättigungsbereich einen Wert von 0.3 für CO und etwa 0.05 für CO_2. Die gesamte chemische Erosionsausbeute bezüglich CO_x beträgt im Gleichgewicht Y_{chem} = 0.35 C/O. Nach einer anschließenden thermischen Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs, bei der die Probe bis auf 1800 K, also deutlich über die zur SiC-Bildung erforderliche Temperatur von etwa 1100 K aufgeheizt wurde, zeigte die Probe bei weiteren Bestrahlungen ein unverändertes Reemissionsverhalten mit der gleichen Erosionsausbeute.

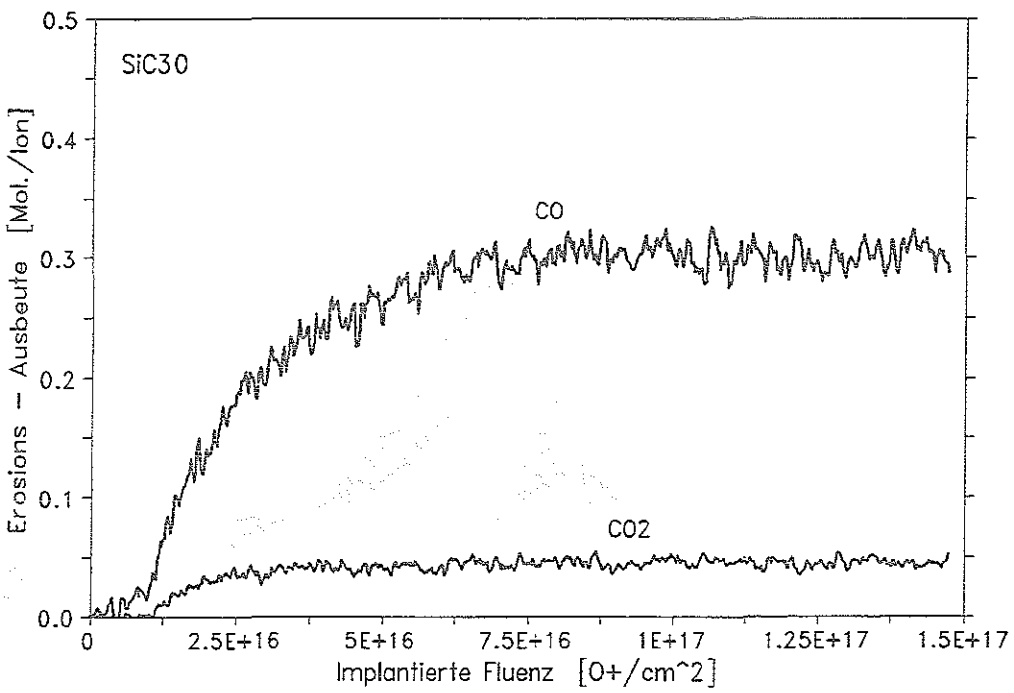


Abb.8-1 Reemissionsverhalten von CO und CO_2 während der Bestrahlung von SiC30 mit 3 keV O^+-Ionen bei Raumtemperatur.

Bei der thermischen Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs läßt sich daher auch nur schwer entscheiden, ob das Desorptionsspektrum ähnlich wie bei den bordotierten Materialien einen zweiten CO-Desorptionspeak bei Temperaturen oberhalb 1600 K enthält. Dies erkennt man an den in Abb.8-2 gezeigten Desorptionsspektren, die nach unterschiedlich implantierten Fluenzen aufgenommen wurden. Neben den Desorptionspeaks von CO und CO_2, die auch hier mit zunehmender Fluenz nach tieferen Temperaturen bis $T_p(CO) = 900$ K bzw. $T_p(CO_2) = 700$ K hin verschoben werden, zeigt sich für alle implantierten Fluenzen ein weiterer Anstieg des auf der Masse M=30 gemessenen Signals. Da der Probenhalter nicht gekühlt ist, kann dieser Anstieg jedoch außer von desorbiertem CO auch durch den stark ansteigenden Restgasuntergrund verursacht sein. Daher wurde von den in Abb.8-2 dargestellten Desorptionsspektren jeweils eine ohne erneute Bestrahlung direkt anschließende zweite Desorption als Untergrund abgezogen. Man erkennt in Abb.8-2, daß offensichtlich ein zweiter CO-Desorptionspeak bei etwa $T_p = 1750$ K auftritt, der jedoch bei dieser hohen Temperatur nicht vollständig erfaßt werden konnte.

Nach einer Bestrahlung von $\leq 1 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2, bei welcher der implantierte Sauerstoff noch vollständig zurückgehalten wird, beträgt der als CO (1.+2.Peak) und CO_2 desorbierte Anteil nur 25% des implantierten Sauerstoffs, und auch nach Bestrahlungen bis zur Sättigung wurden nur jeweils 35-40% des implantierten Sauerstoffs durch Reemission und Desorption von CO und CO_2 wieder freigesetzt. Daher liegt die Vermutung nahe, daß, wie bei den B/C-Materialien, auch hier zusätzliche Oxide des Dotierungsmaterials gebildet und emittiert wurden, die jedoch im Restgas nicht nachgewiesen werden können. Jedenfalls wurde bei der thermischen Desorption von SiC30 mit direktem Nachweis der Reaktionsprodukte im Bereich zwischen 1200 - 1700 K auch eine Freisetzung von SiO beobachtet, wobei die Probe unbestrahlt war, und der Sauerstoff vermutlich von an der Oberfläche adsorbiertem Wasserdampf aus dem Restgas stammt [VIE93].

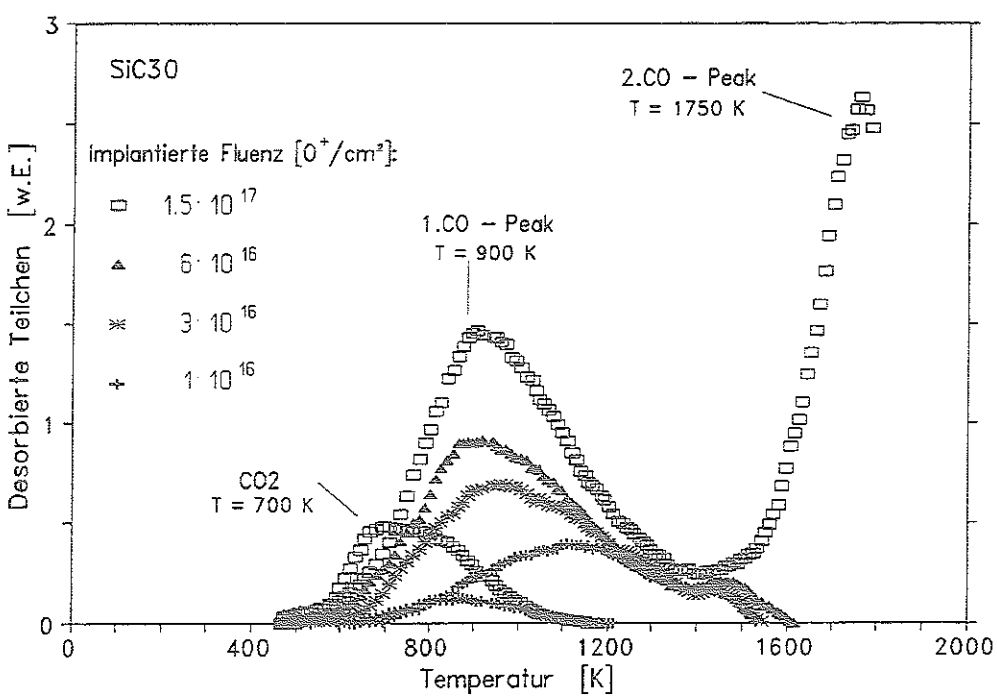


Abb.8-2 Desorptionsspektrum von SiC30 nach 3 keV O^+-Bestrahlung bei Raumtemperatur für verschiedene Fluenzen.

8.2 a-Si:H - Schicht

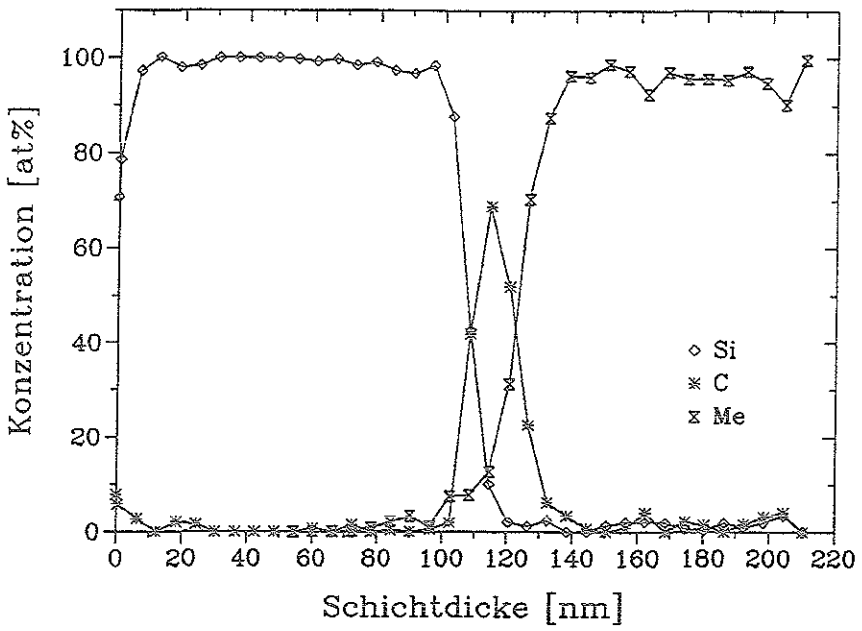


Abb.8-3 Auger-Tiefenprofil einer a-Si:H - Schicht der 1.TEXTOR-Silizierung auf einem Edelstahlsubstrat [SEG94]. Die Schicht ist identisch mit den untersuchten a-Si:H Proben auf EK98-Substrat.

Die hier untersuchten a-Si:H - Schichten sind Proben, die während der ersten "Silizierung" von TEXTOR [WIN93] auf reinen Graphitunterlagen aus EK98 abgeschieden wurden. Diese Beschichtung wurde in einem Silan(SiH_4)-Helium Gasgemisch durchgeführt, und führte zur Abscheidung von fast reinen Siliziumschichten mit einem Wasserstoffanteil von 0.2 H/Si. Sie besitzen eine Dicke von ca.100 nm, eine Dichte von 1.5 ± 0.2 g/cm^3 und entsprechen in einigen anderen Eigenschaften den Borierungsschichten aus TEXTOR [SEG94]. Ein mittels AES gemessenes Tiefenprofil der a-Si:H-Schichten auf Edelstahl zeigt die Abb.8-3. Die untersuchten Schichten enthalten zwar selbst kein Kohlenstoff, sind jedoch auf reinem Graphitmaterial aufgebracht worden. Um eine Diffusion von Kohlenstoffatomen aus der Unterlage in die Schicht zu verhindern, ist die Bestrahlung mit energetischen Sauerstoffionen daher zunächst ohne vorheriges Aufheizen der Proben durchgeführt worden.

In der Abb.8-4 ist zu erkennen, daß bei der ersten Bestrahlung auf einer frischen a-Si:H - Schicht bei Raumtemperatur die Reemission von CO während der Implantation der O^+-Ionen bis zu einer Fluenz von ca. $1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 vollständig unterdrückt ist. Bei weiterer Bestrahlung steigt die CO-Reemission dann sehr langsam an und erreicht erst nach $4 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 eine Ausbeute von 0.05. Der Anteil von CO_2 an der Reemission lag dabei bis zu dieser Fluenz unterhalb der Nachweisgrenze, d.h. $< 10^{-3}$ Mol./O^+. Wird die Bestrahlung weiter fortgesetzt, so zeigt sich ein allmählicher Anstieg der CO- und auch der CO_2-Reemission, bis nach etwa $1.5 \cdot 10^{18}$ O^+/cm^2 ein Sättigungsverhalten der CO- und CO_2-Reemission erreicht wird. Die Erosionsausbeute entspricht dann derjenigen von reinem Graphit mit $Y_{CO} \approx 0.6$ und $Y_{CO_2} \approx 0.1$, was darauf hinweist, daß die a-Si:H-Schicht vollständig abgetragen ist.

Danach wurde die Probe mit einer linearen Aufheizrate von etwa 11 K/s bis 2100 K ausgeheizt. Anschließend zeigte sich bei der Bestrahlung (auf einer neuen Position der Probenoberfläche) ein vollständig anderes, dem reinem Graphit ähnliches Anlaufverhalten der Reemission: der implantierte Sauerstoff wird nur noch bis zu einer Fluenz von etwa $1 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 vollständig zurückgehalten. Danach steigt die CO-Reemission stark an und erreicht schon nach einer Fluenz von $1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2

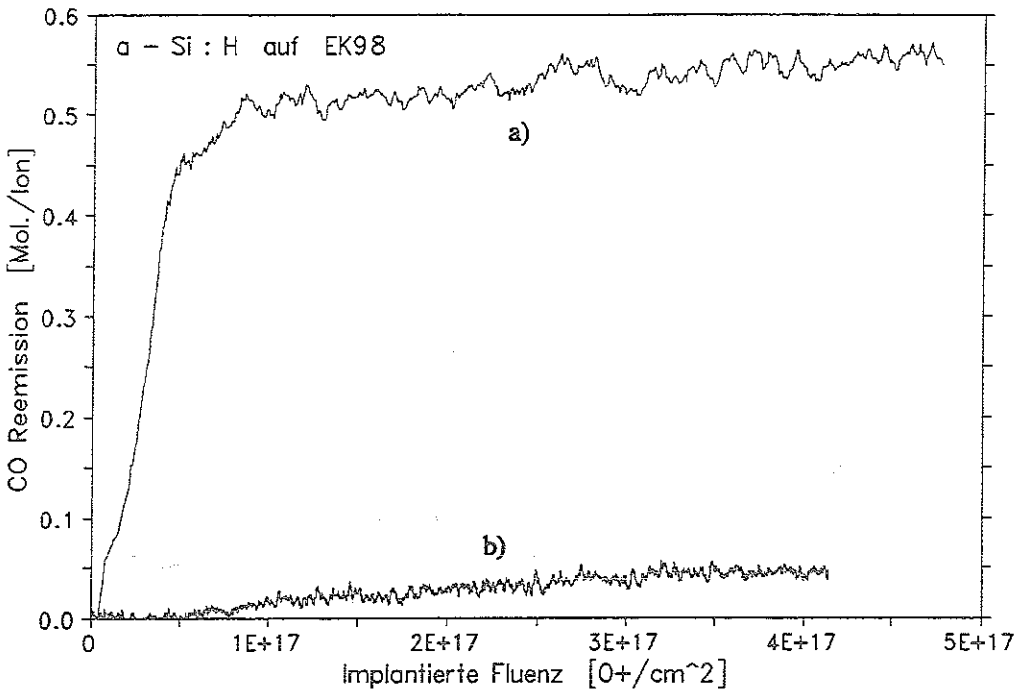


Abb.8-4 CO- und CO_2-Reemission von einer a-Si:H - Schicht (TEXTOR - Silizierung) auf EK98-Substrat während der Bestrahlung mit 3 keV O^+ bei Raumtemperatur; ohne vorheriges Ausheizen der Probe (a) bzw. nach einmaligem Ausheizen bis 2100 K (b).

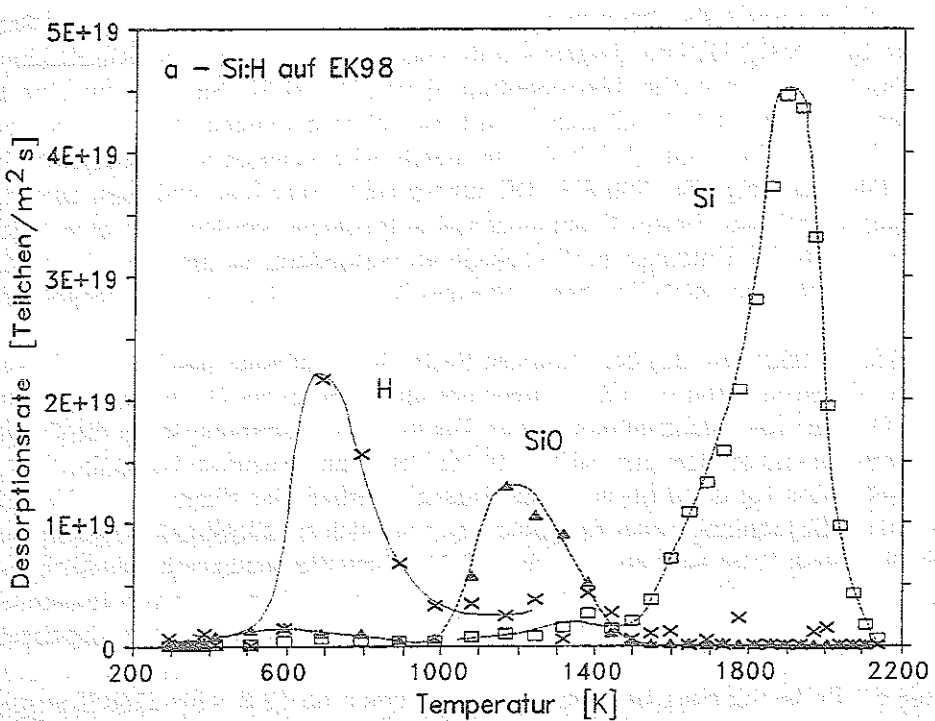


Abb.8-5 Thermische Desorption einer unbestrahlten a-Si:H - Schicht (TEXTOR-Silizierung) mit direktem Nachweis der Reaktionsprodukte und einer Aufheizrate von 5 K/s [VIE93].

ein Sättigungsverhalten mit einer Erosionsausbeute ähnlich der von reinem Graphit. Wie eine thermische Desorption einer vorher unbestrahlten a-Si:H Probe mit direktem Nachweis der Reaktionsprodukte zeigt (s.Abb.8-5), ist nach Durchlaufen der T-Rampe bis 2100 K das Silizium aus der 100 nm dicken a-Si:H - Schicht vollständig thermisch sublimiert. Daher liegt nach dem einmaligen Ausheizen der Probe bis 2100 K die a-Si:H - Schicht überhaupt nicht mehr vor, und es kommt zu dem beobachteten Reemissionsverlauf wie von reinem Graphit.

Dies zeigt, daß die CO-Reemission stark von der Vorgeschichte bezüglich der zuvor erreichten Probentemperatur abhängt, auch wenn die Bestrahlung mit energetischen O^+-Ionen anschließend bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

Um dieses Verhalten in Abhängigkeit von der zuvor erreichten Probentemperatur genauer zu untersuchen, wurde eine frische Probe auf verschiedenen Positionen jeweils mit 3 keV O^+ bei Raumtemperatur bestrahlt, wobei die Probe nach jeder erfolgten Bestrahlung bei einer höheren als der vorhergehenden Temperatur für ca. 1 min. ausgeheizt wurde. Das Ergebnis für die CO-Reemission ist in Abb.8-6 dargestellt. Bis zu einer Ausheiztemperatur von 1000 K zeigt die Reemission das gleiche Verhalten wie eine zuvor nicht ausgeheizte Probe, d.h. der implantierte Sauerstoff wird bis zu einer Fluenz von $1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 vollständig zurückgehalten bevor die Reemission von CO dann sehr langsam ansteigt. Ab einer Ausheiztemperatur von etwa 1200 K an wird der Sauerstoff nur noch bis zu einer Fluenz von etwa 1 - $2 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2 vollständig zurückgehalten und steigt bei weiterer Bestrahlung relativ schnell auf einen quasistationären Wert an, der nach einer Fluenz von $1 \cdot 10^{17}$ O^+/cm^2 für 1200 K ungefähr 0.08 beträgt und mit zunehmender Ausheiztemperatur weiter ansteigt. Nach dem Ausheizen bis 1800 K zeigt die Probe dann die gleiche Reemission wie von massivem SiC30. Erhöht man die Ausheiztemperatur weiter bis auf 2100 K, so zeigt sich, wie schon in Abb.8-4 dargestellt, ein ähnliches Reemissionsverhalten von CO wie von einer reinen Graphitprobe mit einer Erosionsausbeute von etwa 0.55. Dieses Ergebnis zeigt, daß sich mit zunehmender Ausheiztemperatur immer mehr Kohlenstoff durch Diffusion aus dem Graphitsubstrat in der anfangs reinen a-Si:H -

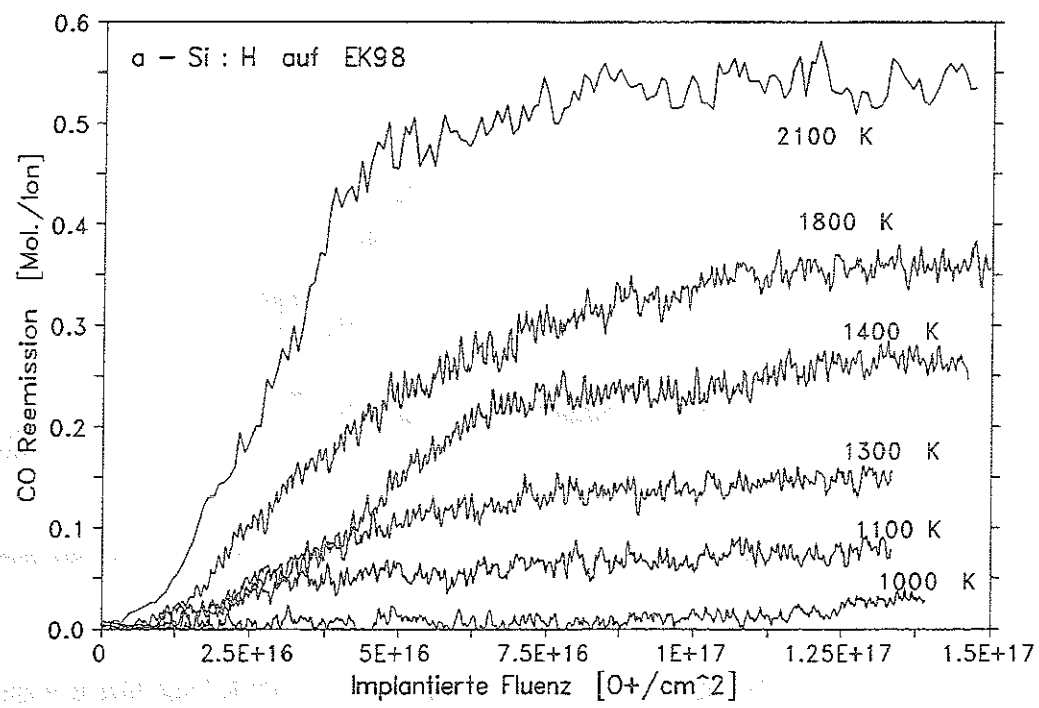


Abb.8-6 Einfluß der vorhergehenden Ausheiztemperatur auf die CO-Reemission während der Bestrahlung einer a-Si:H - Schicht mit 3 keV O^+ bei Raumtemperatur.

Schicht angereichert hat, und daher für Ausheiztemperaturen oberhalb 1100 K zu einer deutlichen Verringerung des Rückhaltevermögens für Sauerstoff und einem damit verbundenen Anstieg der CO-Reemission führt. Dabei wird der in die Siliziumschicht eindringende Kohlenstoff zu einer Bildung von SiC führen. Ein Vergleich mit dem massiven Si-dotierten Material SiC30 zeigt, daß für Temperaturen ≥ 1400 K bereits ein Überschuß an Kohlenstoff in der Schicht vorhanden sein muß. Mit weiter steigender Ausheiztemperatur sublimiert Silizium aus der a-Si:H - Schicht, so daß die Schicht zunehmend an Silizium verarmt, bis sich bei T ≈ 2100 K fast ein rein graphitähnliches Verhalten der Probe einstellt. Dies erklärt das vorher beschriebene Reemissionsverhalten.

Bei der thermischen Desorption des in einer frischen a-Si:H - Schicht zurückgehaltenen Sauerstoffs muß berücksichtigt werden, daß mit steigender Probentemperatur Kohlenstoff in die Schicht eindiffundiert, und sich die chemischen Zusammensetzung der Schicht verändert. In der Abb.8-7 ist das Desorptionsspektrum für verschiedene implantierte O^+-Fluenzen von einer frischen a-Si:H Probe gezeigt, die vor der Bestrahlung bis auf 1600 K aufgeheizt wurde. Nach der ersten Bestrahlung von ca. $2 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2, bei welcher der implantierte Sauerstoff noch vollständig in der Probe zurückgehalten wurde (s.Abb.8-6), zeigt sich nur ein sehr kleiner CO-Desorptionspeak bei $T_p \approx 1200$ K, der gerade einmal 1 - 2% des implantierten Sauerstoffs enthält. Ein Großteil des Sauerstoffs verbleibt also bis T = 1600 K in der Probe. Bei nachfolgenden Bestrahlungen mit zunehmender implantierter Fluenz zeigt sich wieder ein Anwachsen und eine Verschiebung des 1.CO-Desorptionspeaks bis zu einer Temperatur von $T_p(CO) \approx 970$ K in der Sättigung. Das gleiche gilt für den um etwa einen Faktor 10 kleineren CO_2-Desorptionspeak, der bei $T_p(CO_2) \approx 750$ K auftritt.

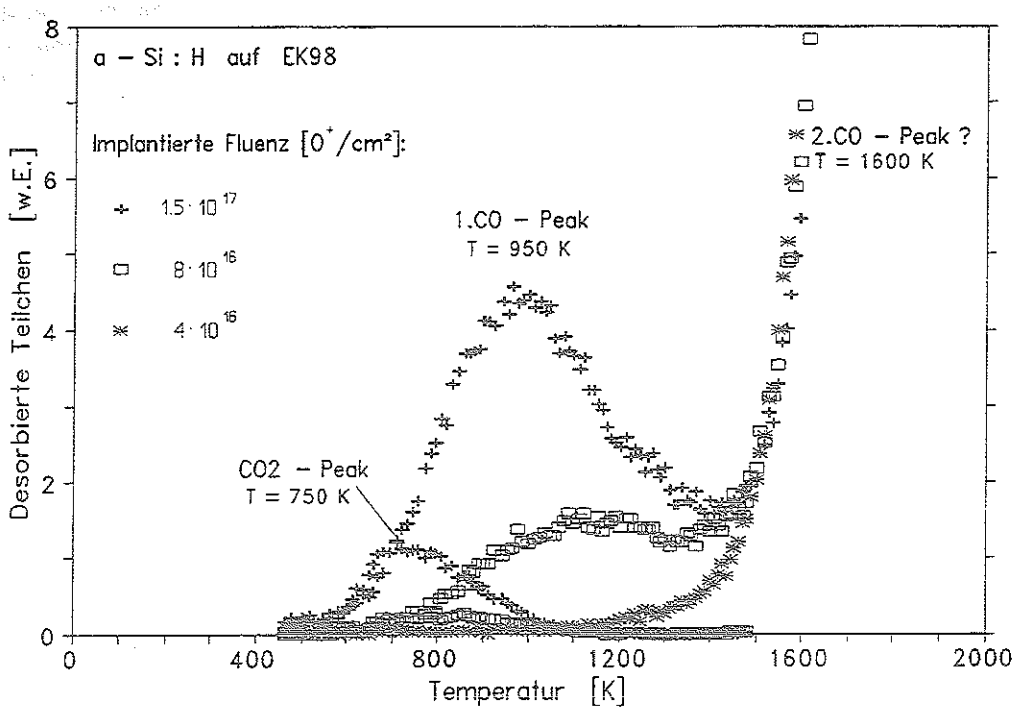


Abb.8-7 Desorptionsspektrum von einer a-Si:H - Schicht (TEXTOR-Silizierung) nach der Bestrahlung mit 3 keV O^+ bei Raumtemperatur mit verschiedenen Fluenzen.

Der erneute Anstieg des M30-Signals für Temperaturen oberhalb 1300 K kann hier wie auch schon bei der Desorption von SiC30 nicht eindeutig als zusätzlicher 2.CO-Desorptionspeak identifiziert werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß entsprechend zum Desorptionsverhalten der B/C-

Materialien auch bei den Si/C-Materialien eine zusätzliche CO-Desorption bei erhöhter Temperatur ($T \geq 1600$ K) auftritt, da der in Form von CO und CO_2 bis 1600 K desorbierte Sauerstoff nur 10 - 30% des insgesamt zurückgehaltenen Sauerstoffs ausmacht. Wahrscheinlich wird der übrige Anteil des zurückgehaltenen Sauerstoffs in Form von Siliziumoxiden und CO erst bei höheren Temperaturen freigesetzt. Erste Messungen der thermischen Desorption von einer unbestrahlten a-Si:H - Schicht zeigten im direkten Nachweis einen Desorptionspeak von $Si^{16}O$ bei $T \approx 1200$ K (s.Abb.8-5), wobei der Sauerstoff wahrscheinlich von an der Probenoberfläche adsorbiertem Wasserdampf aus dem Restgas stammt [VIE93]. Des weiteren zeigt der Anstieg des M30-Signals bei $T > 1500$ K mit zunehmender Fluenz eine deutliche Abnahme im Gegensatz zum dabei anwachsenden 1.CO-Desorptionspeak, was bedeutet, daß sich das Verhältnis von 1.CO/2.CO-Desorptionspeak mit ansteigender Fluenz zum 1.CO-Desorptionspeak hin verschiebt, so wie es auch bei den a-C/B:H - Schichten beobachtet wurde (s.Kap.7.1.5).

8.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Si/C-Materialien zeigen wie auch die B/C-Materialien unter energetischem Sauerstoffbeschuß ein deutlich verringertes chemisches Erosionsverhalten gegenüber reinem Graphit. Das resultiert in einem höherem Rückhaltevermögen der implantierten Sauerstoffionen sowie in einer geringeren chemischen Erosionsausbeute. Beide Eigenschaften sind auf das gute Gettervermögen von Silizium gegenüber Sauerstoff zurückzuführen. Dies kann durch die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G/O$ bei der Bildung von SiO_2 ausgedrückt werden. Mit einem Wert von $\Delta G/O = 428$ kJ/mol liegt sie sogar höher als beim Bor ($\Delta G/O = 397$ kJ/mol). Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung einer stärkeren Reduzierung der chemischen Erosion durch Sauerstoff bei den Si/C-Materialien im Vergleich zu den B/C-Materialien mit entsprechendem Dotierungsanteil. Dieses Verhalten hat sich auch beim Einsatz der Silizierung in TEXTOR bestätigt, durch die eine gute Kontrolle der Sauerstoffverunreinigungen im Plasma erreicht werden konnte [WIN93].

Das verstärkte Rückhaltevermögen drückt sich deutlich in dem verzögerten Anlaufverhalten bei der Reemission der chemischen Erosionsprodukte CO und CO_2 aus. Daraus läßt sich eine effektive Rückhaltung von $\geq 4 \cdot 10^{16}$ O/cm^2 für SiC30 bzw. $\geq 4 \cdot 10^{17}$ O/cm^2 für die a-Si:H - Schichten abschätzen. Die Reduzierung der chemischen Erosion in Form von CO und CO_2 nach der Sättigung der Probe mit Sauerstoff ist auf den geringeren Kohlenstoffanteil in dem Material und auf das gute Gettervermögen von Silizium zurückzuführen. Dementsprechend nimmt sowohl das Rückhaltevermögen als auch die Reduktion der chemischen Erosion mit zunehmendem Siliziumanteil in der Probe weiter zu, wie es auch bei den B/C-Materialien zu erkennen war.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Labormessungen an a-Si/C:H - Schichten in Sauerstoff-Glimmentladungen [SEG94]. Die Sauerstoffionen mit Energien von ca. 100 - 200 eV werden dabei zunächst bis zur Sättigung in der Si/C - Schicht zurückgehalten und anschließend teilweise als CO aus der Schicht reemittiert. Dies führt einerseits zur Verarmung der Schicht an Kohlenstoff und andererseits zur Ausbildung einer dünnen Oberflächenschicht aus Siliziumoxid, die eine weitere Erosion der Oberfläche durch den Sauerstoff verhindert, da die physikalische Zerstäubung bei diesen Energien nur eine Ausbeute von ≤ 0.1 Si/O aufweist [ECK93].

Bei Energien der Sauerstoffionen im Bereich von 3 keV während der Ionenstrahlexperimente ist die physikalische Zerstäubung von Si bzw. SiO der dominante Erosionsprozess mit Ausbeuten von ca. 0.5 - 0.7 Si/O [ECK93]. Daher wird eine durch die Implantation der Sauerstoffionen aufgebaute Oxidschicht aufgrund der Zerstäubung allmählich wieder abgetragen. Dadurch verschiebt sich die Implantationsschicht bei kontinuierlicher Bestrahlung immer weiter in das Probenmaterial hinein. Bei massiv dotierten Materialien wie SiC30 kommt es daher nach einer transienten Anlaufphase zur

Einstellung eines quasistationären Verhaltens bei der Reemission von CO und CO_2, während die dünnen a-Si:H - Schichten vorwiegend durch die physikalische Zerstäubung von Silizium und implantierten O-Atomen erodiert werden. Nach dem vollständigen Abtragen der Schicht setzt dann zunehmend die chemische Erosion des Graphitsubstrates in Form von CO und CO_2 mit einer dem reinen Graphit entsprechenden Ausbeute ein.

Eine Freisetzung von Siliziumoxiden während der Bestrahlung konnte in den Restgasmessungen nicht nachgewiesen werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß in Analogie zu der beobachteten BO-Reemission von B_4C, auch z.B. SiO unter dem Ionenbeschuß energetisch von der Probenoberfläche freigesetzt wird.

Die Reemissionsmessungen nach dem Ausheizen der a-Si:H - Schicht lassen sich verstehen wenn man annimmt, daß der Kohlenstoff aus der Graphitunterlage oberhalb einer Temperatur von etwa 1200 K in die amorphe Siliziumschicht hineindiffundiert. Dies führt zu einer verstärkten CO-Reemission. Offensichtlich wird der implantierte Sauerstoff dann nur solange in der bestrahlten Probe zurückgehalten, bis das Gettervermögen der Siliziumatome erschöpft ist. Weiter implantierter Sauerstoff wird dann vorwiegend in Form von CO und CO_2 reemittiert. Die chemische Erosionsausbeute von CO im Sättigungsbereich ist so ein Maß für das in der Schicht vorliegende Verhältnis von C/Si. Dieses wächst mit steigender Ausheiztemperatur solange an, bis bei Temperaturen von ca. 1800 K ein entsprechendes Reemissionsverhalten wie bei massivem SiC30 und damit bereits ein Überschuß an Kohlenstoff in der Schicht vorzuliegen scheint. Ein längeres Ausheizen der Probe bei Temperaturen über 1600 K führt auch bei SiC30 zur thermischen Sublimation von Silizium und damit zu einer merklichen Verringerung der Si-Konzentration in der Oberflächenschicht. Daß bei der a-Si:H - Schicht nach einem kurzen Aufheizen Probe bis auf 2100 K anschließend ein Verhalten wie von der reinen Graphitunterlage auftritt, zeigt, daß das Silizium fast vollständig thermisch sublimiert ist, und daher bei der anschließenden Bestrahlung keine Si-Schicht auf der Probe mehr vorhanden ist.

Bei der thermischen Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs aus SiC30 bzw. a-Si/C:H - Proben zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den bordotierten Materialien: die CO- und CO_2-Desorptionspeaks bei ca. 900 - 950 K (CO) bzw. 700 - 750 K (CO_2) sind im Vergleich zur Desorption von reinem Graphit stark verringert und enthalten nur einen geringen Anteil (einige %) des zurückgehaltenen Sauerstoffs, wobei der Effekt bei einer reinen a-Si:H - Schicht deutlich höher ist als bei SiC30. Bei beiden Materialien deutet sich für Temperaturen > 1600 K ebenfalls ein zweiter CO-Desorptionspeak an, der jedoch in den Restgasmessungen nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Auch mit Berücksichtigung des möglichen 2.CO-Desorptionspeaks werden in Abhängigkeit von der implantierten O^+-Fluenz und des Si-Gehalts der Probe nur 10 - 30% (a-Si:H) bzw. 35 - 40% des zurückgehaltenen Sauerstoffs in Form von CO und CO_2 desorbiert.

9. Zusammenfassung

Die Wechselwirkung von energetischen Teilchen aus dem Fusionsplasma mit dem begrenzenden Wandmaterial bestimmt das Auftreten von Verunreinigungen in der Plasmarandschicht. Bei der Verwendung von Kohlenstoffmaterialien für Wand- und Limiter- bzw. Divertorkomponenten sind Kohlenstoff und Sauerstoff die hauptsächlichen Verunreinigungen. Diese verursachen neben der physikalischen Zerstäubung eine chemische Erosion des Kohlenstoffs in Form von CO und CO_2. Durch den Einsatz von verschiedenen B/C-Materialien in derzeitigen Fusionsanlagen konnte aufgrund der guten Getterwirkung von Bor gegenüber Sauerstoff der Sauerstoffverunreinigungsgehalt des Plasmas deutlich reduziert werden. Die damit verbundene Reduktion der chemischen Erosion in Form von CO und CO_2 führte auch zu einer Verringerung der Kohlenstoffverunreinigung. Dadurch konnten verbesserte Plasmaeigenschaften erzielt werden. Um ein besseres Verständnis für die Kriterien bei der Auswahl geeigneter Wandmaterialien in künftigen Fusionsanlagen zu ermöglichen, ist daher eine Aufklärung der diesen Prozessen zugrundeliegenden Mechanismen notwendig.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, die Rolle des Sauerstoffs in der Wechselwirkung des Plasmas mit verschiedenen Kohlenstoffmaterialien aufzuklären. Als zu untersuchende Materialien wurden reiner Graphit, verschiedene massive bor- bzw. siliziumhaltige Graphite sowie dünne a-C/B:H - und a-Si:H - Schichten, die zur Zeit häufig als Wandmaterialien bzw. Wandbeschichtungen in Fusionsanlagen eingesetzt werden, verwendet. Die Einwirkung von energetischen Sauerstoffteilchen auf die Wandkomponenten wurde dabei im Labor durch den Beschuß dieser Materialien mit einem O_2^+-Ionenstrahl simuliert. Dazu wurde eine bereits teilweise aufgebaute massenseparierte Ionenstrahlapparatur in Betrieb genommen und weiterentwickelt, die es nun ermöglicht, die zu untersuchenden Proben mit energetischen Sauerstoffionen zu bestrahlen. Zur Erzielung eines besseren Signal/Untergrundverhältnisses sowie zur Unterscheidung von möglichen Reaktionen der Materialien mit Sauerstoff aus dem Restgas wurde zur Bestrahlung der Proben ein $^{18}O_2^+$-Ionenstrahl verwendet. Der O_2^+-Strahl mit Energien im Bereich von 2 - 10 keV hatte auf den Proben eine Ionenstromdichte von ca. 25 $\mu A/cm^2$ und wurde bei den Bestrahlungen über eine Fläche von 2 mm^2 gerastert. Dies entsprach einer Ionenflußdichte von $3 \cdot 10^{14}$ O^+/cm^2s auf den Proben. Die von der Probe emittierten Reaktionsprodukte wurden mittels Restgasmassenspektroskopie nachgewiesen und dabei die chemische Erosion, das Rückhaltevermögen sowie, mittels Desorptionsmessungen, das Ausgasverhalten untersucht. In einer weiteren Ionenstrahlapparatur wurden außerdem die direkt emittierten Reaktionsprodukte ohne Wandkontakt durch eine "line-of-sight"-Massenanalyse sowie deren Energieverteilung mittels Flugzeitmessung in Abhängigkeit von der Probentemperatur untersucht.

Bei der Bestrahlung von reinem Graphit mit energetischen Sauerstoffionen wird der implantierte Sauerstoff zunächst vollständig im Graphit zurückgehalten und nach einem transienten Anlaufverhalten in Form von CO und CO_2 reemittiert. Neben zusätzlich physikalisch zerstäubtem Kohlenstoff wurden keine weiteren Reaktionsprodukte beobachtet. Insbesondere trat keine Reemission von atomarem bzw. molekularem Sauerstoff auf. Während der Bestrahlung bei Raumtemperatur werden die implantierten Ionen solange zurückgehalten, bis die ansteigende Sauerstoffkonzentration eine Sättigung von ca. 0.25 O/C erreicht. Dieser Sättigungswert ist unabhängig von der Einfallsenergie der O^+-Ionen und fällt mit steigender Probentemperatur ab. Nach Erreichen der Sättigung des Graphits mit Sauerstoff stellt sich ein quasi-Gleichgewicht zwischen dem implantierten Ionenfluß und dem reemittierten Teilchenfluß ein, wobei für Raumtemperatur eine chemische Erosionsausbeute von ca. 0.6 CO/O bzw. 0.1 CO_2/O erreicht wird. Die gesamte chemische Erosionsausbeute von $Y_{chem} \approx 0.7\ (CO+CO_2)/O$ zeigt nur eine schwache Temperaturabhängigkeit im Bereich von 300 - 1800 K. Dabei hat die CO_2-Bildung ein leichtes Maximum bei etwa 600 K und verschwindet vollständig für $T > 1400$ K. Eine merkliche Energieabhängigkeit der chemischen Erosionsausbeute wurde im untersuchten Energiebereich von 1 - 5 keV O^+ nicht beobachtet. Bei Ionenenergien mit maximaler physikalischer Zerstäubung (3 - 5 keV) blieb die gesamte Kohlenstofferosion (chemische Erosion + physikalische

Zerstäubung) mit einer Ausbeute zwischen 0.7 und 1.0 C/O für $T < 1300$ K nahezu temperaturunabhängig. Für höhere Temperaturen stieg die Ausbeute mit zunehmender Temperatur durch die zusätzlich auftretende strahlungsinduzierte Sublimation an.

Die Ergebnisse für das Reemissions- und Sättigungsverhalten konnten durch eine Erweiterung des "local-mixing"-Modells bestätigt werden. Dabei wird angenommen, daß die Reaktionsrate im wesentlichen proportional zur Ionenflußdichte sowie zu der im Implantationsbereich lokal aufgebauten Sauerstoffkonzentration ist. Dies bestätigten Isotopenaustauschexperimente mit ^{16}O und ^{18}O, bei denen die freigesetzten $C^{16}O_x$- bzw. $C^{18}O_x$-Moleküle sowie die gemischten $C^{16}O^{18}O$-Moleküle den jeweiligen O-Isotopenkonzentrationen im bestrahlten Probenbereich entsprachen. Weiter zeigten Nachbestrahlungen von O-gesättigtem Graphit mit energetischen Ne^+-Ionen, daß die Freisetzung von CO- und CO_2-Molekülen rein ioneninduziert ist und nicht durch chemische Prozesse verursacht wird. Außerdem spielen Unterschiede in der Ausgangsstruktur des bestrahlten Graphitmaterials kaum eine Rolle, da diese durch die hohe Schädigungsrate während der Bestrahlung ausgeglichen werden. Daher zeigten Proben von pyrolytischem Graphit, feinkörnig isotropem Graphit und amorphe a-C:H - Schichten das gleiche chemische Erosionsverhalten gegenüber energetischem Sauerstoff.

Die mit Hilfe von Flugzeitmessungen bestimmte Energieverteilung der freigesetzten Moleküle besteht aus zwei verschiedenen Anteilen. Neben einem thermischen Anteil mit Energien entsprechend der Probentemperatur werden bei Raumtemperatur ca. 40% der CO-Moleküle mit mittleren Energien um 0.12 eV emittiert. Dieser energetische Anteil läßt sich dabei gut durch einen Zerstäubungsprozeß der Moleküle an Oberflächen im Rahmen der linearen Stoßkaskadentheorie beschreiben und entspricht einer Thompson-Verteilung mit einer effektiven Oberflächenbindungsenergie von 0.25 eV. Die im Vergleich zu der aus den Desorptionsmessungen bestimmten Aktivierungsenergie von CO (≈ 2.5 eV) relativ niedrige Energie der zerstäubten CO-Moleküle kann allerdings nicht allein durch die Anregung von inneren Energien der Moleküle bei der Zerstäubung erklärt werden. Der Mechanismus für die energetische Freisetzung von CO ist damit noch nicht vollständig verstanden. Im Gegensatz dazu werden die CO_2-Moleküle rein thermisch emittiert. Beachtenswert ist außerdem, daß bei der Bestrahlung von Graphit, der zuvor durch O^+-Implantation gesättigt wurde, mit energetischen Ar^+-Ionen ebenfalls CO- und CO_2-Moleküle emittiert werden und die gleiche Energieverteilung zeigen.

Bei der thermischen Desorption der bestrahlten Graphitproben wird der zurückgehaltene Sauerstoff vollständig in Form von CO und CO_2 freigesetzt. Die Desorptionsmaxima sind dabei abhängig von der implantierten O^+-Fluenz und werden mit steigender Sauerstoffkonzentration im Graphit zu tieferen Temperaturen verschoben. Im Sättigungsbereich desorbiert CO bei einer Peaktemperatur von ca. 900 K und der geringere Anteil von CO_2 bei etwa 700 K. Die starke Verbreiterung der Desorptionskurven deutet darauf hin, daß mehrere C(O)-Komplexe mit unterschiedlichen Bindungsenergien existieren.

Das Verhältnis der Bildungsraten von CO_2/CO hängt neben der Temperatur auch von der implantierten O^+-Fluenz sowie von der Einfallsenergie der Ionen ab und erreicht den maximalen Wert von ca. 0.25 in der Sättigung bei 5 keV O^+. Dies gilt sowohl während der Reemission als auch bei der thermischen Desorption, was zeigt, daß trotz der unterschiedlichen Freisetzungsmechanismen der Moleküle, in beiden Fällen die Ausbildung von verschiedenen C(O)-Komplexen an aktiven Stellen als Vorläufer für die Emission von CO bzw. CO_2 verantwortlich ist.

Durch Experimente an mit dünnen a-^{13}C:H - Filmen beschichteten Graphitproben konnte gezeigt werden, daß sowohl bei der Reemission als auch bei der thermischen Desorption die CO- bzw. CO_2-Moleküle am Ende der Implantationstiefe der Sauerstoffionen im Probeninnern gebildet und ioneninduziert freigesetzt werden. Von dort werden die flüchtigen Reaktionsprodukte dann als Moleküle zur Probenoberfläche transportiert, ohne daß ein weiterer Isotopenaustausch stattfindet.

Bei der Bestrahlung der ^{13}C-beschichteten Graphit- bzw. Siliziumproben konnte mit Hilfe des reemittierten CO-Signals die Schichtdicke der ^{13}C-Schicht auf ca. $\pm$ 5 nm genau bestimmt werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer einfachen Methode zur in-situ-Analyse abgeschiedener bzw. redeponierter Kohlenstoff-Schichten mit Hilfe der chemischen Erosion der Schichten durch einen O^+-Ionenstrahl und einfacher Restgasdiagnostik der reemittierten CO-Moleküle.

Die borhaltigen Graphitmaterialien zeigten im Vergleich zu reinem Graphit eine verzögerte Reemission von CO und CO_2 und ein erhöhtes Rückhaltevermögen von Sauerstoff. Dieser Effekt ist durch die gute Getterwirkung von Bor gegenüber Sauerstoff sowie durch die Ausbildung thermisch stabiler Boroxide bedingt und wächst mit steigendem Borgehalt der Proben. B_4C zeigte dabei ein gegenüber Graphit um etwa einen Faktor 3 - 4 erhöhtes Rückhaltevermögen ($4 \cdot 10^{16}$ O^+/cm^2) sowie eine entsprechend höhere Sättigungskonzentration von 0.7 O/(B+C).

Neben CO und CO_2 wurden zusätzlich verschiedene Boroxide, nämlich BO, BO_2, B_2O_2 und B_2O_3 als Reaktionsprodukte während der Bestrahlung von B_4C und USB15 mit energetischem Sauerstoff beobachtet. Deren Erosionsausbeuten zeigten dabei unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten mit einem Maximum zwischen 1000 K und 1500 K, wobei BO das Hauptreaktionsprodukt mit einer Erosionsausbeute ähnlich derjenigen von CO ($\approx$ 0.1 bei B_4C) war. Die anderen Boroxide zeigten deutlich geringere Reaktionsraten. Die Messung der Energieverteilung zeigte, daß sämtliche Boroxide sowie 60% des emittierten CO bei Raumtemperatur als Moleküle mit einer Energie im Bereich von 0.15 - 0.28 eV für die Boroxide bzw. 0.12 eV für CO zerstäubt werden. Für Temperaturen oberhalb 1200 K werden die Boroxide dann zunehmend thermisch emittiert, wobei jedoch auch die energetische Komponente erhalten bleibt. Bei B_4C beträgt die gesamte chemische Erosionsausbeute bei Raumtemperatur etwa 0.23 (C+B)/O und ist damit gegenüber reinem Graphit um einen Faktor 3 reduziert. Für Temperaturen oberhalb 1200 K, bei denen die thermische Emission der Boroxide stark ansteigt, wird dann in etwa die gleiche chemische Erosionsausbeute wie von reinem Graphit (etwa 0.7 C/O) erreicht.

Bei der thermischen Desorption des zurückgehaltenen Sauerstoffs in den B/C-Materialien tritt neben den im Graphit beobachteten CO- und CO_2-Desorptionspeaks ein zusätzlicher CO-Desorptionspeak bei Temperaturen > 1500 K auf, dessen Anteil gegenüber dem CO-Desorptionspeak bei 900 K mit wachsendem Borgehalt der Proben zunimmt, während der CO_2-Desorptionspeak bei höherem Borgehalt vollständig verschwindet. Zusätzlich wurden auch im Desorptionsspektrum alle oben genannten Boroxide beobachtet. Sie desorbieren alle im Temperaturbereich von 1150 - 1400 K mit jeweils unterschiedlichem Temperaturverhalten, was zeigt, daß die verschiedenen Boroxide alle eigenständige Reaktionsprodukte sind und nicht durch Cracking im Massenspektrometer gebildet werden. Der Anteil des in Form von Boroxiden desorbierten Sauerstoffs steigt mit zunehmenden Borgehalt der Proben an. Bei B_4C wird 90% des insgesamt zurückgehaltenen Sauerstoffs in Form von Boroxiden desorbiert.

Messungen an den siliziumhaltigen Proben wurden nur im Restgas durchgeführt, so daß CO und CO_2 die einzigen beobachteten Reaktionsprodukte waren. Dabei zeigten die Si/C-Proben gegenüber den B/C-Materialien ein noch höheres Rückhaltevermögen und eine vergleichsweise stärker reduzierte chemische Erosion während der Bestrahlung mit O^+ bei Raumtemperatur. Dies wird auf die Ausbildung stabiler Siliziumoxidschichten in dem bestrahlten Material zurückgeführt. In den reinen a-Si:H - Schichten konnte so bis zu $4 \cdot 10^{17}$ O/cm^2 vollständig zurückgehalten werden. Es wird vermutet, daß in Analogie zu den B/C-Materialien auch bei Raumtemperatur SiO-Moleküle von der Probenoberfläche zerstäubt werden. Mit steigender Probentemperatur kommt es dann oberhalb etwa 900 K zur Ausbildung von SiC, wodurch die CO-Reemission wieder zunimmt und nach vollständiger Reaktion des Kohlenstoffs bei T > 1500 K das gleiche Verhalten wie bei reinem Graphit aufweist.

Bei der thermischen Desorption werden nur etwa 10 - 30% des zurückgehaltenen Sauerstoffs bis $T \approx 1700$ K in Form von CO und CO_2 freigesetzt. Der restliche Anteil wird vermutlich in Form von Siliziumoxid desorbiert, oder erst bei höherer Temperatur nach der thermischen Sublimation von Silizium freigesetzt.

Die hier durchgeführten Messungen an den B/C- und Si/C-Materialien haben gezeigt, daß die chemische Erosionsausbeute durch den Zusatz von Bor bzw. Silizium in den Kohlenstoffmaterialien deutlich verringert wird. Dies stimmt gut mit den Beobachtungen in Fusionsanlagen, in denen bordotierte Limitermaterialien sowie bor- bzw. siliziumhaltige Wandbeschichtungen verwendet wurden, überein. Das verbesserte Verständnis der Erosionsprozesse und der Freisetzungsmechanismen für die bei der chemischen Erosion emittierten Moleküle ermöglicht somit ein Erklärung für die in den Fusionsanlagen beobachteten Ergebnisse bezüglich der verbesserten Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen durch das Gettervermögen der B/C- bzw. Si/C-Materialien. Das Auftreten von überthermischen Molekülen bei der chemischen Erosion kann von grundlegender Bedeutung für das Verständnis chemischer Erosionsprozesse unter Bedingungen fortgesetzter Ionenimplantation sein. Dieses Verhalten beeinflußt überdies die Eindringtiefe und damit das Transportverhalten der chemischen Verunreinigungen in der Plasmarandschicht.

10. Literaturverzeichnis

[ADA72] B. Adamczyk et al.; J. Mass Spectrom. Ion Phys., **9** (1972) 407

[AHM85] S. Ahmed, M.H. Back; Carbon, **Vol.23** No.5 (1985), 513

[AHM87] S. Ahmed, M.H. Back; Combustion and Flame, **70** (1987), 1

[ARD56] M. v.Ardenne; Tabellen zur angewandten Physik, Band 2, 4.Auflage
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1979

[ATOMICA] A-DIDA Ion Beam Source
Betriebsanleitung der Ionenquelle der Firma Atomica

[BALZERS] Quadrupol-Massenspektrometer QMS 311, Betriebsanleitung
Firma Balzers AG, Liechtenstein

[BIE84] J.P. Biersack, W. Eckstein; Appl. Phys., **34** (1984) 73

[BOG87] P. Bogen, H.F. Döbele, Ph. Mertens; J. Nucl. Mater., **145-147** (1987) 434

[BOH80] J. Bohdansky, J. Roth, H.L. Bay; J. Appl. Phys., **51** (1980) 2861

[BRI87] D.K. Brice, W.R. Wampler; J. Nucl. Mater., **145-147** (1987) 368

[CHA78] C.M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg; Appl. Surf. Sci., **1** (1978) 360

[CHE92] V.N. Chernikov et al.; J. Nucl. Mater., **191-194** (1992) 320

[CHI94] S. Chiu, A.A. Haasz; J. Nucl. Mater., **208** (1994) 282

[DAV87] J.W. Davis, A.A. Haasz, P.C. Stangeby; J. Nucl. Mater., **145-147** (1987) 417

[DOY80] B.L. Doyle, W.R. Wampler, D.K. Brice; J. Nucl. Mater., **93&94** (1980) 551

[ECK91] W. Eckstein, J. Bodhansky, J. Roth; Physical Sputtering, in: Atomic and Plasma-Material-Interaction Data for Fusion, Suppl. J. Nucl. Fusion, **Vol.1**,
IAEA Vienna (1991) 51

[ECK93] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger; Sputtering Data
Bericht des IPP Garching, IPP 9/82 (1993)

[ESS92] H.G. Esser; Pure and Appl. Chem., **Vol.64** No.5 (1992) 745

[FAR67] G. Farrell, G. Carter; Vacuum, **Vol.17** No.1 (1976) 15

[GAU90] E. Gauthier, W. Eckstein, J. Laszlo, J. Roth; J. Nucl. Mater., **176&177** (1990) 438

[GUM90] B. Gumhalter, M. Milun, K. Wandelt; "Thermal Desorption Spectroscopy" in:
Selected studies of adsorption on metal and semiconductor surfaces
KFA-Jülich, Jül-Spez-552 (1990)

[GRO93] L. Grobusch; private Mitteilung

[HAC84] J. Hackmann, J. Uhlenbusch; Nuclear Fusion, Vol.24 No.5 (1984) 640

[HEC86] E. Hechtl, J. Bohdansky; J. Nucl. Mater., 141-143 (1986) 138

[HEC88] E. Hechtl, J. Bohdansky; J. Nucl. Mater., 154 (1988) 201

[HEN91] M. Henzler, W. Göpel; Oberflächenphysik des Festkörpers B.G. Teubner-Verlag, Stuttgart (1991)

[HIL78] E. Hille, T.D. Märk; J. Chem. Phys., Vol.69 No.10, (1978) 4600

[HIN92] T. Hino, T. Yamashina; J. Nucl. Mater., 196-198 (1992) 531

[HOO87] R. Hoogerbrugge, P.G. Kistemaker; Nucl. Instr. and Meth., B18 (1987) 600

[KEI90] M. Keilhacker and the JET Team; Phys. Fluids B, Vol.2 No.6 (1990) 1291

[KIE66] L.J. Kiefer, G.H. Dunn; Rev. Mod. Phys., Vol.38 No.1, (1966) 1

[KIE68] H. Kienitz; Massenspektrometrie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1968)

[LAI91] N.R. Laine; Carbon, Vol.29 No.6 (1991) 729

[LAN84] R.A. Langley, J. Bohdansky, W. Eckstein et al.; Data Compendium for Plasma Surface Interaction, Nucl. Fusion, Special Issue IAEA, Vienna (1984)

[LIN61] J. Lindhard, M. Scharff; Phys. Rev., 124 (1961) 647

[MAN67] J.B. Mann; J. Chem. Phys., Vol.46 No.5, (1967) 1646

[MÄR82] T.D. Märk; J. Mass Spectrom. Ion Phys., 45 (1982) 125

[MÖL86] W. Möller, J. Roth; Implantation, Retention and Release of Hydrogen Isotopes in Solids, in: Physics of Plasma-Wall-Interactions in Controlled Fusion, (D.E. Post, R. Behrisch, Eds.), NATO ASI-Series ,Ser.B, Physics Vol.131, Plenum Press New York (1986) 439

[NIW88] K. Niwase, M. Sugimoto, T. Tanabe et al.; J. Nucl. Mater., 155-157 (1988) 303

[OEC83] H. Oechsner, Z. Zroubek; Surf. Sci., 127 (1983) 10

[OEC85] H. Oechsner; in: Physics of Ionized Gases 1984, (eds., M. Popovic and P. Hrstic), World Scientific, Singapore, Philadelphia (1985) 571

[OGI94] N. Ogiwara, R. Jimbou, M. Saidoh et al.; 6th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Stresa, Italy, (Sept.1993), to be published in J. Nucl. Mater.

[OOS87] D.J. Oostra, A.E. de Vries; Nucl. Instr. and Meth., B18 (1987) 618

[PAS92] E. Pasch, P. Bogen, Ph. Mertens; J. Nucl. Mater., **196-198** (1992) 1065

[PHI89] V. Philipps, E. Vietzke, M. Erdweg; J. Nucl. Mater., **162-164** (1989) 550

[PHI91] V. Philipps, E. Vietzke, H. Trinkaus; J. Nucl. Mater., **179-181** (1991) 25

[PHI92a] V. Philipps, E. Vietzke, M. Erdweg; Proc. Conf. on Plasma Physics, Innsbruck, Austria, PartII, **Vol.16c** (1992) 827

[PHI92b] V. Philipps, A. Pospieszczyk, U. Samm et al.; J. Nucl. Mater., **196-198** (1992) 1106

[RED62] P.A. Redhead; Vacuum, **12** (1962) 203

[REF93] A. Refke, V. Philipps, E. Vietzke et al.; Proc. 11th Int. Symp. on Plasma Chem., Loughborough, UK, **Vol.3** (1993) 1148

[REF94] A. Refke, V. Philipps, E. Vietzke et al.; J. Nucl. Mater., **212-215** (1994) 1255

[ROS92] T. Rose; Dissertation Universität Düsseldorf (1992)
Report KFA Jülich, Jül-2662

[ROT83] J. Roth; Chemical Sputtering, in: Sputtering by Particle Bombardment II, Topics in Applied Physics **Vol.52**, (R. Behrisch, Ed.), Springer-Verlag Berlin (1983) 91

[ROT86a] J. Roth; Physical Sputtering of Solids at Ion Bombardment, in: Physics of Plasma-Wall-Interactions in Controlled Fusion, (D.E. Post, R. Behrisch, Eds.), NATO ASI-Series Ser.B Physics **Vol.131**, Plenum Press New York (1986) 351

[ROT86b] J. Roth; Chemical Sputtering and Radiation Enhanced Sublimation of Carbon, in: Physics of Plasma-Wall-Interactions in Controlled Fusion, (D.E. Post, R. Behrisch, Eds.), NATO ASI-Series Ser.B Physics **Vol.131**, Plenum Press New York (1986) 389

[ROT87] J. Roth, J. Bohdansky; Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 964

[ROT91] J. Roth, E. Vietzke, A.A. Haasz; Erosion of Graphite due to Particle Impact, in: Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion, Suppl. J. Nucl. Fusion, **Vol.1**, IAEA Vienna (1991) 63

[RYS78] H. Ryssel, I. Ruge; Ionenimplantation, B.G. Teubner, Stuttgart (1978)

[SAM92] U. Samm et al.; J. Nucl. Mater., **196-198** (1992) 633

[SCH93] R. Schwörer, C. Garcia-Rosales, J. Roth; Nucl.Instr.and Meth., **B80/81** (1993) 1468

[SEG90] J. v.Seggern, P. Wienhold, H.G. Esser et al.; J. Nucl. Mater., **176&177** (1990) 357

[SEG92] J. v.Seggern; unveröffentlichte Ergebnisse

[SEG94] J. v.Seggern, J.Winter, L.Grobusch, H.G. Esser et al.; 11th Int. Conf. PSI, Mito Japan (1994), to be published in J. Nucl. Mater.

[SIE81] P. Siegmund; Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts, in: Sputtering by Particle Bombardment I, Topics in Applied Physics Vol.47 (R. Behrisch, Ed.), Springer-Verlag Berlin, (1981) 9

[THO68] M.W. Thompson; Phil. Mag., 18 (1968) 377

[TRE78] G. Tremblay, F.J. Vastola, P.L. Walker; Carbon, Vol.16 (1978) 35

[URB87] H.M. Urbassek; Nucl. Instr. and Meth., B18 (1987) 587

[VIE82] E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Philipps; J. Nucl. Mater., 111&112 (1982) 763

[VIE84] E. Vietzke, K. Flaskamp, M. Hennes, V. Philipps; Nucl. Instr. and Meth., B2 (1984) 617

[VIE87] E. Vietzke, T. Tanabe, V. Philipps et al.; J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 425

[VIE89] E. Vietzke, V. Philipps; Fusion Technol., Vol.15 (1989) 108

[VIE90] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp et al.; J. Nucl. Mater., 176&177 (1990) 481

[VIE92] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp; J. Nucl. Mater., 196-198 (1992) 1112

[VIE93] E. Vietzke; unveröffentlichte Ergebnisse

[VIE94] E. Vietzke, A. Refke, V. Philipps; 11th Int. Conf. PSI, Mito Japan, (1994) to be published in J. Nucl. Mater.

[WAL90] P.L. Walker; Carbon, Vol.28 Nos.2/3 (1990) 261

[WAL91] P.L. Walker, R.L. Taylor, J.M. Ranish; Carbon, Vol.29 No.3 (1991) 411

[WAL94] E. Wallura; private Mitteilung

[WAM86] W.R. Wampler, D.K. Brice; J. Vac. Sci. and Techn., A4 (1986) 1186

[WES87] J. Wesson; Tokamaks, Oxford Eng. Sci. Series 20, Clarendon Press Oxford (1987)

[WES93] F. Weschenfelder; private Mitteilung

[WIE90] P. Wienhold, J.v. Seggern, H.G. Esser et al.; J. Nucl. Mater., 176&177 (1990) 150

[WIE91] P. Wienhold; private Mitteilung

[WIE92] P. Wienhold, M. Rubel, J. von Seggern et al.; J. Nucl. Mater., 196-198 (1992) 647

[WIL73] R.G. Wilson, G.R. Brewer; Ion Beams: With Applications to Ion Implantation J. Wiley and Sons, New York (1973)

[WIN87] J. Winter; J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 131

[WIN89] J. Winter, H.G. Esser, L. Könen et al.; J. Nucl. Mater., **162-164** (1989) 713

[WIN90] J. Winter; J. Nucl. Mater., **176&177** (1990) 14

[WIN92] J. Winter, H.G. Esser, V. Philipps et al.; Vacuum, **Vol.43** No.5-7 (1992) 413

[WIN93] J. Winter, H.G. Esser, G.L. Jackson et al.; Phys. Rev. Lett., **Vol.71** No.10 (1993) 1549

[WOL84] G.H. Wolf; J. Nucl. Mater., **122-124** (1984) 1124

[WUT86] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher; Theorie und Praxis der Vakuumtechnik Vieweg-Verlag, Braunschweig (1986)

[ZAL87] P.C. Zalm et al.; Nucl. Instr. and Meth., **B18** (1987) 625

[ZEH90] R. Zehringer, H. Künzli, P. Oelhafen and C. Hollenstein; J. Nucl. Mater., **176&177** (1990) 370

[ZIE85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark; The stopping and range of ions in solids, Pergamon Press, New York (1985)

[ZIE87] J.F. Ziegler; TRIM-88: The transport code of ions in matter Programmbeschreibung und -anleitung

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn **Prof. Dr. J. Uhlenbusch**, der diese Arbeit angeregt und durch seine Unterstüztung ermöglicht hat, für die Durchsicht des Manuskripts und die Übernahme des Referats.

Herrn **Priv. Doz. Dr. J. Winter** danke ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit sowie für zahlreiche anregende Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Dr. E. Vietzke**, der durch seine hervorragende fachliche wie persönliche Betreuung der Arbeit sehr zu ihrem Gelingen beigetragen hat.

Ebenso bedanke ich mich herzlich bei Herrn **Dr. V. Philipps** für seine stete Diskussionsbereitschaft und die umfangreiche persönliche Unterstützung, wodurch die Arbeit wesentlich gefördert wurde.

Des weiteren möchte ich mich besonders bei den Herren **M. Erdweg** und **M. Hennes** für ihre persönliche Unterstützung in technischen Fragen und für die Hilfestellung bei der Durchführung von Messungen bedanken.

Den Herren **Dr. H.G. Esser** und **Dr. P. Wienhold** danke ich für die Unterstützung im Zusammenhang mit der Bereitstellung von Proben aus TEXTOR-Beschichtungen.

Herrn **L. Grobusch** gilt mein Dank für die Herstellung von ^{13}C-beschichteten Proben.

Bei Herrn **Dr. T. Rose** möchte ich mich für die Bereitstellung des Simulationsprogrammes ION und seine persönliche Unterstützung bedanken.

Herrn **Dr. F. Weschenfelder** danke ich für die Durchführung von ellipsometrischen Messungen.

Außerdem sei Frau **M. Freisinger** für ihre Unterstützung in Fragen der Daten- und Textverarbeitung gedankt.

Frau **Dr. J. v. Seggern** danke ich für die Durchführung der Auger-Messungen.

Des weiteren möchte ich allen anderen, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2995
Dezember 1994
ISSN 0944-2952