

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK  
GARCHING BEI MÜNCHEN

**Untersuchung des dynamischen Inventars von Wasserstoff  
in Graphit unter Beschuß aus einem RF-Plasma**

Investigation of the dynamic inventory of hydrogen in  
graphite exposed to a rf discharge

**Clemens Jandl**

IPP 9/95

March 1993

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die  
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

March 1993

**Abstract**

To investigate the dynamic hydrogen inventory observed in fusion devices, a rf gas discharge chamber made of steel (SS304) was constructed in which graphite targets were exposed to a hydrogen plasma. With an electro- and magnetostatic energy mass analyzer, the impinging ion flux was determined to  $0.4 - 1.5 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> at transmitter powers of 20 - 80 watts. The mean energy of the hydrogen atoms ranged from 16 to 76 eV at target temperatures of 300 - 370 K. The hydrogen inventory was determined during the discharge (in situ) using elastic recoil detection (ERD). Due to the plasma bombardment, the amount of trapped hydrogen reached  $\sim 4 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>. By shielding the chamber walls with graphite tiles, this inventory remained constant after switching off the discharge. However, bombarding the targets in the pure steel chamber, a dynamic fraction of the hydrogen inventory of  $0.4 - 1.1 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> was observed which desorbed after plasma shut down. By means of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) it was found that the surface layer is covered with impurities of up to 9 at.% metals and 17 at.% oxygen: formed by plasma sputtering of the chamber walls these layers consist of finely dispersed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-crystallites. The amount and the time constants of the dynamic inventory compares to wall pumping and outgassing. It is concluded that the dynamic hydrogen inventory in fusion devices is to due a transient take up of hydrogen in the metallic surface impurities. On the other hand there should be no dynamic hydrogen inventory in fusion devices with real *pure* graphite walls (below  $\sim 650$  K wall temperature).

\* This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to the Technische Universität München in December 1992.

Mai 1993

### Zusammenfassung

Um das in Fusionsmaschinen beobachtete dynamische Wasserstoffinventar zu untersuchen, wurde eine RF-Gasentladungskammer aus Stahl (SS304) aufgebaut, in der Graphitproben (EK98) einem Wasserstoffplasma ausgesetzt wurden. Der Ionenfluß auf die Proben wurde mit einem elektro- und magnetostatischen Energie-Massen-Analysator bestimmt: bei Senderleistungen von 20 - 80 Watt betrug der Wasserstofffluß  $0.4 - 1.5 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup>, die mittlere Energie der Wasserstoffatome lag zwischen 16 und 76 eV bei Probertemperaturen von 300 - 370 K. Mit der elastischen Ionenrückstoßanalyse (ERD) wurde der Wasserstoffgehalt der Proben während der Entladung (in-situ) bestimmt. Durch den Plasmabeschuß baute sich in den Proben ein Wasserstoffinventar von ca.  $4 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> auf. Wurden die Kammerwände mit Graphitplatten abgedeckt, so blieb dieses Inventar nach Abschalten der Entladung konstant. Hingegen zeigten Proben, die dem Plasma in der Stahlkammer ausgesetzt wurden, einen dynamischen Anteil des Wasserstoffinventars von  $0.4 - 1.1 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>, der nach Abschalten des Plasmas wieder desorbiert. Eine Oberflächenanalyse mittels Rutherford-Rückstreuung (RBS) ergab einen Verunreinigungsgehalt der obersten Schichten von ca. 9 at.% Metalle und 17 at.% Sauerstoff. diese durch Plasmazerstäubung der Stahlwände entstandene Schichten bestehen aus feinverteilten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalliten. Menge und zeitlicher Verlauf des dynamischen Inventars gleichen dem Wandpumpen und Ausgasen in Fusionsmaschinen. Das dynamische Inventar in Fusionsmaschinen mit Graphitwänden wird auf eine transiente Wasserstoffaufnahme in den metallischen Oberflächenverunreinigungen zurückgeführt. Hingegen sollte in Fusionsmaschinen mit wirklich *reinen* Graphitwänden kein dynamisches Wasserstoffinventar (unter ~ 650 K Wandtemperatur) auftreten.

\* Diese Arbeit ist identisch mit der Dissertation gleichen Titels, die im Dezember 1992 bei der Technischen Universität München eingereicht wurde.

# Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Graphit	5
1. Graphitmodifikationen .....	5
2. Bewegung energiereicher Teilchen in Festkörpern.....	6
3. Reflexion.....	7
4. Erosion.....	9
4.1. Physikalische Zerstäubung.....	9
4.2. Chemische Zerstäubung .....	10
4.3. Ionenstrahlinduzierte Sublimation.....	12
4.4. Selbstzerstäubung .....	12
5. Implantation und Diffusion .....	12
III. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Eisen und SS304	17
IV. Die Wechselwirkung von Wasserstoffplasmen mit Graphit und C:H-Schichten	19
1. Untersuchungen der Wechselwirkungsmechanismen mit Plasmen.....	19
2. Untersuchungen an C:H-Schichten.....	21
3. C:H-Schichten in Fusionsmaschinen.....	23
V. Das dynamische Wasserstoffinventar	24
1. Das dynamische Wasserstoffinventar in Fusionsmaschinen mit Graphitwänden.....	24
2. Untersuchungen des dynamischen Wasserstoffinventars in Laborexperimenten.....	26
VI. Experimentelle Methoden	29
1. Überblick.....	29
2. Die Plasmakammer .....	31
2.1. Die Plasmakammer mit Stahlwänden .....	31
2.2. Die Plasmakammer mit Graphitwänden .....	32
2.3. Die Gasdruckregelung:.....	33
2.4. Die Proben temperatur .....	34
2.5. Der Sender.....	34
2.6. Der Plasma-(Faraday)-Cup zur Kontrolle des Plasmazustands .....	35

2.7. Der Vakuum-(Faraday)-Cup zur Plasmastrommessung .....	35
3. Der Energie-Masse-Analysator.....	36
3.1. Funktionsprinzip.....	36
3.2. Energie- und Massenauflösung .....	38
3.3. Transmission .....	40
3.4. Energie- und Masseneichung .....	41
4. Wasserstoffimplantation aus dem RF-Plasma.....	42
4.1. Das RF-Plasma: Grundlagen und Potentialverteilung .....	42
4.2. Energieverteilung und Plasmaparameter des RF-Plasmas .....	45
4.3. Bestimmung des Wasserstoffflusses .....	47
5. Analyse der Probe .....	49
5.1. Probenmaterial und -präparation.....	49
5.2. Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in den Proben mit der Ionenrückstoßanalyse (ERD).....	49
5.3. Untersuchung der Probenoberfläche mit der Rutherford-Rückstreuanalyse.....	53
6. Durchführung der Experimente .....	55
6.1. Einbau und Justierung des Plasmakammer .....	55
6.2. Aufnahme eines Wasserstoff-Tiefenprofils .....	56
6.3. Das dynamische Wasserstoffinventar .....	56
6.4. Die PC-Steuerung .....	60

## VII. Ergebnisse 63

1. Experimente mit der Plasmakammer mit Stahlwänden .....	63
1.1. Energie-Massenverteilungen .....	63
1.2. Das statische Wasserstoffinventar .....	68
1.3. Das dynamische Wasserstoffinventar .....	71
1.4. Weitere Untersuchungen zum dynamischen Inventar.....	74
1.5. Zusammenfassung der Ergebnisse .....	76
2. Experimente mit der Plasmakammer und Graphitwänden.....	77
2.1. Energie-Massenverteilungen .....	77
2.2. Das statische Inventar.....	80
2.3. Dynamische Messungen.....	83
2.4. Zusammenfassung der Ergebnisse .....	85
3. Experimente mit der Plasmakammer mit Stahlwänden und einer SS304- Probe.....	86
3.1. Experimentbeschreibung.....	86
3.2. Das statische und dynamische Inventar .....	86
4. Analyse der Proben .....	87
4.1. Elementanalyse der Oberflächen mit EIXE und RBS.....	87
4.2. Die Struktur der Probenoberflächen.....	93

VIII. Diskussion I: Der Schichtaufbau in der Plasmakammer mit Graphitwänden	98
IX. Diskussion II: Das dynamische Inventar der Graphitproben mit metallischen Oberflächenverunreinigungen	99
1. Die Struktur von Metallatomen auf und in der Graphitoberfläche .....	99
2. Das statische Wasserstoffinventar der metallverunreinigten Graphitproben.....	103
3. Das dynamische Wasserstoffinventar der metallverunreinigten Graphitproben .....	105
4. Qualitative Beschreibung des dynamischen Wasserstoffinventars.....	108
5. Das dynamische Wasserstoffinventar in Labor und Fusion.....	109
X. Zusammenfassung	112
Literaturverzeichnis	1

## I. Einleitung

Bis etwa Anfang der 80er Jahre wurden in den Fusionsmaschinen vorwiegend Metalllegierungen als Material für die Innenbauteile (Limiter, Erste Wand) eingesetzt [1]. Die Wechselwirkung der Fusionsplasmen mit diesen Wänden (Wandzerstäubung) führte jedoch zu einem hohen Anteil an metallischen Verunreinigungen (ca. 0.2 %) im Kernplasma (z.B. TEXTOR [2], JET [3]). Die Strahlungsverlustleistung ( $\propto Z^6$ ) betrug dadurch etwa 70 - 80 % der ohmschen Heizleistung und begrenzte die theoretisch erreichbare Plasmatemperatur. Im Laufe der 80er Jahre wurden deshalb in einigen Fusionsmaschinen die Metallflächen mit Graphitziegeln (vor allem Limiter und Divertoren) abgedeckt (z.B. die 'all carbon machine' Textor [4]). Die niedrige Kernladung  $Z = 6$  und die günstigeren thermomechanischen Eigenschaften (Hitzeschockbeständigkeit, Sublimationstemperatur über 3800 K) führten zu verbesserten Plasmaparametern [5].

Eine Besonderheit von Graphit ist die Eigenschaft, durch Implantation große Mengen an Wasserstoff aufnehmen und dauerhaft speichern zu können (Kapitel II.5, im übrigen werden alle Wasserstoffisotope mit *Wasserstoff* bezeichnet). Der Wasserstoffgehalt, das *Wandinventar* (Wasserstoffatome/cm<sup>2</sup>), steigt mit zunehmender Menge an implantiertem Wasserstoff bis auf ein Sättigungsinventar an, das von der Temperatur und der Primärenergie der Wasserstoffprojekteile abhängt. Dabei wird eine lokale Sättigungskonzentration H:C (~ 0.4 bei Raumtemperatur) nicht überschritten: jeder weitere implantierte Wasserstoff wird sofort wieder reemittiert. Nach einem Modell von Möller und Scherzer [6] wird der im Volumen eingebaute Wasserstoff durch den Implantationsstrahl freigesetzt und rekombiniert lokal (in der Nähe seiner Freisetzung) mit anderen gelösten Wasserstoffatomen zu H<sub>2</sub>-Molekülen. Diese diffundieren zur Oberfläche, von der sie thermisch desorbieren können. Die Diffusion wird dabei als so schnell angenommen, daß der Anteil des gelösten Wasserstoffs als klein im Vergleich zum Inventar betrachtet wird. Eine rein thermisch induzierte Reemission von Wasserstoff aus Graphit wird dagegen unter 650 K nicht beobachtet (Kapitel II.5).

In Fusionsmaschinen sind die Wasserstoffflüsse ( $\Phi_H \sim 10^{17}$ - $10^{19}$  H/(cm<sup>2</sup>s)) so hoch, daß eine vollständige Sättigung der Graphitwände (das 'Wandinventar') innerhalb weniger Sekunden (etwa eine Entladung [3]) eintritt. Während den nachfolgenden Entladungen wird jedoch beobachtet, daß die Graphitwände eine zusätzlichen Menge an Wasserstoff aufnehmen ('Wandpumpen') und wieder abgeben können. Im Plasma wird der Wasserstoff ionisiert, entlang den Magnetfeldlinien weitertransportiert und an anderer Stelle wieder auf die Wand gelenkt. Da die Einschlußzeit für Wasserstoffionen im Plasma und in den

Wänden kleiner als die Dauer einer Entladung ist, wird der gesamte Wasserstoffgehalt des Plasmaschlauches während einer Entladung mehrfach zwischen Wand und Plasma ausgetauscht. Dieser als Wasserstoffkreislauf oder 'Recycling' bezeichnete Vorgang kann dazu führen, daß kurzzeitig mehr Wasserstoff von der Wand abgegeben als aufgenommen wird. Das Druckregelungssystem kann diese Dichteerhöhungen nicht ausgleichen und es kommt durch Überschreiten der Dichtegrenze zu Plasmaabrißen ('disruptions') [7]. Dabei wird die im Plasma gespeicherte Energie in Sekundenbruchteilen an die Wände abgegeben: Beschädigungen der Wandelemente sind die Folge.

In Fusionsmaschinen mit Metallwänden (Inconel, Edelstahl, etc.) ist die Übersättigung der Toruswände während einer Entladung bekannt. Dieses *superinventory* [1] wird mit der Absorption von *atomarem* Wasserstoff aus dem Plasma erklärt. In Fusionsmaschinen mit Graphitwänden wird ebenfalls eine zusätzliche Wasserstoffaufnahme der Graphitbauteile (Kapitel V.1) nach Erreichen des Sättigungsinventars beobachtet. Dabei werden zwei Zeitkonstanten beobachtet, mit denen das *dynamische* Inventar reemittiert wird: während einer Entladung kann der Wasserstoffkreislauf mit einer Teilcheneinschlußzeit des Wasserstoffs in der Wand unter einer Sekunde beschrieben werden [3,8], nach Abschalten der Entladung gasen die Graphitwände mit einer längeren Zeitkonstanten von ca. 100 s aus [3,9,10].

Die einzelnen physikalischen Mechanismen des Wasserstoffkreislaufs, insbesondere die Aufnahme und Abgabe energetischer Wasserstoffionen von Graphit, wurden systematisch in Laborexperimenten (Kapitel II.4) untersucht. In Graphitproben wurden Wasserstoffionen mit Primärenergien zwischen 0.1 und mehreren keV bis zum Sättigungsinventar implantiert. Der Strahl wurde abgeschaltet und der Wasserstoffgehalt mit verschiedenen Methoden (Kernreaktionsmethoden, Partialdruckmessungen, u.a.) gemessen. Danach wurden die Proben mit einer zusätzlichen Wasserstofffluenz beschossen und der Wasserstoffgehalt bei ein- und ausgeschaltetem Implantationsstrahl weiter verfolgt. Eine Aufnahme von Wasserstoff über das Sättigungsinventar hinaus oder ein mobiler Wasserstoffanteil wurde jedoch in Graphit bei Raumtemperatur in früheren Laborexperimenten (z.B. [11]) nicht beobachtet.

In einem neueren Ionenstrahlexperiment konnten Scherzer et al. [12] ein dynamisches Inventar in dem Temperaturbereich 116 - 223 K nachweisen, nicht aber zwischen 300 K und 970 K. Im Gegensatz dazu fanden Morita et al. [13] eine zusätzliche Wasserstoffaufnahme bei Raumtemperatur, als sie nach Sättigungsimplantation den Wasserstoffgehalt während (*in-situ*) und nach Abschalten des Implantationsstrahls direkt in der Probe mit einer Ionenstrahlmethode (*ERD*, s. Kapitel VI.5.2) bestimmten. In einem Nachfolge-



experiment von Scherzer [14], das er mit ähnlichen Parametern wie Morita et al. durchführte, konnte dieses Ergebnis jedoch nicht bestätigt werden.

Das dynamische Inventar in den Graphitwänden wurde deshalb auf die speziellen Bedingungen der Plasma-Wand-Wechselwirkung in Fusionsmaschinen zurückgeführt. Die Innenbauteile, die in Kontakt mit dem Plasma stehen, werden mit einer Vielzahl unterschiedlicher Teilchen - Neutrale, Ionen, Elektronen, Photonen - bombardiert [15]. Dabei umfassen die Ionen und Neutrale, die die Wanderosion und Implantation bestimmen, einen breiten Energiebereich von nahe 0 eV (thermische Teilchen) bis zu mehreren keV (Ionen, Umladungsneutrale). Dazu gehören neben den Füllgasionen ( $H_2$ , He, etc.) auch atomare oder molekulare Verunreinigungen durch zerstäubte Wandatome oder aus dem Restgas. Neutronen und  $\alpha$ -Teilchen der Reaktion  $D + T \rightarrow \alpha + n + 17.4 \text{ MeV}$ , die im Falle eines späteren D-T-Reaktorbetriebs hinzukommen, sollen hier nicht berücksichtigt werden. Auch die Teilchenflüsse auf die Wand übersteigen die von Ionenstrahlexperimenten um mehrere Größenordnungen.

### Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte Graphit auf ein dynamisches Wasserstoffinventar untersucht werden. Die Erfahrungen mit den Labor- und Fusionsexperimenten führten zu folgenden Vorgaben:

- Graphitproben sollten einem hohen, möglichst Tokamak-üblichen Wasserstofffluß (s.o.) ausgesetzt werden. Bisherige Teilchenstrahlexperimente mit ähnlicher Zielsetzung arbeiten mit Flüssen  $\leq 10^{15} \text{ H}/(\text{cm}^2\text{s})$  bei Ionenenergien unter  $\sim 300 \text{ eV}$ .
- Die Wasserstoffionen sollten eine breite Energieverteilung um eine mittlere Energie zwischen 50 - 200 eV aufweisen, entsprechend der Energieverteilung der Wasserstoffionen auf die Innenwände in Fusionsmaschinen.
- Eine Messung des Wasserstoffgehaltes sollte innerhalb der oberflächennahen Implantationszone auch während (*in situ*) der Probenimplantation möglich sein. In früheren Experimenten mit ähnlicher Zielsetzung werden z.B. häufig Reemissions- oder Desorptionsanordnungen (Restgasanalyse mit Massenspektrometern) eingesetzt, deren Ergebnisse mit Hinblick auf die Oberflächenzustände der Umgebungsmaterialien vorsichtig interpretiert werden müssen.

Als Implantationsquelle sollte eine RF-(Radio-Frequenz)-Gasentladungskammer aufgebaut (Kapitel VI.2) und darin Graphitproben einem Wasserstoffplasma (Kapitel VI.4) ausgesetzt werden. Die Zusammensetzung und Energieverteilung des Teilchenflusses auf die Probenoberflächen sollte mit einem speziell für diesen Zweck konstruierten Energie-

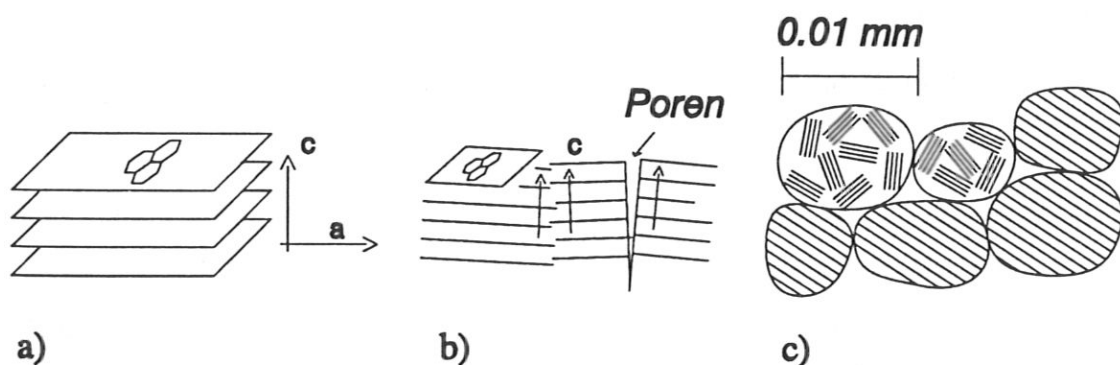
Masse-Analysator gemessen werden (Kapitel VI.3). Zur Bestimmung des Wasserstoffinventars während und nach RF-Gasentladungen sollten Methoden der Ionenstrahlanalyse eingesetzt werden (Kapitel VI.5 und 6).

## II. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Graphit

In den nächsten beiden Kapiteln werden die physikalischen Mechanismen der Wechselwirkung von Teilchenstrahlen mit Festkörperoberflächen beschrieben. Da eine Beschreibung aller Phänomene über den Umfang dieser Arbeit hinausgehen würde, beschränkt sich die Darstellung der einzelnen Prozesse in dem folgenden Kapitel auf den Beschluß von *Kohlenstoff* mit *Wasserstoff* im Energiebereich 0 - 1 keV. In dem darauffolgenden Kapitel wird die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Eisen und Edelstahl beschrieben.

### 1. Graphitmodifikationen

Graphit wird in verschiedenen Modifikationen hergestellt (Diamant soll hier nicht betrachtet werden). Bild 1a) zeigt die ideale graphitische Struktur: die einzelnen Gitterebenen, in denen die Kohlenstoffatome zu hexagonalen Ringen mit einem paarweisen Abstand von  $1.42 \text{ \AA}$  angeordnet sind, liegen parallel zueinander (Ebenenabstand  $3.35 \text{ \AA}$ ). Die unterschiedlichen Bindungsarten der Kohlenstoffatome untereinander (innerhalb der Ebenen trigonale  $sp^2$ -Bindungen mit einer Bindungsenergie von  $4.8 \text{ eV}$ , zwischen den Ebenen Van der Waals-Bindung und  $0.15 \text{ eV}$ ) führen zu stark anisotropen Eigenschaften. In der Natur kommt diese ideale Ausrichtung in Graphitflocken mit wenigen Millimetern Durchmesser vor. Industriell können hochausgerichtete pyrolytische Graphitsorten hergestellt werden, die aus ca.  $1 \text{ \mu m}$  großen Kristalliten bestehen und deren c-Achsen eine gegenseitige mittlere Verkippung von ca.  $0.25^\circ$  aufweisen. Sie kommen damit der perfekten Planarstruktur und der Dichte des Naturgraphits von  $2.26 \text{ g/cm}^2$  nahe. Gewöhnliche pyrolytische Graphite (Bild 1b) weisen je nach Herstellungsart eine Richtungsverteilung der c-Achse von ca.  $20^\circ$  auf und enthalten kleinere und größere Poren [16], wodurch sich die Dichte zwischen  $0.8$  und  $2.2 \text{ g/cm}^2$  bewegt.



**Bild 1.** Die vereinfachte Darstellung einiger Graphitsorten (nach einer Vorlage von Möller [17]): a) ideale Graphitstruktur, b) pyrolytischer Graphit, c) isotrop gepresster Graphit

Für den Einsatz als massive Innenwandbauteile in Fusionsmaschinen eignen sich isotrop gepreßte Graphite (Bild 1c), s. auch Kapitel VI.5), da ihr Aufbau eine zu starke oder einseitige Ausdehnung durch Strahlenschäden (z.B. Neutronenschwellen) ausschließt: sie bestehen aus ca. 10 µm großen Graphitkörnern, die wiederum aus 10 bis 100 nm großen, statistisch ausgerichteten Mikrokristalliten zusammengesetzt sind.

## 2. Bewegung energiereicher Teilchen in Festkörpern

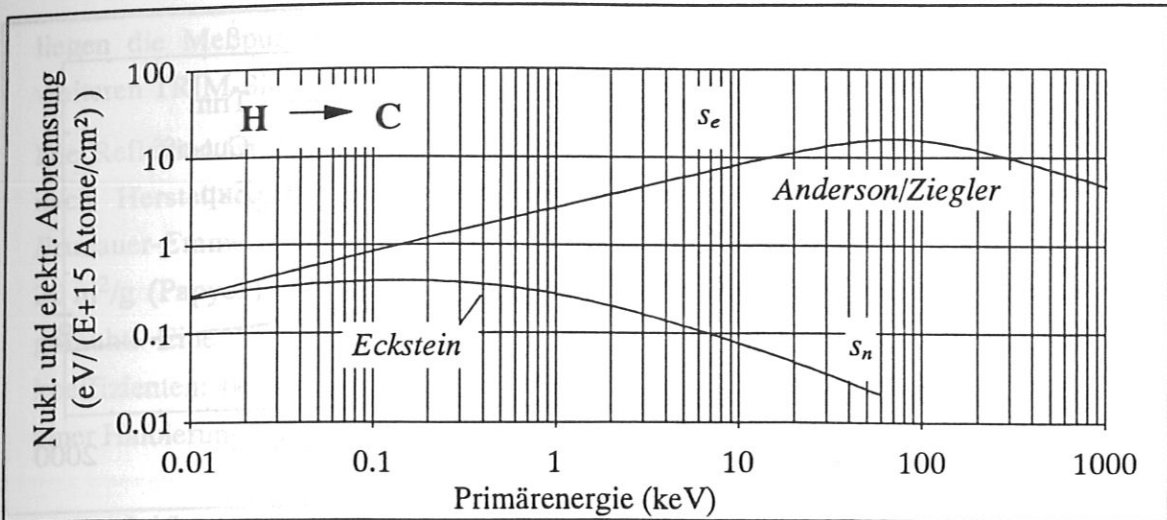
Treffen Teilchen (Ionen, Neutrale) der Masse  $M$  mit der Primärenergie  $E_0$  auf eine Festkörperoberfläche, so wird der weitere Bahnverlauf durch Stöße mit den Gitteratomen und deren Elektronen bestimmt. Soweit sie nicht an den Oberflächenatomen reflektiert werden, dringen sie in den Festkörper ein und übertragen ihre kinetische Energie auf das Festkörpergitter. Die Abbremsung wird durch den differentiellen Energieverlust  $dE/dx$  oder auch den Bremsquerschnitt  $s(E) = n^{-1} \cdot dE/dx$  in Abhängigkeit von der atomaren Dichte  $n$  ausgedrückt [18].

$s(E)$  kann in einen elektronischen ( $s_e$ ) und einen nuklearen ( $s_n$ ) Bremsquerschnitt unterteilt werden.  $s_e$  beschreibt die Abbremsung der Teilchen im Elektronengas des Festkörpers und geht für Energien unter 25 keV näherungsweise mit  $\sqrt{E_0}$  [19].  $s_n$  ist eine Funktion des Energieverlustes durch Zweierstöße mit den Gitteratomen. Für die Berechnung der Abbremsung für Energien über 10 keV werden häufig die an Meßdaten angepaßten Näherungsformeln von Anderson und Ziegler [20] verwendet, in denen die nukleare Abbremsung als vernachlässigbar klein angesehen wird. In dem Bereich  $E_0 \leq 1$  keV/amu liegen jedoch beide Anteile in derselben Größenordnung (Bild 2) und die nukleare Abbremsung muß berücksichtigt werden. Eine neuere Abschätzung der nuklearen Abbremsung von Eckstein et al. [21] auf der Basis des Krypton-Kohlenstoff-Potentials wird in Bild 2 gezeigt. Eingezeichnet ist auch die gesamte Abbremsung von Wasserstoff in Kohlenstoff nach Anderson und Ziegler [20].

Die mittlere Reichweite  $R_M$ , nach der die Projektile zur Ruhe kommen, wird gegeben durch:

$$R_M = \frac{1}{n} \int_0^{E_0} \frac{1}{s(E)} dE \quad (1)$$

Zur reinen Abbremsung kommt die Richtungsänderung (Impulsübertrag) des einfallenden Ions nach jedem Stoß mit einem Gitteratom dazu. Dies führt zu einer polygonartigen Aneinanderreihung der Wege zwischen diesen Stößen. Die mittlere Reichweite  $R_M$  kann



**Bild 2:** Die elektronische und nukleare Abbremsung von Wasserstoff in Kohlenstoff. Die elektronische Abbremsung wurde nach Anderson/Ziegler [20] für das Wasserstoff auf Kohlenstoff-System berechnet. Unter  $\sim 1$  keV liegt die nukleare Abbremsung (nach Eckstein et al. [21]) in der gleichen Größenordnung.

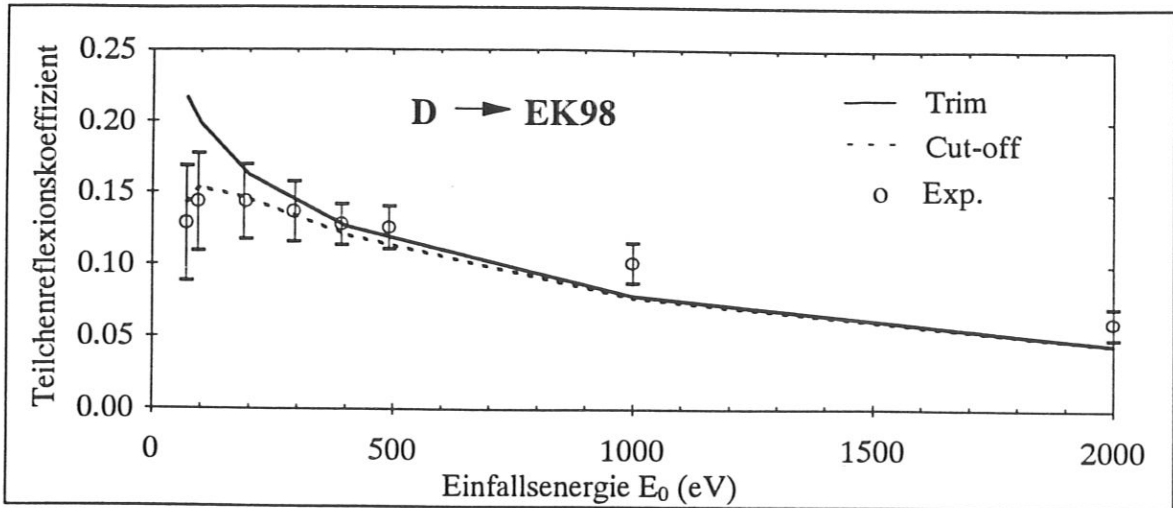
damit wesentlich länger sein als die mittlere Tiefe, von der Oberfläche aus gemessen, in der das Ion zu Ruhe kommt: die mittlere *projizierte* Reichweite  $R_P$ .

Unter 1 keV werden die Ionenbahnen in Festkörpern heutzutage meist mit Monte-Carlo Programmen (z.B. TRIM [22]) berechnet, die solche Stoßkaskaden anschaulich wiedergeben. Die Programme berechnen auf der Grundlage eines zwischenatomaren Wechselwirkungspotentials (z.B. das Thomas-Fermi Potential [19] oder wie oben das Krypton-Kohlenstoff-Potential) die einzelnen Stoßereignisse des Projektils im Festkörper. Je nach geforderter statistischer Genauigkeit werden hunderte oder mehr solcher virtueller Projektilbahnen durchgerechnet. Die mittlere projizierte Reichweite  $R_P$  ergibt sich dann durch das Maximum der Tiefenverteilung aller Projektilte.

### 3. Reflexion

Treten die Teilchen innerhalb der für Coulombstöße typischen Zeit ( $\sim 10^{-16}$  s) wieder aus der Oberfläche aus, spricht man von Reflexion oder direkter Rückstreuung. Dabei kann das Ion vor seinem Wiederaustritt mehrere Stöße innerhalb der oberflächennächsten Zone durchführen und einen Teil seiner Energie an das Gitter abgeben. Ausgedrückt wird dieser Vorgang durch den Teilchen- bzw. Energie-Reflexionskoeffizienten  $R_T$  bzw.  $R_E$ :

$$R_T = \frac{\text{Anzahl der reflektierten}}{\text{Anzahl der einfallenden}} \text{ Teilchen} \quad \text{bzw.} \quad R_E = \frac{\text{Energie der reflektierten}}{\text{Energie der einfallenden}} \text{ Teilchen}$$



**Bild 3:** Der mit TRIM berechnete Reflexionskoeffizient  $R_T$  (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Wasserstoffatome. In dem Experiment (Kreise, [25,26]) können methodisch vorgegeben nur reflektierte Teilchen mit einer Energie über 20 eV erfasst werden. Dieser 'Cut-off' wurde in der gestrichelten Linie berücksichtigt (Bild von [27]).

Mit abnehmender Einfallsenergie  $E_0$  nimmt der Querschnitt für elastische Zweierstöße zu. Die Teilchen dringen nicht so tief in den Festkörper ein und verlieren weniger Energie durch elektronische Abbremsung. Die Anzahl der in Richtung Oberfläche (bzw. an den Oberflächenatomen) gestreuten Projektile, die noch genügend Energie zum Verlassen des Festkörpers haben, steigt an und damit steigen  $R_T$  und  $R_E$  mit abnehmender Primärenergie zu  $E_0 \sim 10$  eV hin an. Chemisch aktive Teilchen mit Energien unter 10 eV können an der Oberfläche adsorbieren. Dadurch nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, daß sie die Oberfläche wieder verlassen können, und damit auch  $R_T$  und  $R_E$ . Für nichtreaktive Ionen (z.B. Edelgase) steigen die Reflexionskoeffizienten auch unterhalb von 10 eV weiter an und kommen der vollständigen Reflexion nahe:  $R_T, R_E \sim 1$  [23,24].

Für Primärenergien  $E_0$  im keV-Bereich gibt es genügend experimentelle Daten, die mit Simulationsrechnungen im Falle sauberer Oberflächen gut übereinstimmen [28,29]. Unter 100 eV stehen erst seit kurzem einige experimentelle Befunde zur Verfügung, die jedoch Extrapolationen der bisher verwendeten Modelle zu niedrigen Einfallsenergien zu rechtfertigen scheinen [26,25].

In Bild 3 ist der mit TRIM [27] berechnete Verlauf des Teilchenreflexionskoeffizienten für Primärenergien  $E_0$  zwischen 70 und 2000 eV aufgetragen (durchgezogene Linie). Dazu sind von Aratari et al. [25] gemessene Teilchenreflexionskoeffizienten  $R_T$  (Kreise) von Deuterium auf Graphit (EK98) eingetragen. Mit ihrem Versuchsaufbau konnten Aratari et al. reflektierte Teilchen unter 20 eV nicht nachweisen. Da reflektierte Teilchen eine von der Primärenergie  $E_0$  abhängige Energieverteilung von 0 eV bis  $E_0$  aufweisen,

liegen die Meßpunkte systematisch zu niedrig. Diese Nachweisgrenze wird in einer weiteren TRIM-Simulationsrechnung (gestrichelte Linie) berücksichtigt .

Die Reflexion ist stark von der Struktur und Rauigkeit der Oberflächen abhängig. Je nach Herstellungsart und Oberflächenbehandlung kann die *BET*-Oberfläche (nach Brunauer-Emmet-Teller gemessen [30]) zwischen  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  (pyrolytische Graphite) und  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  (Papyex) variieren. Desweiteren wird die Oberfläche durch Ionenbeschuß aufgeraut. Eine raue Oberfläche bewirkt generell eine Reduzierung der Reflexionskoeffizienten: bei streifendem Einfall ( $\alpha = 85^\circ$  zur Oberflächennormalen) kann dies zu einer Halbierung von  $R_T$  und  $R_E$  [31] führen.

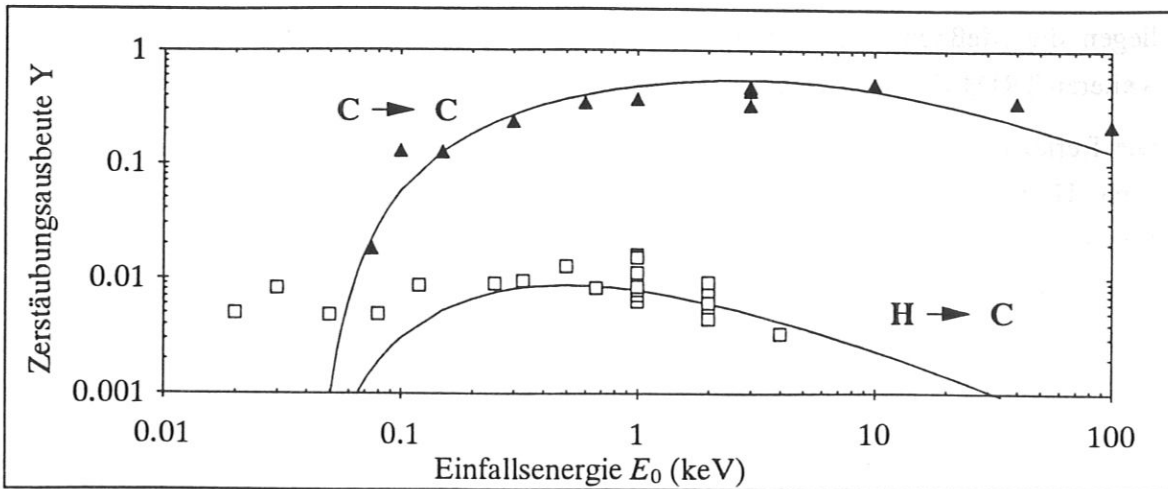
#### 4. Erosion

In der Fusionstechnik wird die großflächige (makroskopische) Materialabtragung, z.B. an Limitern und Divertoren, durch Plasmaeinwirkung als (Wand-)Erosion bezeichnet: durch chemische und physikalische Wechselwirkung von einfallenden energiereichen Atomen und Ionen können Oberflächenatome von den Wänden abgetragen werden.

##### 4.1. Physikalische Zerstäubung

Als physikalische Zerstäubung bezeichnet man den Vorgang, bei dem oberflächennahe Festkörperatome durch eine von dem einfallenden Teilchen ausgelöste Stoßkaskade aus der Oberfläche gestoßen werden. Ein Maß dafür ist die Zerstäubungsausbeute  $Y(E_0, E_S)$ , definiert als die Anzahl der zerstäubten Festkörperatome pro einfallendes Teilchen. Eine häufig verwendete Formel wird von Bohdansky [32] für Energien bis einige keV und senkrechtem Einfall ( $\alpha = 0^\circ$ ) in Abhängigkeit von der Primärenergie  $E_0$  und der Schwellenenergie  $E_S$  angegeben. Die Schwellenenergie  $E_S$ , ab der die Zerstäubung einsetzt, ist von dem Energieübertrag des Projektils auf das Gitteratom und von der Bindungsenergie des Festkörpers abhängig. Für den Beschuß von Kohlenstoff mit Wasserstoffionen wird  $E_S = 35 \text{ eV}$  angegeben [29].

In Bild 4 ist die Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute  $Y(E_0)$  von der Energie  $E_0$  der einfallenden Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffionen nach Bohdansky [32] aufgetragen. Die ebenfalls eingezeichneten experimentellen Werte wurden aus mehreren Experimenten mit zum Teil unterschiedlichen Graphitproben zusammengetragen [33]. Die Abweichung zu niedrigen Energien im Falle des Wasserstoffs wird auf eine erhöhte Ausbeute durch chemische Wechselwirkung der Projektile mit der Graphitoberfläche zurückgeführt



**Bild 4:** Die Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute  $Y$  von der Energie der einfallenden H- und C-Ionen. Die durchgezogenen Linien wurden nach Bohdansky [32] berechnet, die experimentellen Daten sind Originaldaten zu Bild 1 aus [33]. Die Streuung der Meßwerte wird auf unterschiedliche Oberflächenstrukturen zurückgeführt [33].

(s. chemische Zerstäubung). Die Streuung der Meßwerte wird zum Teil durch die Abhängigkeit der Zerstäubung von der Oberflächenstruktur verursacht: mit steigender Oberflächenrauigkeit nimmt die Ausbeute zu (bei senkrechtem Einfall bis Faktor 2.5 [34]).

Für Fusionsszenarien ist auch die Zunahme der Zerstäubung mit dem Teilcheneinfallswinkel  $\alpha$  [35] von Bedeutung: Chodura [36] gibt für den Ionenfluß in Tokamaks unter Berücksichtigung der Randschicht einen mittleren Einfallswinkel  $\alpha \sim 65^\circ$  an. Diese Winkelabhängigkeit nimmt mit zunehmender Porosität wieder ab [35]. Eine Temperaturabhängigkeit wird ohne Berücksichtigung der chemischen Zerstäubung (s. unten) bis weit über 1200 K nicht beobachtet [33].

#### 4.2. Chemische Zerstäubung

Bilden die einfallenden Teilchen flüchtige Molekülverbindungen mit den Kohlenstoffatomen, so spricht man von *chemischer Zerstäubung*. Dieser Prozeß führt bei Graphit zu einer verstärkten Erosion im mittleren Temperaturbereich, der bei niedrigen Primärenergien schon bei Raumtemperatur ( $E_0 \sim 100$  eV) beginnt [37] und bis etwa 1100 K ( $E_0 \sim 1$  keV) reichen kann [38]. Obwohl kein einheitliches Modell für diesen Vorgang existiert, welches alle Befunde einbinden kann, wird doch folgende Vorstellung favorisiert [39,40,33]:

Die Wasserstoffionen geben ihre Primärenergie  $E_0$  im Volumen ab und brechen mit einer Verteilung entsprechend ihrer Energiedepositionsfunktion Kohlenstoffbindungen auf. Der am Ende der Reichweite thermalisierte Wasserstoff kann entweder zu  $H_2$ -Molekülen



rekombinieren oder solche aufgebrochene Bindungen absättigen und  $C_xH_y$ -Radikale bilden. Diese diffundieren mit einer durch ihre Diffusionskonstante gegebenen Geschwindigkeit zur nächsten Oberfläche (z.B. auch Korngrenzen). Je nach Wasserstoffangebot an der oder auf dem Weg zur Oberfläche können sich höhere  $C_xH_y$ -Moleküle bilden (z.B.  $C_2H_2$  [41,42]).

In diesem Bild kann die oben erwähnte Temperaturabhängigkeit [40] erklärt werden: unter ca. 400 K ist für Energien oberhalb einiger 100 eV die chemische gegenüber der physikalischen Zerstäubung vernachlässigbar, da die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle im Volumen klein ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit zu, die Ausbeute wird von der chemischen Zerstäubung dominiert. Über ca. 1000 K diffundieren die rekombinierten Wasserstoffmoleküle schnell zur Oberfläche. Die Reaktionspartner für die  $C_xH_y$ -Molekülbildung fehlen und die Ausbeute geht zurück.

Die Abnahme der Ausbeute mit zunehmender Energie  $E_0$  [33] wird ebenfalls klar: die Wasserstoffionen dringen tiefer in das Volumen ein. Die dort gebildeten Kohlenwasserstoffmoleküle haben einen längeren Weg zur Oberfläche und bilden mit dem vorhandenen Wasserstoff mit größerer Wahrscheinlichkeit höhere  $C_xH_y$ -Ketten, deren Diffusionsgeschwindigkeit entsprechend geringer ist. Mit abnehmender Energie wird der Ausbeutepeak zwischen 400 K und 800 K immer breiter. Unter 80 eV wird die chemische Ausbeute als temperaturunabhängig betrachtet: die Molekülbildung findet so nahe an der Oberfläche statt, daß die Desorption der Moleküle von der Diffusionskonstante nur wenig beeinflußt wird [33].

Eine wichtige Rolle für die chemische Zerstäubung spielt die Ausrichtung des Kohlenstoffgitters: die Ausbeute der Graphitoberfläche parallel zur c-Achse (Prismalebene) des Gitters liegt bis zu einem Faktor 10 über derjenigen parallel zur a-Achse (Basalebene) [42]. Erklärt wird dies mit den ungesättigten Kohlenstoffbindungen an den Rändern der Ebenen, die eine höhere Reaktivität zeigen [43].

#### 4.3. Ionenstrahlinduzierte Sublimation

Die physikalische Zerstäubung wird als unabhängig von der Temperatur bis zum Schmelz- oder Sublimationspunkt des Materials betrachtet. Im Gegensatz dazu wird über ca. 1200 K bei Beschuß von Kohlenstoff mit Wasserstoff ein monotoner Anstieg der Ausbeute  $Y(E_0)$  mit der Temperatur beobachtet: die ionenstrahlinduzierte Sublimation (radiation enhanced sublimation - RES).

Die Tatsache, daß dieser Effekt unabhängig von der Art der einfallenden Teilchen ist [44] und Kohlenstoff vor allem einatomig sublimiert [45], schließt chemische Wechselwirkung aus. Gemessene Energieverteilungen der sublimierten Kohlenstoffatome [46], die etwa im Bereich der Oberflächentemperatur liegen, führten zu der Vorstellung, daß durch den Beschuß erzeugte Kohlenstoff-Zwischengitteratome zur Oberfläche diffundieren und dort wegen ihrer geringen Oberflächenbindungsenergie  $E_{B,OF} \sim 0.15$  eV thermisch desorbieren.

Unter 1200 K ist dies nur stark vermindert möglich, da die Zwischengitteratome (die schon ab ca. 500 K mobil werden) auf dem Weg zur Oberfläche mit den gleichzeitig erzeugten Leerstellen wieder rekombinieren können. Über 1200 K hingegen werden die Leerstellen selbst mobil und können sich an Grenzflächen (Oberflächen, Korngrenzen, Strahlenschäden) auflösen: die Rekombinationspartner für Zwischengitteratome fehlen, der Kohlenstofffluß zur Oberfläche und damit die Ausbeute steigen an.

#### 4.4. Selbstzerstäubung

Da in Fusionsmaschinen die von den Wänden zerstäubten Atome meist nur wenig in das Plasma eindringen, dort sofort ionisiert werden und an anderer Stelle zurück auf die Wand treffen, muß auch die Zerstäubung von Kohlenstoff durch Kohlenstoff (oder auch der restlichen Wandatome) berücksichtigt werden. Dabei konnte festgestellt werden, daß bei Oberflächentemperaturen von über 1900 K [47] (an exponierten Stellen wie Limiter oder Divertorplatten durchaus erreichbar) die Ausbeute schon bei Kohlenstoffenergien von  $E_0 \sim 100$  eV den Faktor 1 übersteigen kann [47].

#### 5. Implantation und Diffusion

Die nichtreflektierten Wasserstoffatome geben ihre Primärenergie an das Festkörpergitter ab und kommen entsprechend ihrer Reichweite (s. Kapitel II.1) zur Ruhe. Von dort können sie durch das Gitter diffundieren oder von Gitterdefekten eingefangen werden (Haftstellen). Gitterdefekte können schon bei der Herstellung des Festkörpers entstehen: durch Verunreinigungen oder ungleichmäßiges Kristallwachstum. Desweiteren werden durch den Implantationsstrahl selbst Gitterdefekte (Strahlenschäden) gebildet [18,48,49]. Die Bindung der Wasserstoffatome an diese Haftstellen wurde mit verschiedenen Methoden untersucht: Ramanstreuung [50,51,52], XPS und SIMS [53], TDS [54,55]. Die beobachteten Bindungsenergien zwischen 2 und 4 eV deuten auf kovalente C-H-Bindungen der Form C-H oder C<sub>2</sub>-H (Brückenbindung) [55] hin; beide führen in Sättigung zu einem H:C-Verhältnis von 0.5 [56]. In einer neueren TDS-(Thermische

Desorptionspektroskopie)-Untersuchung deuten Kuzminov et al. [57] den breiten Desorptionspeak mit Einfang von Wasserstoffatomen an Leerstellenkomplexen (L) der Form  $L_x-H_y$  und erhalten damit Bindungsenergien zwischen 3 und 4 eV.

Frühe Experimente zur Wasserstoffaufnahme in Graphit [58,59,60] führten zu der Annahme einer maximalen, temperaturabhängigen Wasserstoffkonzentration  $c_0(T)$  in Graphit.  $c_0$  nimmt mit steigender Temperatur ab (bei  $T = 295$  K:  $H/C \sim 0.5$ ) und ist unabhängig von der Primärenergie der Wasserstoffionen. Die Ergebnisse wurden in dem Modell der lokalen Sättigung (local saturation) zusammengefaßt [59,61]:

- bei niedrigen Fluenzen werden alle einfallenden Wasserstoffatome vollständig eingebaut.
- mit zunehmender Fluenz steigt das Inventar  $\sigma$  (die Anzahl der Wasserstoffatome/Probenfläche in  $H/cm^2$ ) an, bis - beginnend am Ende der Ionenreichweite bis zur Oberfläche - die lokale Sättigungskonzentration  $c_0(T)$  erreicht ist.
- Nach Erreichen der Sättigungsflächendichte  $\sigma_{sät}$  wird jeder weitere implantierte Wasserstoff sofort wieder reemittiert. Nach einer empirischen Formel von Staudenmaier et al. [59] beträgt  $\sigma_{sät}(E_0, T)$  bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Primärenergie  $E_0$  (in eV) und damit der Ionenreichweite (s. Kapitel 2.1):

$$\sigma_{sät}(RT, E_0) = 3.5 \times 10^{14} \cdot E_0^{0.9} \text{ H/cm}^2 \quad (2)$$

Isotopenaustausch-Experimente vertieften die Vorstellung der lokalen Sättigung und erweiterten es zum *local-mixing*-Modell [62,63,64]:

- Ein in der Tiefe  $d$  ( $\rightarrow$ Reichweite) thermalisiertes Wasserstoffatom wird mit derselben Wahrscheinlichkeit eingefangen wie ein bereits vorhandenes, das z.B. thermisch oder durch den Implantationsstrahl selbst freigesetzt wurde.
- Sind in dem lokalen Bereich um  $d$  alle Haftstellen belegt, so wird es an die Oberfläche freigesetzt, ohne auf dem Weg zur Oberfläche wieder eingefangen zu werden.
- Das lokale Verhältnis der Isotopenkonzentrationen am Ort  $d$  bestimmt die Ausgasrate der beteiligten Spezies.

Der genaue Mechanismus, nach dem die in der Tiefe freigesetzten (mobilen) Wasserstoffatome zur Oberfläche wandern, war jedoch noch ungeklärt. In dem *local mixing*-Modell wurde dieser Vorgang als so schnell angenommen, daß der Anteil des mobilen Wasserstoffs vernachlässigt werden konnte. Die von Metallen bekannte atomare Diffusion zur Oberfläche war mit dieser Vorstellung schwer vereinbar: Nach einer Anfangsfluenz wird zuerst am Ende der Reichweite, in der Tiefe  $d$ , die Sättigungskonzentration  $c_0$  erreicht (s.o.). In dem Bereich von der Oberfläche bis zur Tiefe  $d$  sollte es genügend durch den

Implantationsstrahl erzeugte Haftstellen geben, an denen die Atome wieder eingefangen werden können [65]. Dadurch sollte die atomare Diffusion soweit verzögert werden, daß der Anteil des mobilen Wasserstoffs in das Modell miteinbezogen werden müßte.

Thermodesorptionsspektren von Kohlenstoffproben, in deren Oberfläche zwei übereinanderliegende Isotopenschichten implantiert wurden, wiesen eine geringere Durchmischung der Isotope in den ausgasenden Molekülen auf, als für atomare Diffusion zu erwarten war [65]. Nach dem daraus abgeleiteten Modell der lokalen Molekülbildung (*local molecule recombination*) [6,17] rekombinieren freie Wasserstoffatome in der Nähe des Ortes ( $\rightarrow$  lokal), an dem sie zur Ruhe gekommen sind, zu Wasserstoffmolekülen. Diese werden von den noch ungesättigten Haftstellen wegen der großen Dissoziationsenergie von  $H_2$  ( $\sim 4.5$  eV [66]) nicht eingefangen und diffundieren deshalb ohne Verzögerung schnell an die Oberfläche, von der sie anschließend desorbieren. Dabei wird angenommen, daß sich die totale Wasserstoffkonzentration  $c(x)$  aus einem gelösten Anteil  $c_{\text{frei}}$  und einem an Haftstellen gebundenen Anteil  $c_{\text{haft}}$  zusammensetzt [6]:

$$c(x) = c_{\text{frei}}(x) + c_{\text{haft}}(x) \quad (3)$$

$c_{\text{frei}}$  und  $c_{\text{haft}}$  werden durch gekoppelten Ratengleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial c_{\text{haft}}}{\partial t} = k_{\text{haft}} \cdot c_{\text{frei}} \cdot (c_{\text{HS}} - c_{\text{haft}}) - k_{\text{th}} \cdot c_{\text{haft}} - S_d(x) \cdot c_{\text{haft}} \quad (3a)$$

$$\frac{\partial c_{\text{frei}}}{\partial t} = -k_{\text{haft}} \cdot c_{\text{frei}} \cdot (c_{\text{HS}} - c_{\text{haft}}) + k_{\text{th}} \cdot c_{\text{haft}} + S_d(x) \cdot c_{\text{haft}} - k_{\text{rek}} \cdot c_{\text{frei}}^2 + S_R(x) \quad (3b)$$

In die Gleichung gehen ein (mit ihren zugehörigen Ratenkoeffizienten  $k_i$ ):

- die Tiefenverteilung  $S_R(x)$  der einfallenden Ionen
- der Wasserstoffefang ( $k_{\text{haft}}$ ) an freien Haftstellen der Konzentration  $c_{\text{HS}}$
- die Freisetzung durch thermische Aktivierung ( $k_{\text{th}}$ )
- die ionenstrahlinduzierte Freisetzung, deren Verlauf der Energiedepositionsfunktion  $S_d(x)$  ähnelt,
- die molekulare Rekombinationsrate im Volumen ( $k_{\text{rek}}$ )

Die Haftstellenkonzentration  $c_{\text{HS}}(x)$  kann durch die Tiefenverteilungsfunktion der Strahlenschäden  $S_{\text{St}}(x)$  und durch ein Volumen spontanen Haftstellenabbau  $V$  beschrieben werden [6]:

$$\frac{\partial c_{\text{HS}}}{\partial t} = S_{\text{St}}(x) \cdot (1 - V \cdot c_{\text{HS}})^2 \quad (4)$$

In diesem Modell wird angenommen, daß der Wasserstoffefang und die Rekombination der Wasserstoffatome im Volumen wesentlich schneller ablaufen als eine mögliche Diffusion der freigesetzten Atome. Der Anteil der (schnell!) an die Oberfläche diffundierenden rekombinierten *Wasserstoffmoleküle* wird analog zum *local mixing*-Modell vernachlässigt [6]. Wilson et al. [67] fassen die experimentellen Ergebnisse zusammen: die Sättigungskonzentration  $c_0$  beträgt  $0.4 \pm 0.06$ , die Bindungsenergie an Haftstellen wird mit 4.3 eV angegeben und gleicht damit der Bindungsenergie von Wasserstoff in C-H-Molekülen.

In den vorgestellten Modellen wurde der Fluß der Wasserstoffmoleküle zur Oberfläche nicht einbezogen, eine Wasserstoffdiffusion (atomar oder molekular) mit endlicher Zeit nicht berücksichtigt. Bezeichnet  $c(t)$  die Wasserstoffkonzentration im Festkörper, so kann die Diffusion bei Existenz einer Teilchenquelle  $G$  (z.B. einfallender Wasserstofffluß) und einer Senke  $H$  (z.B. die Oberfläche) durch eine Ratengleichung beschrieben werden [67]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + G - H \quad (5)$$

Für den Diffusionskoeffizienten  $D$  gilt mit der Aktivierungsenergie  $E_D$  und der Materialkonstanten  $D_0$ :

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (6)$$

Als einen besten Wert gibt Causey [68] eine Diffusionskonstante  $D_0 = 0.93$  und eine Aktivierungsenergie  $E_D = 2.8$  eV für die intragranular Diffusion an. In einer zusammenfassenden Studie untersuchten Ashida und Watanabe [69] einige Experimentanordnungen verschiedener Autoren. Die gemessenen Diffusionskonstanten wiesen Abweichungen bis zu 14 Größenordnungen auf. Ashida und Watanabe konnten die unterschiedlichen Ergebnisse in drei Diffusionskanäle einteilen: Diffusion entlang den Gitterebenen (a-Achse, Bild 1) mit einer Aktivierungsenergie  $E_a \sim 1.1$  eV, Diffusion entlang innerer Grenzflächen (Poren) mit  $E_b \sim 2.6$  eV und der intragranularen Diffusion senkrecht zu den Gitterebenen (c-Achse)  $E_c \sim 4$  eV. Diese hohen Aktivierungsenergien schließen signifikante Diffusionseffekte in Graphit unter  $\sim 600$  K aus. Für die jeweilige Graphitsorte ist die Diffusion entlang einer ausgezeichneten Richtung dann durch eine effektive Diffusionskonstante gegeben, die sich aus der Überlagerung der einzelnen Diffusionskanäle zusammensetzt.

### III. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Eisen und SS304

In den durchgeführten Experimenten spielt das Wandmaterial eine große Rolle: Edelstahl des Typs SS304 nach DIN X5CrNi189. SS304 ist eine austenitische Eisen-Nickel (8-12 Gewichtsprozent)-Chrom (18-20 %)-Legierung mit einem geringen Kohlenstoffanteil von 0.08 %. Metalle der 300er-Serie werden oft in Fusionsmaschinen wegen ihrer Hochtemperaturbeständigkeit und geringen Oxidbildung eingesetzt [70]. Auf Metalloberflächen adsorbiert Wasserstoff dissoziativ und wird endotherm im Metallgitter (interstitiell) gelöst. In SS304 wird Wasserstoff bereits über ca. 150 K mobil [71,72]: die Aktivierungsenergie für Diffusion beträgt  $E_D \sim 0.54$  eV, die Diffusionskonstante wird mit  $2 \times 10^{-3}$  angegeben [67]. Beträchtliche Schwankungen in experimentellen Werten für diese Faktoren [67] werden auf unterschiedliche Oberflächenstrukturen bzw. -behandlungen zurückgeführt.

Die Freisetzung von Wasserstoff aus Metallen wird in drei Prozesse unterteilt. Im Gegensatz zu Graphit können die Wasserstoffatome aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren. Dort rekombinieren sie zu Wasserstoffmolekülen und können anschließend thermisch desorbieren. Von diesen drei Prozessen wird die Freisetzung (Ausgasen) bis ca. 400 K durch die Aktivierungsenergie  $E_D$  für die Diffusion bestimmt, über 400 K überwiegt der Einfluß des Oberflächenrekombinationsfaktor  $K_r$  [67,73]. In einer neueren Studie untersuchten Richards et al. [74] speziell die Wirkung von Oxidschichten auf den Rekombinationsfaktor und die Diffusion von Wasserstoff in Eisenoxiden. Ihren Ergebnissen nach wird der Rekombinationsfaktor nicht beeinflusst: die Wasserstoffatome rekombinieren an den internen Reineisenflächen und diffundieren analog zum Modell der lokalen Molekülbildung (Kapitel II.4) molekular durch die Oxidschicht hindurch an die Oberfläche, von der sie anschließend desorbieren können. Die Oxidschicht bildet dabei eine Potentialbarriere für die Diffusion der Wasserstoffmoleküle. Daß Oxidschichten die Diffusion von Wasserstoff in Metallen behindern können, geht schon seit längerem in Überlegungen für eine mögliche Tritiumsperrung in Fusionsmaschinen ein: eine Metall-Metalloxid-Sandwichkonstruktion sollte die Tritiumdiffusion durch das Blanket verhindern [75].

Ionenstrahlexperimente machen auch hier den Einfluß von Strahlenschäden auf die Wasserstoffrückhaltung deutlich. Tiefenprofile nach Ionenbeschuß bei Raumtemperatur zeigen einen Peak im Verlauf der Wasserstoffkonzentration (2 - 4 %) an der Stelle der mittleren projizierten Ionenreichweite. Wasserstoff wird an den durch Strahlenschäden entstandenen Gitterfehlstellen mit einer höheren Bindungsenergie von etwa 1 eV gebunden

[71,72,76]. Über die Ionenreichweite hinaus wird im Gegensatz zu Implantationsmessungen in Graphit eine geringe Wasserstoffkonzentration von unter 0.5 % gefunden: da Wasserstoff bei Raumtemperatur mobil ist, diffundiert ein Teil in die Tiefe [71,72]. Das Wasserstoffinventar nimmt nach Abschalten des Implantationsstrahls rasch ab (Ausgasen): nach einer Stunde beträgt das Peakinventar 14 %, nach 17 Stunden nur noch 4 % des Anfangsinventars. Auch das Inventar jenseits der Ionenreichweite geht rasch aus und erreicht nach 17 Stunden eine Wasserstoffkonzentration unter 1 % [72]. Ausführlichere Betrachtungen der Wasserstoffaufnahme in Metallen bieten Zusammenfassungen von z.B. Möller [18,77], Picraux [78], Wilson [67,79].

In den Experimenten, die in Kapitel VII.1 beschrieben werden, wurden durch die RF-Entladung von den Plasmakammerwänden heraus Edelstahl-Legierungsatome zerstäubt und auf den Graphitproben redeponiert (s. nächstes Kapitel). Entsprechend der SS304-Zusammensetzung bilden die Eisenatome den größten Anteil der Ablagerungen. Die ersten zwei Absätze gelten gleichermaßen für reines Eisen: dissoziative Adsorption [80],  $E_D \sim 0.5$  eV und ebenfalls eine geringe Löslichkeit von 1 % [81]. In Thermodesorptionsmessungen [82] nach Deuteriumbeschuss wurden zwei Haftstellensorten gefunden. An Leerstellen wird Wasserstoff mit einer Bindungsenergie von 0.48 eV eingefangen. Die Natur der anderen Haftstelle (Bindungsenergie 0.81 eV) konnte nicht eindeutig geklärt werden: es wird eine Anreicherung von Wasserstoff im Stahl in Leerstellenhäufungen oder an Versetzungsfehlern angenommen.

Zu dem implantierten Wasserstoff kommt im Falle von Eisen (und SS304) der an der Oberfläche adsorbierte Wasserstoff. Boszo et al. [83] fanden auf reinen Eisenoberflächen eine maximale Wasserstoffmenge von  $1.7 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> (maximaler Bedeckungsgrad 1:1). In ihren Thermodesorptionspektren konnten sie bis zu drei verschiedene Adsorptionsenthalpien  $E_{Ads}$  bestimmen. Die zwei für das Experiment wichtigen Desorptionspeaks traten in dem Temperaturbereich 300 - 350 K ( $E_{Ads} \sim 0.8$  eV) und 400 - 470 K ( $E_{Ads} \sim 1.1$  eV, auch [80]) auf. Große Unterschiede zwischen verschiedenen Oberflächenorientierungen des Eisens (Fe[100] - Fe[111]) wurden nicht festgestellt. Dies stimmt gut mit Untersuchungen von Wedler et al. [84] an polykristallinen dünnen Eisenschichten überein: sie erhalten eine Adsorptionsenthalpie von  $\sim 1$  eV. Höhere Enthalpien (bis zu 1.2 eV) führen sie auf Oberflächenverunreinigungen durch Kohlenmonoxid oder andere Oxide zurück.

## IV. Die Wechselwirkung von Wasserstoffplasmen mit Graphit und C:H-Schichten

Die einzelnen physikalischen Mechanismen aus Kapitel II gelten auch für die Wechselwirkung eines Plasmas mit Festkörperoberflächen. Jedoch müssen die unterschiedlichen Bedingungen berücksichtigt werden, wie sie in Kapitel I aufgeführt wurden. Deshalb wurde versucht, mit Plasmaexperimenten in Labormaßstäben (Kapitel IV.1) diese Plasma-verhältnisse nachzustellen und Auswirkungen auf die Mechanismen von Kapitel II. zu überprüfen. Ein anderer Ansatz bestand darin, mit verschiedenen Diagnostiken direkt in den Fusionsmaschinen (Kapitel IV.2) die Plasma-Wand-Wechselwirkung zu untersuchen. Die Eigenart des Kohlenstoffs und der durch Wandkonditionierung erzeugten C:H-Schichten in diesen Maschinen, große Mengen an Wasserstoff transient aufzunehmen und wieder abzugeben, konnte bisher nicht ausreichend geklärt werden (Kapitel IV.3).

### 1. Untersuchungen der Wechselwirkungsmechanismen mit Plasmen

Zwischen einem Plasmavolumen und seiner Umgebung (Wände, Elektroden) baut sich durch die höhere Elektronenmobilität eine *Raumladungsschicht* (engl. *sheath*) auf, in der der Übergang zwischen dem höher gelegenen Plasmapotential auf das Umgebungspotential vollzogen wird (s. Kapitel II.4). Gasionen, die aus dem Plasmavolumen in die Raumladungsschicht eindringen, werden über die Potentialdifferenz beschleunigt. Je nach Art der Plasmaerzeugung (Gleichspannung, Hochfrequenz, etc.) und Experimentparametern (Gasdruck, Biasspannung) weisen sie einen mehr oder weniger breite Energieverteilung auf. Durch Umladungsstöße können auch Neutralteilchen mit hohen Energien auf die Wände treffen. Die Teilchenflüsse können die von monoenergetischen Ionenstrahl-experimenten um mehrere Größenordnungen übersteigen.

Je nach dem, ob eine Abtragung der Oberfläche (Plasmaätzen bzw. Erosion) oder der Aufbau einer bestimmten Schicht (Plasmadeposition) gefordert ist, werden in der Plasmatechnologie die Art der Plasmaerzeugung, die Gaszusammensetzung und die Ionenenergie gewählt. Mit einem Plasmasimulator konnten Hirooka et al. [85] zeigen, daß durch die Elektronendichte (und damit die Ionisierungswahrscheinlichkeit) vor einer Probe zwischen Schichtaufbau (Deposition) und Schichtabbau (Erosion) variiert werden kann. Diese unterschiedlichen Wechselwirkungsbereiche führten auch zu unterschiedlichen Auswirkungen auf die in Kapitel II beschriebenen Phänomene.

Wird das reine Erosionsregime gewählt, so konnte die erwartete Abnahme [33] der chemischen Zerstäubung zu hohen Flüssen hin (durch Unterdrückung der Methan-



Produktionsrate) nicht bestätigt werden: Goebel et al. [86] konnten hier nur eine Reduzierung der Ausbeute um maximal einen Faktor zwei (für POCO-Graphit) feststellen, den sie wegen experimenteller Unsicherheiten aber als nicht signifikant werteten. Bestätigt wurde jedoch die Unabhängigkeit der Ausbeute bei Raumtemperatur von der Energie (für  $E_0 \leq 200$  eV). Ebenso wird die Erosion im Bereich von 550 - 1100 K von der chemischen Zerstäubung dominiert. Die Methan-Produktionsrate spiegelt die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute wider mit einem breitem Maximum zwischen 800 K und 1000 K, welches ca. einen Faktor 3 über der bei Raumtemperatur liegt.

Zwischen verschiedenen Graphitsorten (verschiedene Kristallisations- und Porositätsgrade) konnte kein signifikanter Unterschied in der Erosion beobachtet werden: die Energie, die von den hohen Flüssen ( $1.5 \times 10^{18}$  Wasserstoffatome/( $\text{cm}^2\text{s}$ )) im Plasmasimulator auf die Oberfläche übertragen worden ist, führte in allen Fällen zu einer raschen Amorphisierung (lediglich faserverstärkter Kohlenstoff erbrachte bessere Werte) und damit zu einander ähnlichen Zerstäubungsausbeuten.

Werden hingegen die Plasmaparameter so eingestellt (hohe Elektronendichte, bei gleichem Fluß), daß es zu vermehrter Redeposition kommt, geht die Ausbeute um eine Größenordnung zurück. Die Oberfläche nimmt ein samtartiges Aussehen an, Kohlenstoff wird als Ruß wieder abgeschieden.

Untersuchungen der Wasserstoffaufnahme von verschiedenen Graphiten aus Wasserstoffplasmen ergaben eine Diffusion von Wasserstoff in Graphit bei Raumtemperatur. In einem RF-Plasmaexperiment konnten Causey und Wilson [87] zeigen, daß das mit der Kernreaktionsmethode ( $^3\text{He}(\text{D},\alpha)\text{p}$ , Analysetiefe ca.  $1 \mu\text{m}$ ) gemessene oberflächennahe Deuteriuminventar mit den errechneten Werten des *local mixing*-Modell (Kapitel II.4) übereinstimmt. Bestimmten sie jedoch den Gesamtgehalt in der Probe, in dem sie die Probe chemisch zersetzten und die Aktivität des dem Deuteriumstrahl beigemengten Tritiummarkers zählten, so erhielten sie ein bis um den Faktor 4 höheres Wasserstoffinventar. In dem gleichen Experiment schloßen sie eine signifikante Adsorption durch das Neutralgas in den unbeschossenen Proben Papyex [87] und POCO-AXF-5Q [88] aus. Ihrer Vorstellung nach werden die Wasserstoffionen gemäß dem *local mixing*-Modell (Kapitel II.5) bis zu ihrer Reichweite und Sättigung in die Probe implantiert. Von dort können freigesetzte Wasserstoffatome entlang den inneren Grenzflächen (Mikrokanäle) in die Tiefe diffundieren. Diese Aussage wurde von Langley [89] (ebenfalls ein RF-Plasma) für POCO-AXF-5Q qualitativ bestätigt. In beiden Experiment konnte jedoch nicht zwischen einer ionenstrahlinduzierten oder thermischen Freisetzung des Wasserstoffs

unterschieden werden. Ein Ausgasen nach Abschalten der Plasmen (*dynamisches Inventar*) wurde nicht beobachtet.

## 2. Untersuchungen an C:H-Schichten

C:H-Schichten werden gebildet, wenn Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen auf einem Trägermaterial genügend Energie zur Bildung von C-H-Bindungen zugeführt wird. Dabei macht es prinzipiell keinen Unterschied, ob Kohlenstoff als Trägermaterial mit thermischem Wasserstoff und energetischen Edelgasen beschossen wird oder z.B. ein Siliziumsubstrat einem Methanplasma ausgesetzt wird. Eine Zusammenfassung über Herstellung und Eigenschaften solcher dünnen Kohlenstofffilme bietet [90]. Die Schichtabscheidung aus einem Plasma ermöglicht eine einfache Beschichtung größerer und unregelmäßig geformter Substratflächen. Die Eigenschaften solcher C:H-Schichten werden dabei von der Primärenergie der einfallenden Gasionen, ihrer Zusammensetzung und der Substrattemperatur bestimmt. Die Energie wird wiederum von dem Potentialgefälle in der Raumladungsschicht bestimmt (s.o.).

Der Wasserstoffgehalt dieser C:H-Schichten wird durch Schichtaufbauprozesse während der Plasmaabscheidung bestimmt. Je nach Depositionsart und Ionenenergie variiert die Wasserstoffkonzentration in für RF-Plasmaabscheidung typischen C:H-Schichten zwischen 13 bis 33 at.% ( $=H/(H+C)$ ). Die Klassifizierung der C:H-Schichten ist in der Literatur nicht immer ganz eindeutig. Eine erste Bezeichnung geht auf Weissmantel et al. [91,92] zurück. In Anlehnung an den Herstellungsprozeß der C:H-Schichten durch energiereiche Ionen führten sie den Begriff 'i-carbon' ein. Angus et al. [93] dagegen schlugen eine Einordnung nach der atomaren Zusammensetzung und der molaren Atomdichte vor. Allgemein hat sich jedoch der Begriff 'a-C:H-Schicht' durchgesetzt: amorphe Kohlenwasserstoffschichten. Näheren Aufschluß über die Eigenschaften gibt dann der Härtegrad oder der Wasserstoffgehalt (s.u.).

In den Plasmaexperimenten zur Abscheidung von a-C:H-Schichten besteht das Prozeßgas meist aus Methan oder höheren Kohlenwasserstoffen: in massenspektrometrischen Untersuchungen der Ionenflüsse liegt der Anteil der Wasserstoffisotopionen unter 5 % (10 - 100 Pa: [94]). Bei niedrigen Ionenenergien und höheren Kohlenwasserstoffen wird die Probenoberfläche mit wasserstoffreichen Radikalen bedeckt: es entstehen weiche, wasserstoffreiche Schichten (z.B.  $H/C = 4:3 \approx 60\%$  [95]). Mit zunehmender Energie der Gasionen (oder auch gleichzeitigem Ionenbeschuß mit z.B. Argon) wird der miteingebaute Wasserstoff entfernt und das Verhältnis der  $sp^3$  zu  $sp^2$ -Bindungen erhöht. Der Beschuß mit Wasserstoffionen selbst führt durch ionenstrahlinduzierte Freisetzung ebenfalls

zu einer Verringerung des Wasserstoffgehalts [96]. Das wird mit der niedrigeren Bindungsenergie der C-H-Bindung (3.5 eV) gegenüber der C-C-Bindung (6.2 eV) erklärt: hochenergetische Ionen schlagen vorwiegend Wasserstoffatome aus den Schichten. Zurück bleiben Mikrokristalle mit einem niedrigen Wasserstoffanteil und hohem  $sp^3$ -Anteil. Diese diamantähnlichen Kristalle werden durch die lokale Erwärmung (einige  $nm^2$ ) auf ca. 1000 K und Druckwellen (einige GPa) gebildet [97,98,99].

Zu hohe Ionenenergien können dagegen wieder zu einer Abnahme der Härte führen, da die Schicht teilweise amorphisiert wird [99,100]. Ebenso nimmt die Härte mit ansteigendem Methananteil im Prozeßgas und zu höheren Gasdrücken ab [96]. In einem vergleichenden Experiment von Mori und Namba (Methanplasma, 10 Pa [97]) waren die untersuchten a-C:H-Schichten immer weicher als graphitischer Kohlenstoff. Mit einem Methanplasma und 200 Volt Substratbiasspannung erhielten sie a-C:H-Schichten mit einem Wasserstoffanteil von wenigen Prozenten, über 200 Volt wird dieser Anteil verschwindend klein. Eine Reduzierung des Wasserstoffgehalts kann auch durch Erwärmung der Schichten erreicht werden.

Da mit a-C:H-Schichten scharf abgegrenzte Grenzflächen zu anderen Materialien erzeugt werden können, sind sie gut geeignet, um die Wechselwirkungsmechanismen aus Kapitel II zu untersuchen. In einer RF-Plasmaabscheidungskammer untersuchten Wild und Koidl [101] übereinanderliegende C:H- und C:D-Schichten. In Thermodesorptionsspektren fanden sie eine nur sehr geringe H-D-Durchmischung der ausgasenden Moleküle. Sie folgern daraus analog zum Modell der lokalen Molekülbildung (Kapitel II.4), daß die Freisetzung von Wasserstoff aus den Proben durch Rekombination zu Molekülen in der Nähe des Bindungsplatzes und anschließender molekularer Diffusion zur Oberfläche bestimmt wird. Mit zunehmender Primärenergie der Plasmaionen und damit zunehmender Dichte der C:H-Schichten wurde zudem die Diffusion der ebenfalls gebildeten Kohlenwasserstoffe unterdrückt: die Diffusionskanäle wurden für die größeren Methanmoleküle enger. Eine Bestätigung erbrachte ein Experiment von Pillath et al. [102]: innerhalb der Fehlergrenzen ihres Aufbaus konnten sie keinen Unterschied in der Permeationsgeschwindigkeit von molekularem, thermischen Wasserstoff ( $1 - 10^4$  Pa) durch eine a-C:H-beschichtete und eine reine Eisenmembran finden.

Daß es Unterschiede zwischen wasserstoffimplantierten Kohlenstoffschichten und plasmadeponierten C:H-Schichten gibt, konnten Boutard et al. [103] mit einer RF-Plasmaabgeschiedenen C:D-Schicht zeigen. Im Gegensatz zum *local mixing*-Modell (Kapitel II.4) wurde unter Ionenstrahlbeschuß mit 11 keV Wasserstoff das Deuterium in einer C:D-Schichten nicht ausgetauscht, sondern zuerst durch die Einwirkung des Ionen-

strahls desorbiert. Erst nach höheren Fluenzen wurde Wasserstoff eingebaut und das Inventar stieg gemäß dem *local mixing*-Modell wieder an. Ebenso ist der Wirkungsquerschnitt der strahleninduzierten Freisetzung von Wasserstoff aus C:H-Schichten [95,104] größer als bei ionenstrahlimplantierten Schichten: Boutard und Möller [104] vermuten unterschiedliche Bindungseigenschaften des Wasserstoffs in den verschiedenen Schichttypen.

### 3. C:H-Schichten in Fusionsmaschinen

In Kapitel I wurden die Vorteile von Graphit als Wandmaterial beschrieben. In den Fusionsmaschinen können jedoch nicht alle Innenelemente durch Graphitbauteile ersetzt werden. Überlegungen aus Erfahrungen mit Laborexperimenten [43,105] führten zur Methode der 'Karbonisierung': in dem Torusgefäß wird eine RF-Glimmentladung mit einem Wasserstoff-Methan-Gemisch (ca. 9:1) gezündet. An den Wänden lagert sich je nach Entladungsdauer eine mehrere nm dicke, amorphe Kohlenwasserstoffschicht ab, deren Wasserstoffkonzentration (H:C ~ 0.4 bei Raumtemperatur) durch Erwärmung der Wände reduziert werden kann. Nach einer derartigen Wandkonditionierung konnte eine Reduzierung der metallischen Verunreinigungskonzentration im Kernplasma um den Faktor 10 - 100 beobachtet werden [5]. Allerdings pumpt gerade diese C:H-Schicht (je nach Wandkonditionierung und Vorgeschichte) während des Plasmabetriebs große Mengen Wasserstoff und verstärkt damit den Wasserstoffkreislauf. Ein weiterer Nachteil ist der langsame Isotopenaustausch (zur eventuellen Tritiumrückgewinnung) in diesen Schichten: nach einer RF-Glimmentladung zur Wandreinigung dauert es einige hundert Schüsse, bis der Wasserstoff in der Wand durch Deuterium ersetzt ist [7,106].

Die in Fusionsmaschinen erzeugten sogenannten kodeponierten C:H-Schichten gleichen nicht exakt den in Laborplasmen abgeschiedenen C:H-Schichten, da bei den hohen Flüssen meist auch das Substratmaterial amorphisiert wird [7,85]. Es handelt sich also nicht um ein Schichtwachstum mit definierten Parametern und Trägermaterial. Solche C:H-Schichten aus Fusionsplasmen wurden von Minagawa et al. [96] mit Schichten aus einer RF-CVD-Apparatur (*Chemical Vapour Deposition*) verglichen. In RF-Plasmen konnten sie durch verschiedene Parametereinstellungen zwischen amorphen und graphitischen Schichten unterscheiden. Beim Wechsel von amorph zu graphitisch nimmt die Wasserstoffkonzentration von ~ 40% auf ~ 10% ab. Je nach Entladungsart wiesen die Wandbeschichtungen aus den Fusionsmaschinen verschiedene Anteile von amorphen und graphitischen Kohlenstoff auf und dementsprechend unterschiedlich waren die Schichteigenschaften.

## V. Das dynamische Wasserstoffinventar

Viele Prozesse, die den Wasserstoffkreislauf in Fusionsmaschinen beeinflussen, sind qualitativ und quantitativ gut verstanden (Kapitel II). Der Verbleib des Wasserstoffs in den Graphitwänden und die Vorgänge, die zum Wandpumpen in Fusionsmaschinen führen, sind jedoch noch nicht eindeutig geklärt (Kapitel V.1). In Laborexperimenten konnte das dynamische Wasserstoffinventar bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden (Kapitel V.2).

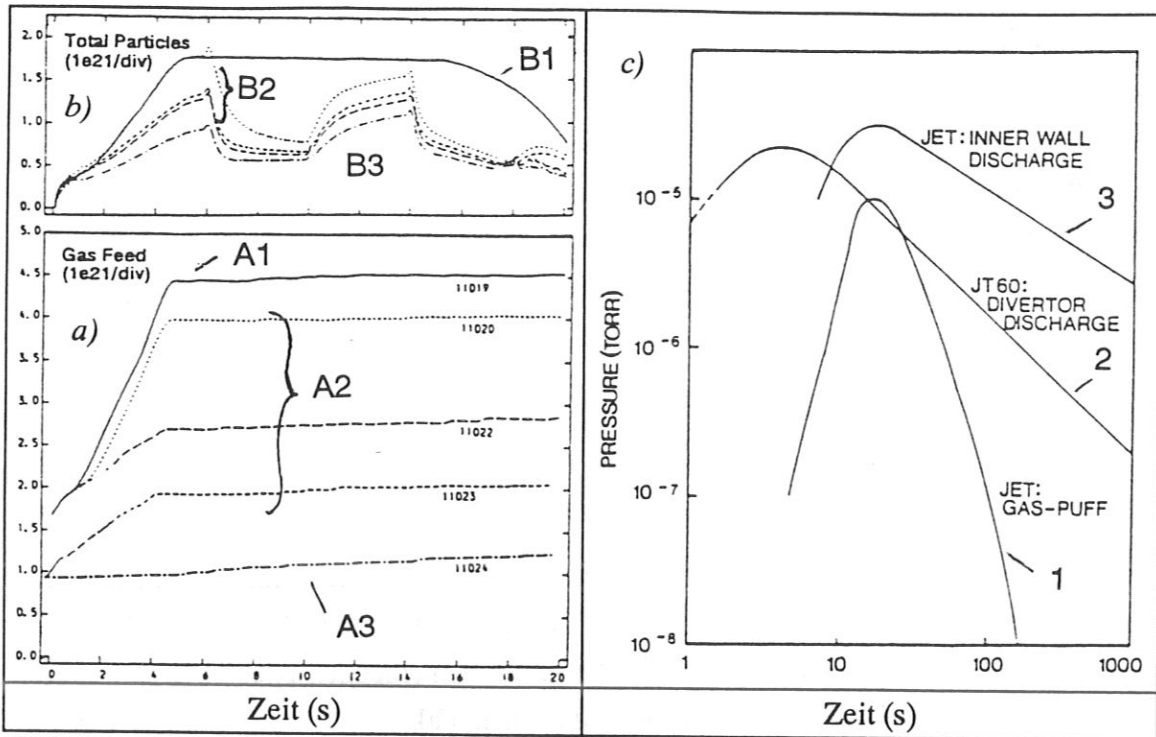
### 1. Das dynamische Wasserstoffinventar in Fusionsmaschinen mit Graphitwänden

In einigen Fusionsmaschinen mit Graphitwänden wurden Sonden eingebracht, die verschiedenen Szenarien wie Wasserstoff- (zur Wandreinigung) und Methan-(zur Karbonisierung)-Entladungen ausgesetzt waren. In diesen Proben (Inconel, Nickel, Graphit, etc.) wurden Wasserstoffmengen gefunden, die um einen Faktor 100 (extrapoliert auf die gesamte Wandfläche) über der im Plasmavolumen vorhandenen Menge liegen [106]. Einige Anzeichen lassen darauf schließen, daß dieser Wasserstoff in kodeponierten C:H-Schichten auf den Graphitoberflächen konzentriert ist.

So stimmen Tiefenprofile des Wasserstoffgehalts mit den Schichtdicken der durch das Plasma auf andere Trägermaterialien (z.B. Inconel) abgeschiedenen Kohlenstoffschichten überein [107]. Ebenso entspricht das Wasserstoff-Kohlenstoff Verhältnis dem von amorphen C:H-Schichten, die in Laborplasmen aufgebaut werden:  $H:C \sim 0.3 - 0.4$  eV [106]. Um solche dicke Schichten ( $\sim$  mm) durch Implantation zu erzeugen, müßten die Wasserstoffionen Energien im höheren keV-Bereich aufweisen [3], im Gegensatz zu den typischen Energien  $E_0 \sim 100$  eV der Wasserstoffionen auf die Wand.

Die gefundenen C:H-Schichtdicken können jedoch auch durch Diffusion in die Tiefe (entlang Strahlenschäden oder Mikroporen) entstanden sein [3]. In einigen Wandproben von JET, die aufeinanderfolgenden Wasserstoff- bzw. Deuteriumentladungen ausgesetzt waren, wurde der Isotopenanteil in der Oberfläche verfolgt. Der langsame Austausch des Wasserstoffs durch Deuterium wurde hier mit einer Diffusion im Volumen (Wandtemperatur ca. 520 K) erklärt [106].

In Fusionsmaschinen wird das dynamische Inventar direkt sichtbar. In Bild 5a) und b) wird eine Serie von JET-Entladungen gezeigt, die am äußeren Limiter gestartet wurden. Bild 5a) gibt den zeitlichen Verlauf der Gasdruckmessung und b) die entsprechende Plasmadichte wieder. 0.5 s vorher wurde jeweils die gleiche Vorfüllung an Wasserstoffgas



**Bild 5:** Beispiele für das 'prompte' dynamische Wasserstoffinventar während einer Entladung (a) und b)) und das langsamere Ausgasen c) nach Abschalten der Entladung (beide in [3]).

eingelassen. Nach Zündung der Entladung steigt die Plasmadichte (Kurve B1) entsprechend der zugeführten Gasmenge (A1) an. Bleibt das Plasma am Limiter positioniert, so wird annähernd ein Gleichgewicht zwischen Limiterpumpen und -ausgasen erreicht. Der Anstieg der Plasmadichte nach der Zündung ist zum Teil auch ein Folge des Wandpumpens in der Plasmazündphase, in der 70 - 80 % der Vorfüllung sofort von den Wänden absorbiert wird. Wird z.B. im Spezialfall (B3) außer der Vorfüllung (A3) keine weitere Gasmenge eingelassen, so steigt die Plasmadichte trotzdem durch die ausgasende Vorfüllung an.

Wird dagegen der Plasmaschlauch an die Innenwand ( $t = 6$  und  $14$  s) gelenkt (A2, B2), so regelt sich das Gleichgewicht auf einen niedrigeren Wert. Die größere Wandfläche kann mehr Wasserstoff aufnehmen und die Plasmadichte verringert sich. Wird das Plasma wieder am äußeren Limiter positioniert, so steigt die Dichte durch das Ausgasen der Innenwand wieder an. Die Zeitkonstante dieses 'prompten' dynamischen Inventars liegt unter einer Sekunde [3,8]. Es wurde bei allen einstellbaren Wandtemperaturen zwischen  $\sim 400$  und  $700$  K (mit Wandheizung) beobachtet [8]. Umgerechnet auf die gesamte Wandfläche beträgt diese Übersättigung ca. 10 % einer normalen C:H-Schicht:  $H:C_{(dyn)} \sim 0.04$  [3].

Eine wesentlich langsamere Ausgasen wird jeweils nach Abschalten der Entladungen beobachtet. Bild 5c) vergleicht die Zeitverläufe von Gasdruckmessungen in JET und

JT-60 (beide in [3]). Die verschiedenen Kurven wurden so in das Diagramm eingetragen, daß die Zeitkonstanten miteinander verglichen werden können. Kurve 1) gibt den Druckverlauf in dem evakuierten JET-Torusgefäß (ohne Plasma) wieder, wenn eine kleine Gasmenge (*gaspuff*) eingeblasen wird: der Druck steigt auf einen Maximalwert an, bis der Druckabfall durch die Zeitkonstante des Vakuumpumpsystems bestimmt wird. Kurve 2) und 3) zeigen den Verlauf nach einem Plasmaintervall: durch die im Plasmavolumen gespeicherte Gasmenge und die ausgasenden Graphitwände steigt der Druck zuerst ebenfalls an, fällt aber dann wesentlich langsamer ab. Die Zeitkonstante wird nicht mehr allein von den Pumpgeschwindigkeiten vorgegeben. Die langsamere Ausgasrate des Wasserstoffs aus den Wänden bestimmt den Druckabfall, die Zeitkonstante liegt typischerweise bei  $\sim 100$  s.

## 2. Untersuchungen des dynamischen Wasserstoffinventars in Laborexperimenten

Eine mögliche Erklärung für das in Fusionsmaschinen beobachtete Wandpumpen ist die Diffusion von Wasserstoff bei den Wandtemperaturen (je nach Heizung zwischen 300 K und 700 K [8]): während der Einwirkung der Teilchenquelle (Ionenstrahl- oder Plasmaimplantation) nimmt die Wand zu dem Sättigungsinventar noch eine zusätzliche Wasserstoffmenge auf. Dieses dynamische Wasserstoffinventar gast (Diffusion an die Oberfläche mit anschließender Desorption) nach Abschalten der Quelle mit den beobachteten Zeitkonstanten wieder aus.

In Metallen ist die Diffusion bei Raumtemperatur allgemein bekannt und bestätigt. Deutlich sichtbar wurde das dynamische Inventar in Metallen z.B. in einem Versuch von Thomas und Braun [108]. Eine SS304-Probe wurde bei 330 K mit  $2 \times 10^{14}$  D<sup>+</sup>-Ionen der Energie  $E_0 = 5$  keV bis zu einem maximalen (statischen) Deuteriuminventar implantiert. 100 s nach Abschalten des Implantationsstrahls konnten sie eine Abnahme des Deuteriumgehalts in der Probe durch Ausgasen von D<sub>2</sub>-Molekülen um  $9 \times 10^{15}$  D/cm<sup>2</sup> feststellen. Andere Experimente mit Nickel [109] bestätigen dieses Verhalten: Nach Sättigungsimplantation mit D<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen ( $1.06 \times 10^{15}$  D/(cm<sup>2</sup>s)),  $E_0 = 10$  keV) zeigen Tiefenprofilmessungen den Abfall des Deuteriumgehalts in der Probe innerhalb von ca. 100 s auf weniger als die Hälfte.

In Graphit (Papyex) dagegen konnten Thomas und Braun [108] bei einer Wiederholung ihres Experiments keine Anzeichen für eine Diffusion in Graphit bei Raumtemperatur finden. Bei tieferen Temperaturen führten Scherzer et al. [12] eine Reihe von Reemissionsmessungen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Graphit EK98 durch. Die

Proben wurden im Temperaturbereich von 116 - 223 K mit 18 keV  $D_3^+$ -Ionen (bei einem Fluß von  $1.06 \times 10^{15}$  D/(cm<sup>2</sup>s)) bis zur Sättigungskonzentration von  $1 \times 10^{18}$  D/cm<sup>2</sup> beschossen. Danach wurde der Implantationsstrahl abgeschaltet und die Temperatur konstant gehalten. Aus dem verzögerten Anstieg bzw. Abfall des Reemissionssignals bei Ein- bzw. Abschalten des Deuteriumstrahls konnte hier auf ein dynamisches Inventar von  $3.0 - 5.5 \times 10^{16}$  D/cm<sup>2</sup> geschlossen werden. In dem Temperaturbereich zwischen 300 K und 970 K war jedoch kein Ausgasen nach Implantationsende feststellbar (auch in [11]).

Im Gegensatz zu obigen Befunden fanden Morita et al. [13] eine Abnahme des Wasserstoffinventars um ca. 30 - 45 % in isotrop gepreßtem Graphit (ähnlich EK98) nach Sättigungsimplantation mit 3 keV  $H_2^+$ -Ionen ( $4 \times 10^{14}$  H/(cm<sup>2</sup>s)). Aus den Meßergebnissen läßt sich bei Raumtemperatur (297 K) ein Sättigungsinventar während des eingeschalteten Implantationsstrahl von  $\sim 2.5 \times 10^{17}$  H/cm<sup>2</sup> ablesen: das dynamische Inventar beträgt dann etwa  $1.0 \times 10^{17}$  H/cm<sup>2</sup>. Allerdings kann in der Experimentanordnung ein erheblicher Effekt durch die eingesetzte Ionenstrahlanalyse (strahleninduzierte Wasserstofffreisetzung während einer Tiefenprofilaufnahme mit ERD und 1.5 MeV  $^4He^+$ -Ionen, s.a. Kapitel VI.5.2) nicht ausgeschlossen werden. So wurde in einem späteren Experiment von Scherzer [14] mit vergleichbaren Parametern (Implantation mit  $1.5 - 2 \times 10^{14}$  D/(cm<sup>2</sup>s) und  $E_0 = 1.5$  keV) in EK98 keine Abnahme des Deuteriuminventars nach Abschalten des Implantationsstrahls gefunden.

Eine möglicher Mechanismus für ein dynamisches Inventar in Graphit ist die Diffusion in die Tiefe: während des Wasserstoffbeschusses diffundiert ein Teil des implantierten Wasserstoff jenseits der Ionenreichweite und wird nach Abschalten der Implantationsquelle wieder an die Oberfläche freigesetzt. Untersuchungen des statischen Wasserstoffinventars deuten auf eine solche Diffusion in die Tiefe entlang Mikroporen und inneren Grenzflächen hin. So konnten Hucks et al. [110] in pyrolytischem Graphit nach Beschuß mit hyperthermischen Wasserstoff (2700 K) keine Sättigung des Wasserstoffgehaltes feststellen. Nach einer Fluenz von  $5 \times 10^{19}$  H/cm<sup>2</sup> (s. eigene Experimentfluenzen Kapitel VI) fanden sie ein Wasserstoffinventar von  $8 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> und lagen damit eine Größenordnung über dem Wert, den Staudenmaier et al. [59] für eine Ionenenergie von 50 eV erhalten. Als mögliche Erklärung nehmen sie an, daß es nach Sättigung der oberflächennahen Zone (entsprechend der Ionenreichweite) zu einer weiteren Wasserstoffzunahme durch Diffusion in das Volumen kommt. Dieser Zuwachs ist so klein (nur noch 0.16 % des Implantationsflusses von  $6 \times 10^{15}$  H/(cm<sup>2</sup>s) werden eingefangen), daß er in den älteren Experimentanordnungen nicht nachweisbar war oder nicht untersucht worden ist. Ähnliche Ergebnisse erhielten Causey und Langley (s. Kapitel IV.1) in Plasmaexperimenten oder auch Davis et al. [111] und Franzen [112] (Probentemperaturen 800 K und 1400 K)



in Ionenstrahlexperimenten. In diesen Experimenten konnte nicht geklärt werden (s.o.), ob die Diffusion in die Tiefe ein Ionenstrahlgetriebener Prozeß ist und mit Abschalten der Implantationsquelle beendet ist oder thermisch induziert stattfindet.

Eine Wasserstoffaufnahme über das Sättigungsinventar hinaus innerhalb der Ionenreichweite ebenso wie ein Ausgasen nach Abschalten der Implantationsquelle bei den untersuchten Proben- bzw. Wandtemperaturen (wieder thermische Diffusion), wurde in Ionenstrahlexperimenten bisher nur von Morita et al. (s.o.) oder in Metallen nachgewiesen [71,72].

Diese und andere (frühere) Experimente arbeiteten meist mit Ionenstrahlen über 1 keV. Damit werden Sättigungsinventare von über  $\sim 10^{17}$  H/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur aufgebaut. Aus den methodisch vorgegebenen Meßfehlern dieser Experimente von ca. 10 % ergibt sich, daß ein dynamisches Inventar ca.  $1 \times 10^{16}$  Wasserstoffatome/cm<sup>2</sup> übersteigen muß, um nachgewiesen werden zu können. Weiter könnte das dynamische Inventar als ein z.B. atomarer Prozeß von üblichen Reemissionsexperimenten oder Gasdruckmessungen [113] (mit Ausnahme neuerer Experimente [114]) nicht erfaßt werden. In Ergänzung zur Aufgabenstellung in Kapitel I ergab sich also die Notwendigkeit, den Wasserstoffgehalt direkt in der Probe mit einer Genauigkeit unter  $10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> zu bestimmen. Um einen Vergleich mit den Zeitkonstanten des Wasserstoffkreislaufs in Fusionsmaschinen vornehmen zu können, ist auch der zeitliche Verlauf (im Sekundenbereich) während und nach Abschalten der Implantationsquelle von Bedeutung.

## VI. Experimentelle Methoden

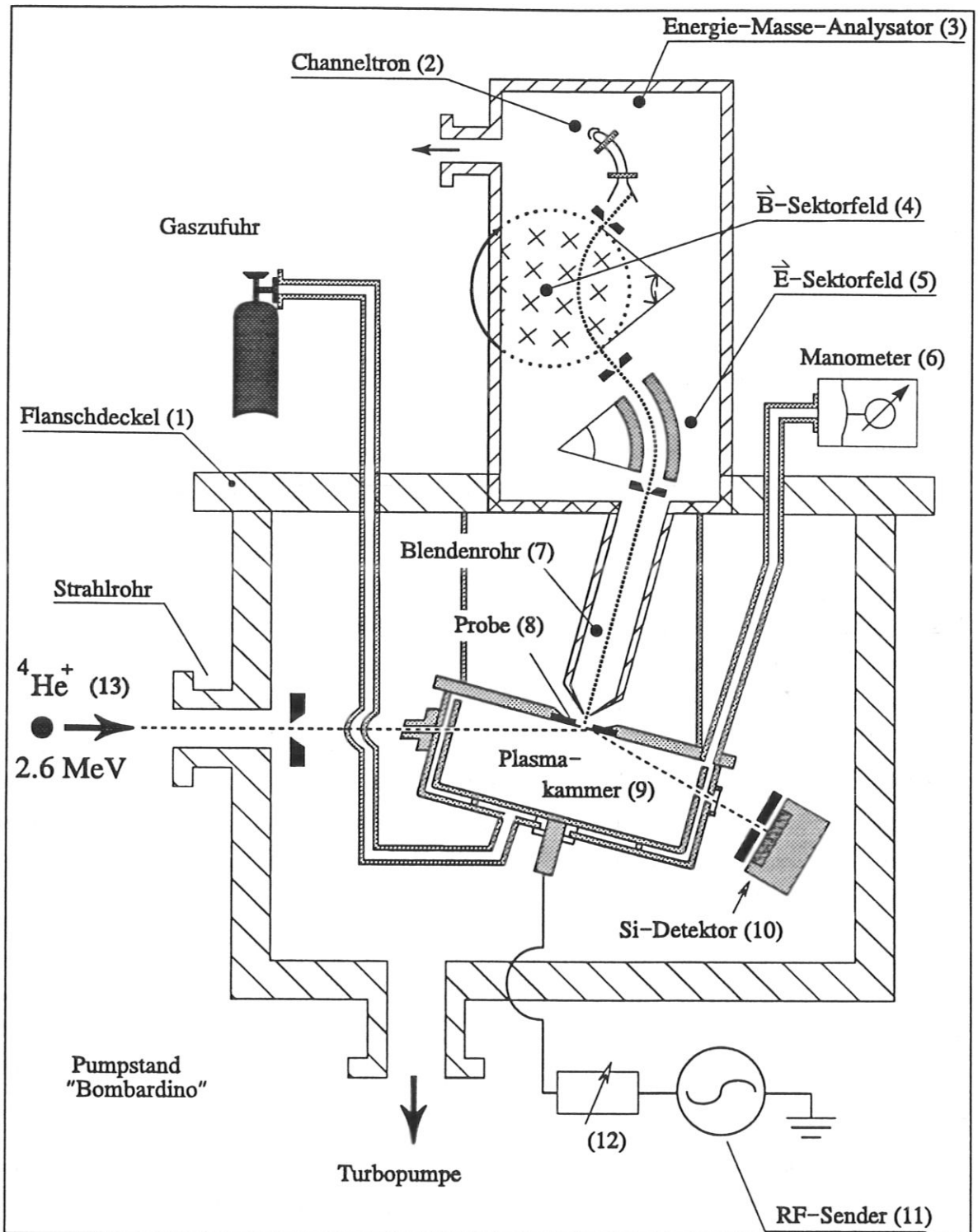
### 1. Überblick

In diesem Kapitel werden alle Komponenten im Zusammenhang kurz vorgestellt (Bild 6), eine ausführliche Beschreibung wird in den jeweiligen Unterkapiteln gegeben:

In einer geschlossenen, zylindrischen *Plasmakammer* (9) werden Materialproben (8) einer Wasserstoffglimmentladung ausgesetzt. Gezündet und unterhalten wird die Entladung von einem handelsüblichen Amateurfunksender (11) im Radiofrequenzbereich von 1 - 30 MHz, dessen Leistung über eine Abstimmungseinheit (12) in die Plasmakammer eingekoppelt wird (Kapitel V.2).

Die Energieverteilung und Zusammensetzung des Teilchenstroms aus dem Plasma auf die Probe wird mit einem *Energie-Masse-Analysator* (3) bestimmt. Die durch eine  $\varnothing$  0.1 mm Bohrung in der Mitte der Probe in das Blendenrohr (7) austretenden Ionen werden nach Energie in einem elektrischen Sektorfeld (5) und nach Masse in einem magnetischen Sektorfeld (4) getrennt und mit einem Channeltron (2) aufgefangen (Kapitel VI.3). Mit einem in die Probenplatte eingebauten Plasma-(Faraday)-Cup (Bild 7/10, Kapitel VI.2.6) kann der Plasmastrom qualitativ, mit einem außerhalb der Plasmakammer zwischen Probe (8) und Blendenrohr (7) gesetzten Vakuum-(Faraday)-Cup (nicht eingezeichnet) quantitativ bestimmt werden (Kapitel VI.2.7). Mit einer automatischen Gasregelung (Kapitel VI.2.3) und der Leistungsregelung des RF-Senders (Kapitel VI.2.5) werden die Plasmaparameter eingestellt.

Nach der Methode der elastischen Ionenrückstoßanalyse (*ERD - elastic recoil detection*, Kapitel VI.5.2) wird der Wasserstoffgehalt in der Probe bestimmt. Die Komponenten wurden auf einen für den Einbau in den Pumpstand 'Bombardino' standardisierten Flanschdeckel ( $\varnothing$  60 cm, (1)) aufgebaut. Der Pumpstand ist über ein Strahlrohr mit einem 2.6 MV Van-de-Graaff Beschleuniger verbunden.



**Bild 6:** Das Experiment in der Gesamtansicht, eingebaut in den Pumpstand "Bombardino" mit der Plasmakammer (9), dem Energie-Masse-Analysator (3) und dem Strahlrohr des 2.6 MV Van-de-Graaff Generators für die Ionenrückstoßanalyse.

## 2. Die Plasmakammer

### 2.1. Die Plasmakammer mit Stahlwänden

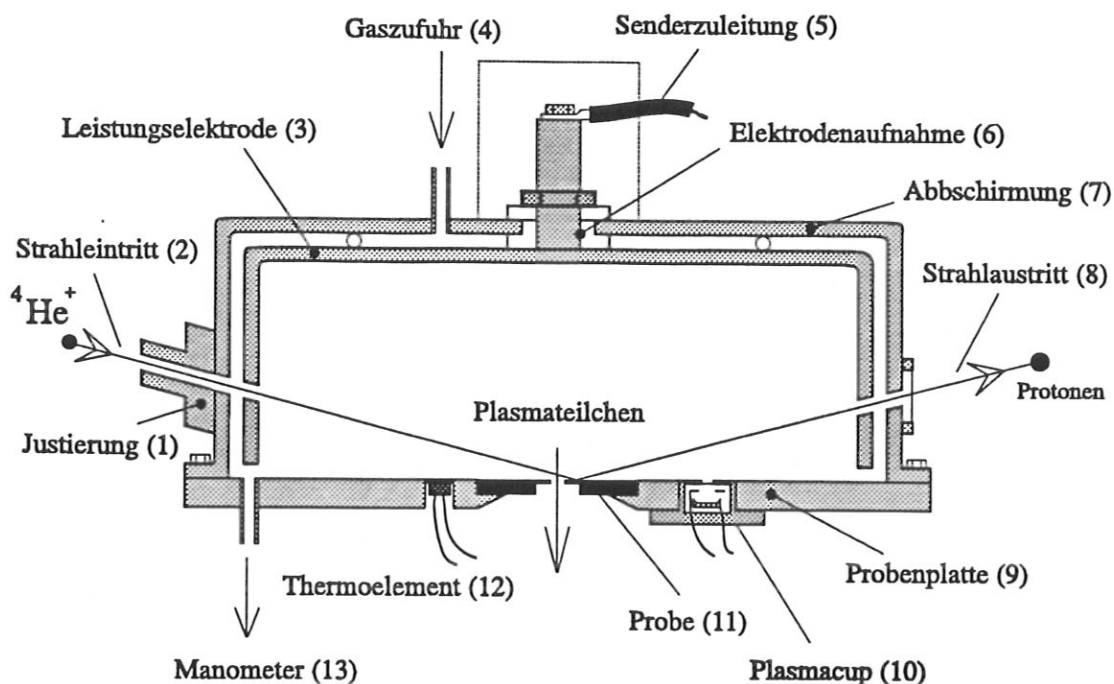
In einer ersten Experimentserie (s. Kapitel VII.1) wurde die in Bild 7 abgebildete Plasmakammer verwendet. Sie besteht aus drei miteinander verschraubten Stahlelementen der Spezifikation SS304:

Die Probenplatte (9): Die Platte (Plattenstärke 4.5 mm,  $\varnothing$  165 mm) enthält die Vertiefung für die Probenaufnahme (11). Sie wird von zwei Aluminiumstützen in 15°-Neigung zum Flanschdeckel (Bild 6/1) gehalten und kann mittels zwei Schraubensätzen in alle drei Richtungen um ca.  $\pm$  2 mm verstellt werden. Damit kann die optimale Position der Proben in Bezug auf das Blendenrohr des Energie-Masse-Analysators (Bild 6/7) und die Strahlführung der Ionenrückstoßanalyse (Bild 6/13, Bild 7/2) justiert werden. Desweiteren enthält sie die Aussparungen für den Plasma-Cup (10), das Pt-100 Thermoelement (12), und den Rohrleitungsanschluß (13) der Druckmessung.

Die Abschirmung (7): Sie gleicht einem zur Probenplatte (9) hin offenen Zylinder (Wandstärke 3 mm, Innendurchmesser 149 mm) und wird direkt auf die Platte geschraubt. In sie sind die Bohrungen (2) und (8) für die Ionenrückstoßanalyse, für Rohransatz (4) des Gaszufuhrsystems und für die Aufnahme der Leistungselektrode (3) eingebracht. Ein verschiebbarer Rohraufsatz (1) erlaubt die Feinjustierung des Analysestrahls für die *ERD*-Messung und vermindert durch den Leitwert seiner 15 mm langen Rohransatzes (Innendurchmesser 1 mm) die Leckgasrate aus der Plasmakammer in den Hauptpumpstand.

Die Leistungselektrode (3): Sie hat dieselbe Form wie die Abschirmung (Wandstärke 2 mm, Innendurchmesser 141 mm) und wird mit einem eingeschweißten Gewindestift (6) und zwei Muttern in der Abschirmung (7) festgeklemmt. Der Abstand zur Abschirmung wie zur Probenplatte wird von einer Keramikbeilagscheibe und drei Quarzkugeln auf 2 mm festgelegt.

Um eine optische Kontrolle des Plasmazustandes zu ermöglichen, wurde in die Plasmakammer ein *Sichtfenster* (nicht eingezeichnet) eingebaut. In der Abschirmung und in der Leistungselektrode wurden ca. 5 cm des Zylindermantels entfernt und durch ein feinschichtiges Gitter (ca. 0.5 mm Maschenweite) ersetzt. Auf den Rand dieser Aussparung wurde ein Vorsatzrahmen mit einer ebenen Dichtfläche aufgeschweißt, die von einem Quarzglas mit zwischengelegtem Viton-Dichtring abgedeckt wurde. Diese Konstruktion erlaubte es, parallel zum Boden der Leistungselektrode und zur Probenplatte während der Entladung in die Plasmakammer hineinzusehen.



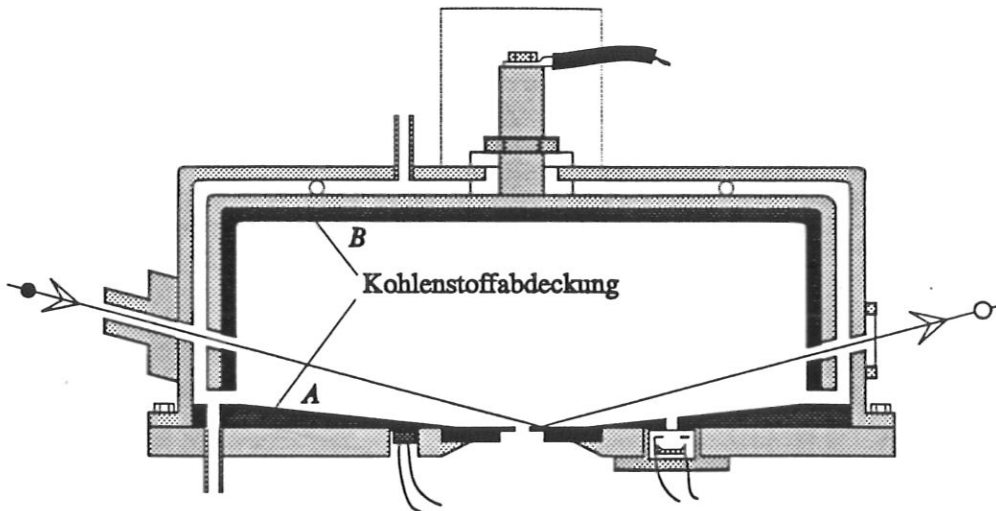
**Bild 7:** Der Grundriß der Plasmakammer mit Stahlwänden: Gegenüber Bild 6 ist zusätzlich der Temperaturfühler (12) und der Plasmacup (10) eingezeichnet.

Eine Untersuchung der Plasmakammer im zerlegten Zustand ergab, daß es an Unebenheiten in der Abschirmung zu unkontrollierten Entladungen kam. So wiesen die Bereiche um die Bohrungen, die Gitter und die Kanten der Abschirmung-Targetplatten-Verschraubung leichte Abscheidungsverfärbungen auf. Da dieser Abscheidungs-bereich klein im Verhältnis zu der Gesamtinnenfläche der Plasmakammer ist, werden Störungen (vor allem durch die großflächigen Fenstergitter) der Plasmahomogenität als vernachlässigbar angesehen.

## 2.2. Die Plasmakammer mit Graphitwänden

In der zweiten Experimentserie (s. Kapitel VII.2) wurden die Stahlwände mit Graphitbauteilen abgedeckt. Die Innenraumauskleidung (Bild 8) bestand aus einem Graphittopf (B) mit 4 mm Wandstärke, der in die Leistungselektrode eingesetzt und mit Madenschrauben von außen festgeklemmt wurde. Die Probenplatte wurde mit einer Graphitscheibe (A) abgedeckt, die durch ein zentrales Loch in der Mitte die darunterliegende Graphitprobe für den Plasmabeschuß freiließ. Aus Stabilitätsgründen war die Graphitscheibe an den Rändern 4 mm dick. Sie wurde wegen des flachen Einfallwinkels des ERD-Analysestrahls zur Mitte hin dünner gearbeitet.

Es wurde darauf geachtet, daß das Plasma vom Inneraum aus keinen Kontakt mit den Stahlflächen hatte. Ein Stahlring am Außenrand (an der Abschirmung und damit außer-



**Bild 8:** Die Plasmakammer mit Graphitwänden: das Plasma hat keinen Kontakt mit den Stahlwänden, die durch eine Graphitscheibe (A) und einen Graphittopf (B) abgedeckt werden.

halb des Innenraums) preßte die Graphitscheibe auf die Probenplatte. Weiter wurden die Bohrungen in den Stahlwänden größer als die Bohrungen in den Graphitteilen ausgeführt: z.B. werden die außenliegenden Bohrungen des Stahltopfes der ERD-Strahlführung von den entsprechenden Graphitbohrungen vollkommen abgeschattet. Die Graphitscheibe deckte mit einem Lochdurchmesser von 18 mm auch die Stahlhalteschrauben der Graphitproben ab.

### 2.3. Die Gasdruckregelung:

Die Gaszufuhr (Bild 6 und Bild 7/4) erfolgt über eine  $\varnothing 4$  mm V2A-Rohrleitung und über ein thermoelektrisch regelbares Feindosierventil. Der Einlaßstutzen (Bild 7/4) sitzt nahe der Zylinderachse (Bild 7/6), um eine gleichförmige Gaseinströmung in die Plasmakammer zu gewährleisten. Zur Druckmessung ist ein Membranmanometer (Bild 6/6) über eine  $\varnothing 4$  mm Rohrleitung mit der Plasmakammer so verbunden, daß die Messung durch die Gasströmung nicht beeinflußt wird, d.h. der Rohransatz (Bild 7/13) befindet sich

- entgegengesetzt zur Eintrittsbohrung für den ERD-Analysestrahl, dem Ort der stärksten Strömung (Leckgasrate),
- am Rand der Probenplatte und damit weit entfernt von der Probenbohrung (Strömung),
- in einem Bereich, in dem der Abstand der Elektroden (2 mm) für die Entstehung einer Raumladungsschicht zu gering ist und somit keine Störung der Druckmessung durch das Plasma zu erwarten ist.

Durch Abpumpen der Plasmakammer unter die Meßgrenze des Membranmanometers von  $10^{-2}$  Pa wurde die Nullstellung geeicht. Zusammen mit der Steuerelektronik des Feindosierventils und dem Membranmanometer als Rückmeldeeinheit konnte der eingestellte Gasdruck während einer Entladung über mehrere Stunden auf  $\pm 2\%$  (im Bereich unter 100 Pa) konstant gehalten werden.

#### 2.4. Die Probertemperatur

Eine direkte Messung der Oberflächentemperatur der Graphitproben war nicht möglich. Wegen der besonderen Ladungsverhältnisse im Plasma und auf plasmaexponierten Stellen verbot sich eine direkte Anbringung eines Thermoelementes auf der Probenoberfläche (Plasmaseite). Auf der Probenrückseite (Vakuumseite) war dies wegen Platzmangels (Blendenrohr, Bild 6/7.) ebenfalls nicht möglich. Deshalb wurde radial 5 mm neben der Probe (Bild 7/12) die Elektrodenplatte bis auf 0.2 mm so abgefräst, daß ein Pt-100 Thermoelement (Abmessung 3×8 mm) eingelegt werden konnte.

Wegen der Geometrie der Anordnung (Probengröße, Abstand Probe - Pt-100, Wärmeleitfähigkeiten der Materialien) kann davon ausgegangen werden, daß die Oberflächentemperatur für die Zwecke des Experiments (erforderliche Genauigkeit  $< 10$  K) hinreichend genau gemessen wird. Ein Beleg war die Ansprechzeit des Thermoelements in der Plasmakammer mit Graphitwänden (Bild 8). Obwohl die Fläche oberhalb des Thermoelements vollständig von dem Plasmafluß abgeschirmt war, folgte die Temperaturanzeige den Plasmaeinstellungen mit einer 5 minütigen Verzögerung. Zudem waren die mit Graphitwänden gemessenen Temperaturen nahezu identisch zu denen mit Stahlwänden.

#### 2.5. Der Sender

Die Gasentladung wird von einem handelsüblichen Amateurfunksender (CW-Betrieb) mit einer maximalen Ausgangsleistung von 100 Watt (Frequenzbereich von 1 - 30 MHz) erzeugt. Die Elektrodenimpedanz der Plasmakammer wird über eine Matchbox (2 Drehkondensatoren, 1 Spule mit Mittenabgriff im L-System) an die Ausgangsimpedanz ( $50 \Omega$ ) des Senders so angepaßt, daß der Anteil der vom Plasma reflektierten Leistung möglichst klein ist. An der Skala für die transmittierte Leistung kann dann die effektiv in das Plasma eingespeiste Leistung abgelesen werden. Mit einem handelsüblichen Verstärker kann die Leistung bis auf 1 kW erhöht werden. Die an der Leistungselektrode anliegende Wechsellspannung  $U_{RF}(t)$  und die Biasspannung  $U_{Bias}$  (s. Kapitel VI.4) wurden über einen 100:1 Widerstandstastkopf mit einem Oszilloskop abgelesen.

## 2.6. Der Plasma-(Faraday)-Cup zur Kontrolle des Plasmazustands

Um während der Entladung neben dem Sichtfenster eine objektive Kontrolle des Plasmastroms und damit des Plasmazustandes zu erhalten, wurde ein spezieller Faraday-Cup ('Plasmacup', Bild 7/10) in die Probenplatte eingebaut. In ein zylinderförmiges Gehäuse, das plan mit der Probenplatte abschließt, wurde ein kleiner Auffänger ( $\varnothing$  5 mm) und ein Vorspannungsgitter (63 lpi) eingesetzt. Die 1 mm durchmessende Eintrittsbohrung wurde mit einer 1000 lpi Gitterfolie von innen abgedeckt und der Deckel auf ca. 0.1 mm abgefräst. Diese Abweichung von der Planheit der Probenplatte bedeutet keine Störung des Plasmas, da sie gegenüber der beobachteten Raumladungsschichtdicke von 1 - 1.5 mm vernachlässigt werden kann [115]. Das negative Potential des Vorspannungsgitters schirmte den Auffänger (auf Erde) gleichzeitig von den Plasmaelektronen ab (s. Plasmamodell Kapitel VI.4).

Der Plasmacup wurde mit einem monoenergetischen  $D^+$ -Strahl im Energiebereich zwischen 150 eV und 300 eV geeicht. Da jedoch durch die Eintrittsbohrung innerhalb des Gehäuses der gleiche Gasdruck wie in der Plasmakammer herrscht, kann die Plasmastrommessung durch Stöße der Ionen mit den Neutralgasatomen verfälscht werden. Weiter wurden ab und zu Stromüberhöhungen (ca. Faktor 10) gemessen, die auf eine von außen (Plasma) unterhaltene Gleichspannungsentladung zwischen Auffänger und Vorspannungsgitter schließen ließen. Trotzdem war der Plasmacup zur qualitativen Kontrolle des Plasmazustandes insbesondere in der Konditionierungsphase nützlich (Kapitel VI.6).

## 2.7. Der Vakuum-(Faraday)-Cup zur Plasmastrommessung

Da der Plasmacup nur zur Plasmakontrolle eingesetzt wurde (s.o.), wurde ein externer Faradaycup zwischen die Proben (Bild 6/8) und dem Blendenrohr (Bild 6/7) in das Hauptvakuum gesetzt. Er bestand aus einer geerdeten Abschirmlochblende ( $\varnothing$  1 mm), einer Vorspannungslochblende ( $\varnothing$  3 mm, wie beim Plasmacup negativ) und einem Auffänger ( $\varnothing$  3 mm). Damit wurde zu allen eingestellten Leistungen, verschiedenen Plasmakammerkonfigurationen und Proben der Ionenstrom aus dem Plasma nachgemessen. Die Probenbohrung von 0.1 mm Durchmesser beeinflusste den Plasmaionenstrom nicht, da die Sheathdicke wesentlich größer war [116].



### 3. Der Energie-Masse-Analysator

Der Energie-Masse-Analysator (Bild 9) geht auf eine Konstruktion von Liebl [117] zurück. Die Ionenstrahlführung wurden nach zur Linsenoptik äquivalenten Gleichungen [118] (unter Vernachlässigung der Winkelabhängigkeiten höherer Ordnung) so ausgelegt, daß die Hintereinanderschaltung der elektrischen und magnetischen Felder eine energie-fokussierende Wirkung [119] ausübt (Abschnitt 3.2). Damit ist die Transmission eine einfache Funktion der Ionenenergie und -masse (Abschnitt 3.3). Da eine geeignete Ionenquelle mit Energien zwischen 0 und 300 eV zum Testen des Analysators fehlte, wird die Energie- und Massenaufösung und die Transmission theoretisch abgeleitet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Mit Edelgasplasmen konnte eine Masseneichung durchgeführt werden (Abschnitt 3.4), aus der eine einfache Methode zur Massenbestimmung aus dem Magnetfeldstrom abgeleitet wurde.

#### 3.1. Funktionsprinzip

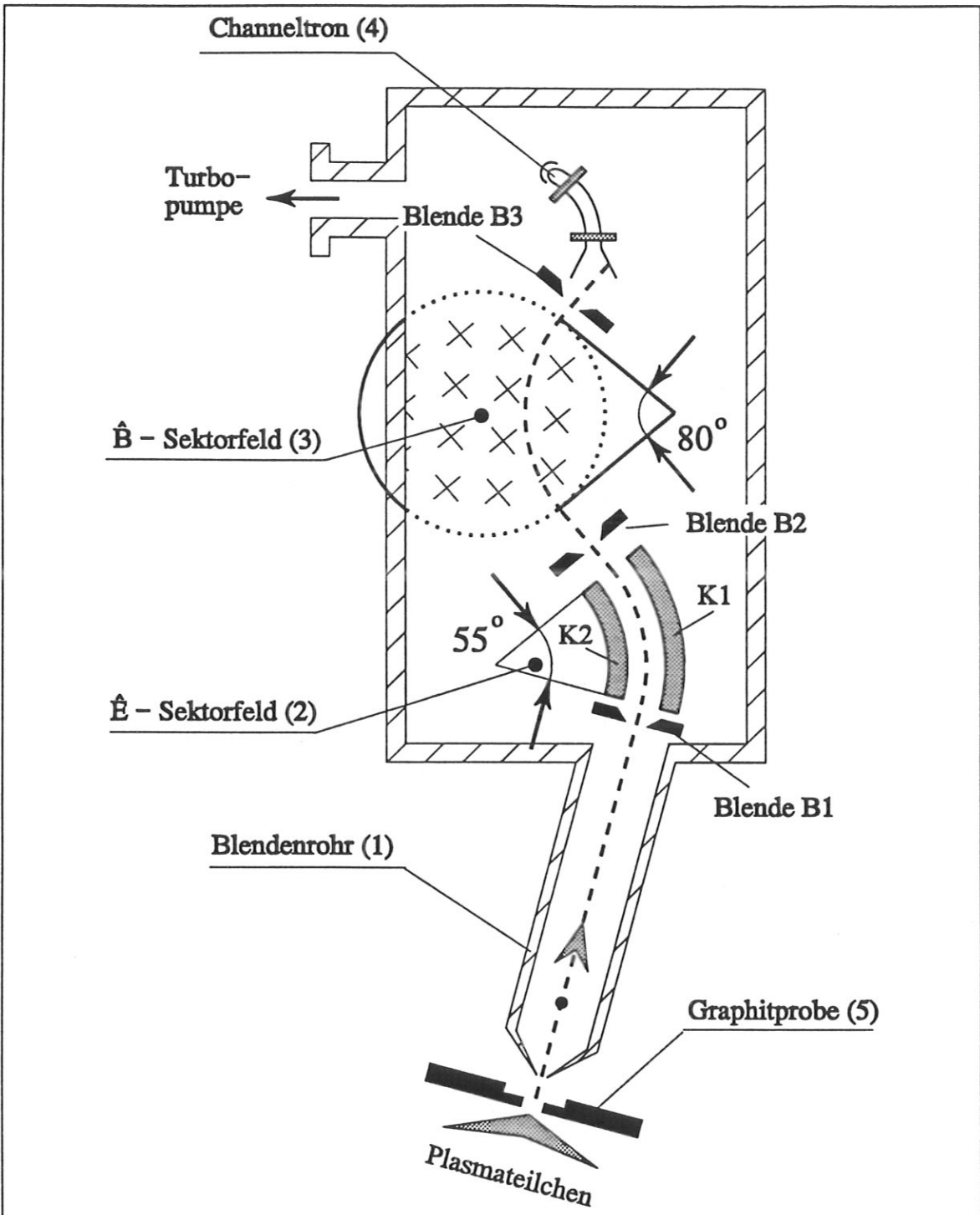
Durch die Probenbohrung (Bild 9/5) ( $\varnothing 0.1$  mm) treten die Plasmateilchen in das Blendenrohr (1) (Eintrittsöffnung  $\varnothing 1$  mm) ein. Die Energieverteilung wird durch den Potentialverlauf der Raumladungsschicht des Plasmas (s. Kapitel VI.4) bestimmt. Die Plasmaionen werden in einem elektrostatischen Sektorfeld (2) entsprechend ihrer Energie abgelenkt. Das elektrische Feld ( $\hat{E}$ ) wird zwischen den Zylinderkondensatorplatten K1, K2 (Plattenabstand  $d = 8$  mm, s. Bild 9) durch die angelegte Spannung  $U_e$  erzeugt. Damit der Hauptstrahl (Eintrittswinkel  $\alpha_e = 0^\circ$ ) der Teilchen mit Masse  $m$  und Ladung  $q$  das elektrische Sektorfeld  $\hat{E}$  passieren kann, muß die Zentrifugalkraft  $\bar{F}_Z$  die elektrostatische Kraft  $\bar{F}_e$  ausgleichen:

$$|\bar{F}_Z| = \frac{m \cdot u^2}{r_e} = q \cdot \hat{E} = |\bar{F}_e|$$

Für die Geschwindigkeit  $u(m,q)$  der Ionen nach dem Sektorfeld folgt damit:

$$u(m,q) = \sqrt{\frac{q \cdot \hat{E} \cdot r_e}{m}} \quad (7)$$

Das durch das elektrische Sektorfeld und die Blende B2 ausgefilterte Reststrahlbündel kreuzt ein radiales Magnetfeld ( $\hat{B}$ -Sektorfeld (3),  $r_m = 38$  mm), das von den Polschuhen eines Jochmagneten (mit zwei Erregerspulen) erzeugt wird. Das  $\hat{B}$ -Feld steht senkrecht zur Zeichenebene und zur Flugrichtung der Teilchen. Damit das Reststrahlbündel durch die Blende B3 auf den Empfänger, einen Sekundärelektronenvervielfacher (*Channeltron*), fallen kann, muß wiederum die Zentrifugalkraft  $\bar{F}_Z$  der Lorentzkraft  $\bar{F}_L$  entgegenwirken:



**Bild 9:** Der Energie-Masse-Analysator: Der komplette Analysator ist in einem separaten V2A-Gehäuse untergebracht und wird mit einem Flansch (Nennweite 100 mm) auf den Hauptdeckel geschraubt (s. Bild 6). Mit einer kleinen Turbopumpe, als deren Vorvakuum das Vakuum des Pumpstands 'Bombardino' dient, wird der Analysator gegenüber dem Hauptvakuum differentiell gepumpt.

$$|F_Z| = \frac{m \cdot u^2}{r_m} = q \cdot u \cdot \hat{B} = |F_L|$$

Für das Magnetfeld  $\hat{B}$  gilt dann mit Gleichung 7:

$$\hat{B} = \frac{\sqrt{r_e \cdot \hat{E}}}{r_m} \cdot \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (8)$$

Für eine beliebiges Teilchen der Masse  $m = k_i m_0$  mit der Ladung  $q = l_i q_0$  kann dann Gleichung 8 umgeschrieben werden ( $m_0$  atomare Masseneinheit,  $q_0$  Elementarladung):

$$\hat{B}_i = \sqrt{\frac{k_i}{l_i}} \cdot \hat{B}_0 \quad \text{mit:} \quad \hat{B}_0 = \sqrt{\frac{m_0}{q_0}} \cdot \frac{\sqrt{r_e \cdot \hat{E}}}{r_m} \quad (9)$$

### 3.2. Energie- und Massenauflösung

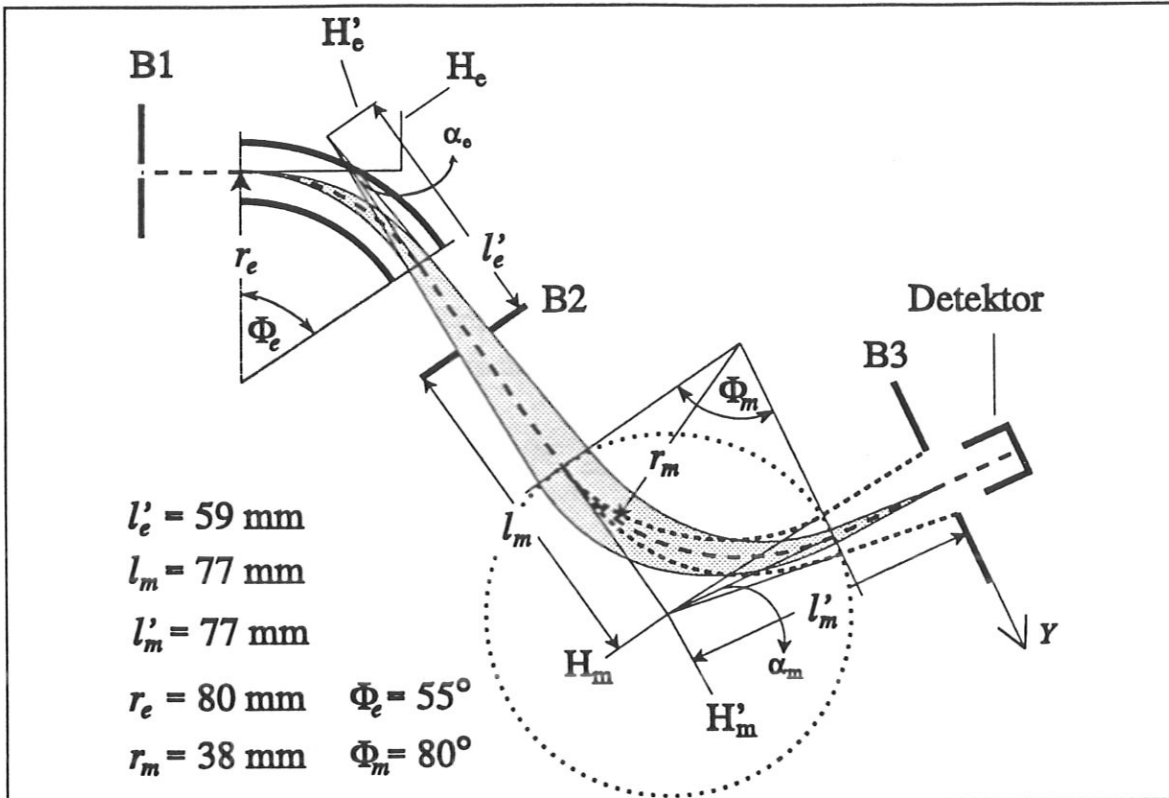
Die Abmessungen und Anordnungen der Felder und Blenden wurden so ausgelegt [117], daß sich die Energiedispersion des elektrischen und magnetischen Feldes gerade ausgleicht: die Sektorfelder wirken energiefokussierend. Damit genügt es, die Energieauflösung des elektrischen Feldes anzugeben. Die Anwendung und Umrechnung der Linsengleichungen auf elektrische und magnetische Felder geht auf Herzog zurück [118].

#### *Die Energieauflösung des elektrischen Sektorfeldes*

Näherungsweise wird ein idealisiertes Teilchenbündel betrachtet (s. Bild 10): die Teilchen sind  $q$ -fach geladen, der Ionenstrahl hat punktförmigen Strahlquerschnitt und fällt senkrecht zu den Feldlinien des elektrischen Sektorfeldes in der Mitte zwischen den Kondensatorplatten ein. In dem Sektorfeld mit dem Sektorwinkel  $\Phi_e$  erfährt der Ionenstrahl mit der Energieverteilung  $E \pm \Delta E$  die Strahlaufweitung  $\alpha_e = \lambda_e \delta_e$ . Für den Dispersionsfaktor gilt  $\lambda_e = \sin(\sqrt{2} \cdot \Phi_e) / \sqrt{2}$ , die Energieauflösung ist definitionsgemäß  $\delta_e = \Delta E / E$ . Aus dem Vergleich mit optischen Linsen [118] folgt bei einer Spaltbreite (Blende B2)  $b_2 = 1$  mm und dem Abstand  $l'_e$  der Hauptebene  $H'_e$  des elektrischen Sektorfeldes zur Blende B2:

$$\alpha_e = \arctan\left(\frac{b_2}{2 \cdot l'_e}\right) = 8.4 \text{ mrad}$$

Damit ergibt sich die Energieauflösung zu:  $\delta_e = \alpha_e / \lambda_e = 0.012$ .



**Bild 10:** Die Sektorfelder als Feldlinsen nach [117] und [118] in stark vereinfachter Darstellung.

*Abschätzung der Massenauflösung  $\gamma$  des Magnetfeldes:*

Nach [117] gilt die optische Bahngleichung:

$$Y = L \cdot \alpha_e + X \cdot \alpha_e \cdot \left(1 - \frac{L}{f_m}\right) + X \cdot \alpha_m \quad (10)$$

mit:

- $Y$  : Strahlauslenkung nach dem  $\hat{B}$ -Feld am Ort  $X$  relativ zur Hauptebene  $H'_m$
- $L$  : Abstand des Strahlquellpunktes ( $H'_e$ ) zur Hauptebene  $H_m$
- $\alpha_e$  : Eintrittswinkel des Strahls zur Feldnormalen
- $f_m$  : Fokusslänge:  $r_m/\sin(\Phi_m)$
- $\alpha_m$  : Strahlaufweitung durch das  $\hat{B}$ -Sektorfeld:  $\alpha_m = \lambda_m \cdot \gamma$  mit  $\lambda_m = 1/2 \cdot \sin(\Phi_m)$  [118]

Für  $\alpha_m$  gilt nach Umformung:

$$\alpha_m = \frac{Y - L \cdot \alpha_e}{X} - \alpha_e \cdot \left(1 - \frac{L}{f_m}\right) \quad (11)$$

$\gamma$  ist hier die Gesamtdispersion des Magnetfeldes. Aus Bild 10 folgt  $L = l'_e + l_m$ , durch die Blende B3 (Spaltbreite 1 mm) wird  $X = 77$  mm und  $Y = 0.5$  mm vorgegeben. Es folgt  $\alpha_m = 0.013$  und  $\gamma = 0.026$ . Damit sollten Ionen bis zur Masse  $m = 1/\gamma \approx 38$  noch aufgelöst werden können.

Das Massenspektrum eines Neon-Plasmas ergab aus dem Vergleich der  $^{20}\text{Ne}$ - und  $^{22}\text{Ne}$ -Peaks eine Auflösung von  $\gamma \approx 0.04$ . Damit kann der Massenbereich bis Wasser gut aufgelöst werden. Die Abweichung von der theoretisch abgeleiteten Auflösung ist auf zwei Faktoren zurückzuführen: in der Herleitung wurde zum einen von einem idealisierten Teilchenstrahl und vernachlässigbarer Streustrahlung der Felder ausgegangen. Zum anderen kann an der Kondensatorplatte K1 (Bild 9), wird sie zur Strommessung des Ionenstrahls eingesetzt, eine Restwelligkeit des RF-Senders beobachtet werden. Innerhalb dieser Unsicherheiten kann die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden.

### 3.3. Transmission

Mit denselben Näherungen wie oben kann die energieabhängige Transmission abgeleitet werden. In das Massenspektrometer trete ein konstanter Teilchenstrom der Intensität  $I_0 = \text{Anzahl der Teilchen pro Sekunde}$  ein. Dieser Teilchenstrom sei ferner konstant in jedem Energieintervall  $(E, E + dE)$ :  $I_E = I_0/dE$ . Hat ein Empfänger am Analysatorausgang ein Energiefenster  $dE$ , so mißt er im Energieintervall  $(E, E + \Delta E)$  den Teilchenstrom  $I = I_E \cdot \Delta E$ . Mit konstanter Energieauflösung  $\delta_e = \Delta E/E$  folgt, daß der Empfänger statt  $I_E$  einen energieabhängigen Strom  $I = I_E \cdot E \cdot \delta_e$  mißt. Um den wahren Teilchenstrom  $I'$  zu erhalten, muß der gemessene Strom durch  $E$  geteilt werden:  $I'(E) = I/E$ . Analog folgt für die *Massenabhängigkeit* der Transmission, daß ein am Empfänger beobachteter Teilchenstrom 'Masse'-korrigiert werden muß. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da die Energie- und Massenauflösung unabhängig von Energie und Masse der Ionen ist [119].

Eine gemessene Energie-Massen-Verteilung muß also entsprechend ihrer energie- und massenabhängigen Transmission korrigiert werden. Sinnvollerweise bezieht man die Transmission auf die gemessene Maximalenergie  $E_{\max}$  und Maximalmasse  $m_{\max}$ , um einen dimensionslosen Korrekturfaktor  $K(E, m)$  zu erhalten und Intensitätsverluste zu niedrigen Energien und Massen zu vermeiden. Der korrigierte Teilchenstrom ergibt sich dann zu

$$I'(E, m) = K(E, m) \cdot I(E, m) \quad \text{mit} \quad K(E, m) = \frac{E_{\max}}{E} \cdot \frac{m_{\max}}{m} \quad (12)$$

### 3.4. Energie- und Masseneichung

*Energieeichung:* Eine Energieeichung des Energie-Masse-Analysators wurde nicht durchgeführt. Zum einen fehlte wie erwähnt eine geeignete Ionenquelle, zum anderen ist die Festlegung der Ionenenergie durch das elektrische Sektorfeld eindeutig. An die beiden Kondensatorplatten wurde symmetrisch zur Erdung (0 V) jeweils die Spannung  $\pm U_e$  angelegt. Die Potentialdifferenz  $\Delta\Phi$  beträgt damit  $U_e - (-U_e) = 2U_e$ . Da der Abstand  $d$  (8 mm) der Kondensatorplatten klein gegen den Krümmungsradius  $r_e$  (80 mm) ist, kann  $\hat{E} = 2 \cdot U_e / d$  gesetzt werden und es folgt aus Gleichung 7:

$$E_{Ion} = 10 \cdot q \cdot U_e \quad (13)$$

#### *Masseneichung*

Mit Edelgasplasmen (Helium, Neon und Argon) wurden im Energiebereich von 60 - 200 eV Massenspektren in 5 eV-Schritten in Abhängigkeit vom Spulenstrom des Magnetfeldes aufgenommen. Aus dem Vergleich der eindeutigen He-, Ne- und Argon-Peaks konnte eine Eichung der Massen-Spulenstrom-Abhängigkeit vorgenommen werden. Wird Gleichung 8 nach dem Massenfaktor  $k_i$  aufgelöst, so folgt mit der Annahme eines linearen Zusammenhangs von Spulenstrom  $I$  (energie- und massenkorrigiert) und Magnetfeld  $\hat{B}$ :

$$k_i = l_i \cdot \left( \frac{I_i}{I_0} \right)^2 \quad (14)$$

$I_0$  ist hier der Spulenstrom, zu dem der Massenpeak von  $H^+$  bei einer eingestellten Kondensatorspannung (und damit Energie) beobachtet wird. Mit dem Ansatz

$$m_i = A_1(E) + A_2(E) \cdot \left( \frac{I_i}{I_0} \right)^2 \quad (15)$$

wurde eine Anpassung an die Eichmassen der Edelgasplasmen angeführt. Der Koeffizient  $A_1(E)$  berücksichtigt die Remanenz des Polschuhs.

Ein unbekanntes Massenspektrum wird zuerst mit den aus Helium, Neon und Argon erstellten Massen-Spulenstrom-Listen verglichen und eindeutig erkannte Massen bestimmt. Das waren meist  $H^+$ ,  $H_3^+$  und  $H_2O^+$ , da diese Massen über einen breiten Energiebereich ein deutliches Signal zeigten. Dazu wurden die obigen Koeffizienten berechnet, die restlichen Massen zugeordnet und nochmal mit der Spulenstrom-Liste verglichen. Die

Masse 44 (CO<sub>2</sub>) konnte mit einer Genauigkeit unter 0.5 amu erkannt werden. Allerdings macht diese Genauigkeit wegen der schlechteren Massenauflösung nur Sinn, wenn der Peak wie im Falle von CO<sub>2</sub> einer einzelnen Masse zugeordnet werden kann.

#### 4. Wasserstoffimplantation aus dem RF-Plasma

Die in Kapitel VI beschriebenen Phänomene der Wechselwirkung von Teilchen mit Graphit sind abhängig von Energie, Fluß, Winkel und von der Zusammensetzung des einwirkenden Teilchenstrahls. Für ein RF-Plasma als Ionenquelle (Kapitel VI.4.1) werden diese Größen hauptsächlich durch den Gasdruck, die Frequenz und die eingespeiste Leistung vorgegeben. Allerdings ist dieser Zusammenhang nicht eindeutig, da im Falle eines 'realen' Plasmas die Anzahl der Experimentparameter (z.B. das Wand- bzw. Probenmaterial, die Plasmachemie, usw.) schnell ansteigt. So wird z.B. nach Aus- bzw. Einbau der Plasmakammer (Probenwechsel) eine langsame Konditionierung beobachtet: die Biasspannung, die Abstimmung des Senders und der Plasmastrom nehmen erst nach 1 bis 2 Tage konstante Werte an. Deshalb wurde für jedes in Kapitel VII beschriebene Experiment die Energie- und Massenverteilung (Kapitel V.4.2) gemessen und zusammen mit der Plasmaionenstrommessung (Vakuumcup) der Wasserstofffluß auf die Proben bestimmt (Kapitel VI.4.3).

##### 4.1. Das RF-Plasma: Grundlagen und Potentialverteilung

Die unter Kapitel VI.2 beschriebene Plasmakammer gleicht einem geschlossenen, asymmetrischen Planardiodensystem. Beide Elektroden stehen parallel zueinander, die Ränder der topfförmigen Leistungselektrode sind bis nahe an die geerdete Probenelektrode herangezogen (asymmetrische Anordnung). Die Abschirmung schließt mit der Probenplatte das Kammervolumen vollständig ein. Diese Konfiguration weist eine höhere Plasmadichte und damit einen höheren Ionenstrom gegenüber offenen Systemen auf [120]. Die Mechanismen einer RF-Gasentladung werden in der Folge stark vereinfacht beschrieben. Detaillierte Darstellungen sind z.B. bei Chapman [121] oder Stangeby [116] zu finden.

Nach Einschalten des Senders bilden sich zwischen den Elektroden innerhalb weniger RF-Perioden [121] die verschiedenen Bereiche des RF-Plasmas aus. Eine wichtige Größe ist dabei die Plasmafrequenz  $f = (ne^2/\epsilon_0 m)^{1/2}$ , die angibt, bis zu welcher Frequenz ein geladenes Teilchen der Masse  $m$  in einem Plasma der Dichte  $n$  dem elektrischen Wechselfeld folgen kann. Infolge ihrer kleinen Masse liegt für Elektronen  $f_e$  im Gigahertzbereich ( $n = n_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), deshalb können sie dem elektrischen Wechselfeld

(25 MHz) folgen und Energie ( $T_e \sim 2 \text{ eV}$  [121,116]) aufnehmen. Durch Stöße mit den Ionen (Impulsänderung) wird ihre Bewegung ungerichtet und sie können näherungsweise als Kollektiv (Gas) mit einer konstanten Mobilität  $\mu_e$  behandelt werden.

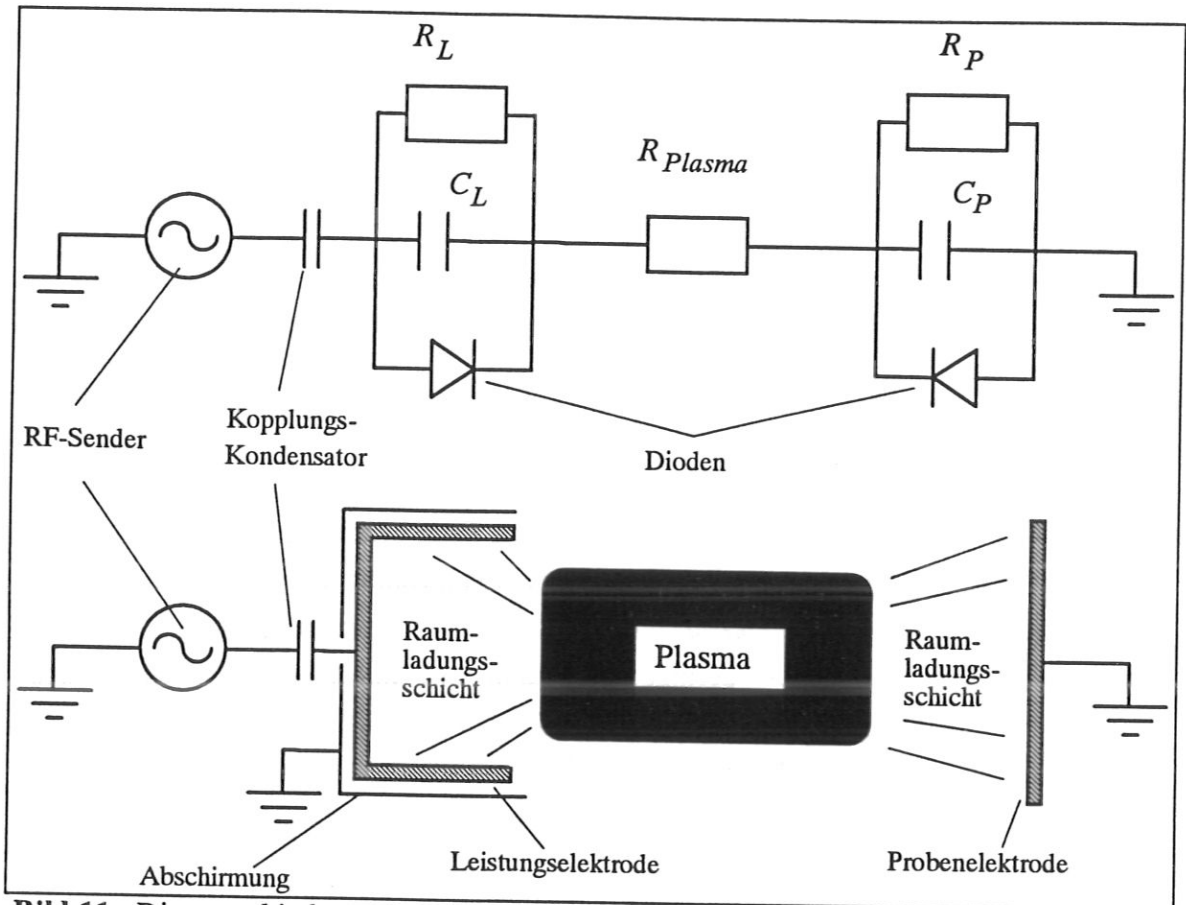
Ebenfalls durch Elektronenstöße werden die Neutralgasmoleküle ionisiert ( $e^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+, \text{H}^+ + \dots$ , andere Ionisationsmechanismen sollen hier nicht betrachtet werden), können aber wegen ihrer Massenträgheit ( $f_i \leq 10 \text{ MHz}$ ) nur wenig Bewegungsenergie aufnehmen. In dem Druckbereich von Niederdruckplasmen (0.1 bis 100 Pa) wird im allgemeinen angenommen [122], daß die Ionen jeden Energieüberschuß (Bewegungs- bzw. Anregungsenergie) sofort an das Neutralgas abgeben: sie sind annähernd im thermischen Gleichgewicht mit dem Neutralgas. Die Iontemperatur wird meist auf  $T_i \sim 0.04 \text{ eV}$  (oder 500 K) geschätzt [121]. Eine weitere strenge Annahme ist, daß die Dichte der Elektronen und Ionen groß genug ist, um ein Kollektivmodell zu rechtfertigen, aber zu klein für die Anwendung der Magnetohydrodynamik: die elektrischen Felder der Ionen und Elektronen beeinflussen sich gegenseitig nicht [116,123].

Wegen ihrer höheren Mobilität gegenüber den Ionen ( $\mu \propto m^{-1}$ ) diffundieren die Plasmaelektronen schneller aus dem Plasmavolumen und werden von den umgebenden Wänden aufgenommen. Das Plasma verarmt an Elektronen und nimmt ein positives Plasmapotential  $U_P$  gegenüber dem Wandpotential an. Dieses Plasmapotential steigt weiter an, bis sich durch die rückhaltende Anziehung der positiv geladenen Plasmawolke auf die Elektronen ein Gleichgewicht zwischen den Elektronen- und Ionenflüssen zu den Wänden ausbildet. Zwischen den Wänden und der Plasmawolke entstehen die sogenannten Raumladungsschichten (engl. *sheath*), die die beiden Potentiale voneinander abschirmen. Wird eine Fläche (z.B. die Leistungselektrode) kapazitiv von dem Umgebungspotential (Wände) isoliert, so nimmt sie einen Wert zwischen Wand- und Plasmapotential an [121]: das Floatingpotential oder die (Self-)Biasspannung  $U_{Bias}$ .

Nach Koenig und Maissel [124] kann ein RF-Plasma näherungsweise durch eine Ersatzschaltung von Widerständen und Kapazitäten (Bild 11) beschrieben werden :

- Die Potentialunterschiede zwischen Plasmawolke und Raumladungsschichten werden durch Plattenkondensatoren der Kapazität  $C$  beschrieben.
- Leistungsverluste in den Raumladungsschichten und in der Plasmawolke werden durch Widerstände  $R$  dargestellt.
- Die Dioden repräsentieren den Gleichrichtereffekt der Raumladungsschichten als Folge der höheren Elektronenmobilität  $\mu_e$ .
- Die Leistungsverluste in der Plasmawolke (Elektronenstoßionisation) werden durch den Widerstand  $R_{Plasma}$  beschrieben.





**Bild 11:** Die verschiedenen Bereiche eines RF-Plasmas können mit einem Ersatzschaltbild beschrieben werden. Der Gleichrichtereffekt der Raumladungsschichten (Sheath) wird durch Dioden dargestellt [120], der Leistungsverlust durch die verschiedenen Ionisierungsprozesse wird durch den ohmschen Widerstand  $R_{Plasma}$  wiedergegeben.

Für Niederdruckplasmen (0.1 - 100 Pa) können die Ionen- und Elektronendichten innerhalb der Raumladungsschichten als klein angesehen werden ([121,116]). Damit können Leistungsverluste in den Raumladungsschichten vernachlässigt werden und für die an der Leistungselektrode entstehende Biasspannung  $U_{Bias}$  (s. Bild 11 und Bild 12) läßt sich der Ausdruck ableiten [120]:

$$U_{Bias} = U_{RF} \cdot \frac{(C_L - C_P)}{(C_L + C_P)} \quad (16)$$

mit

$$U_{RF} : U_{RF}(t) = U_{RF} \sin(\omega t)$$

$C_P$  : Kapazität an der Probenplatte

$C_L$  : Kapazität an der Leistungselektrode

Der Potentialverlauf über den Abstand der Elektroden kann damit einfach interpretiert werden: zu der vom Sender abgegebenen Wechselfspannung  $U_{RF}(t)$  addiert sich nach dem

Kopplungskondensator die nach Gleichung 16 an der Leistungselektrode entstehende Gleichspannung  $U_{Bias}$ . Näherungsweise kann  $C \sim A/d$  ( $A$  Plattenfläche,  $d$  Abstand der Potentialflächen) gesetzt werden. Da die Fläche der Leistungselektrode etwa doppelt so groß wie die der Probenelektrode ist, folgt bei gleichem Abstand  $d$ :  $U_{Bias} > 0$ . Das Plasmapotential  $U_P(t)$  (Bild 12) folgt dieser Gesamtspannung  $U_{RF}(t) + U_{Bias}$ , wird aber unterhalb  $U_{Bias}$  abgeschnitten. Bei niedrigen Frequenzen folgt das Plasmapotential exakt dem RF-Feld bis zur Biasspannung und nimmt kurzzeitig ( $\Delta t$ ) deren Wert an. Bei hohen Frequenzen nähert sich  $U_P(t)$  der idealen Sinusform an.

Eine RF-Entladung hat somit gegenüber Gleichspannungsentladungen den Vorteil, daß eine Anpassung der Plasmakammer- und der Senderimpedanz mit einer Abstimmungseinheit (Kapitel V.2.5) möglich ist. Die Senderleistung kann deshalb mit einem hohen Wirkungsgrad in das Gasvolumen eingespeist werden [121]. Damit ist eine Zündung der Entladung bei niedrigeren Basisdrücken möglich. Das führt wiederum zu höheren Ionisierungsgraden (kleine Dichten  $\rightarrow$  geringe Rekombination) und Wandflüssen bei gleicher eingespeister Leistung. Für das Experiment war weiter wichtig, daß es - wie im nächsten Kapitel gezeigt wird - in Abhängigkeit von der Frequenz und Ionenmasse hohe Ionenströme über einen breiten Energiebereich geben kann (im Gegensatz zu Gleichspannungsentladungen).

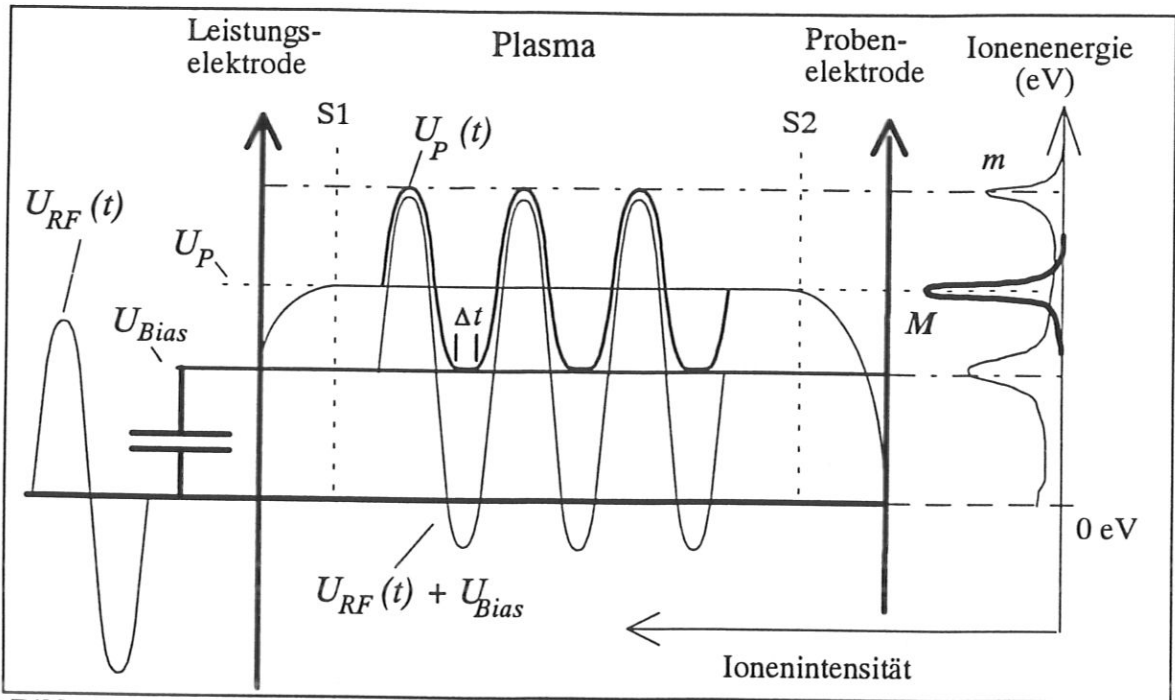
#### 4.2. Energieverteilung und Plasmaparameter des RF-Plasmas

Für die Implantationsexperimente ist eine genaue Kenntnis des Teilchenflusses auf die Probe notwendig. In Anlehnung an die Gaskinetik kann man die Stromdichte  $J_i$  am Ort des Eintritts in die Raumladungsschicht (Bild 12: S1 oder S2) für ein Teilchen  $i$  mit der mittleren Geschwindigkeit  $\langle u_i \rangle = (8kT_i/\pi m_i)^{1/2}$ , der Masse  $m_i$  und der Ladung  $qe$  [121] angeben:

$$J_i = 1/4 \cdot qe \cdot n_i \cdot \langle u_i \rangle \quad (17)$$

Unter Vernachlässigung von Stößen (s.o.) innerhalb der Raumladungsschicht entspricht  $J_i$  auch dem Ionenfluß auf die Wand. In einem Plasma werden jedoch die Ionen gemäß dem Bohm-Kriterium vor Eintritt in die Raumladungsschicht auf die Geschwindigkeit  $u_i(\text{Bohm}) > (kT_e/m_i)^{1/2}$  beschleunigt. Das Bohm-Kriterium wurde zwar für Gleichspannungsplasmen abgeleitet [121], gilt aber nach Riemann [125] auch für Wechselspannungsplasmen beliebiger Frequenz. Die Stromdichte  $J_i$  ist also an die Elektronentemperatur  $T_e$  gekoppelt und es gilt (für  $T_i \ll T_e$  im Plasmaminneren [121,122]):

$$J_i = 0.61 \cdot q \cdot e \cdot n_i \cdot (kT_e/m_i)^{1/2} \quad (18)$$



**Bild 12:** Die Energieverteilung von Plasma-Ionen verschiedener Massen lässt sich aus der Potentialverteilung ablesen [122]: leichte (und damit schnelle) Teilchen ( $m$ ) formen zwei deutliche getrennte Verteilungsmaxima, mit zunehmender Masse ( $M$ ) laufen diese Maxima bei dem mittleren Plasmapotential zusammen.

Aus dem Gleichgewicht des Ionen- und Elektronenflusses auf die Wände und der Gleichheit der Ladungsdichten im Plasmaminneren ( $n_i = n_e$ ) kann wieder mit dem Bohm-Kriterium aus der Differenz  $\Delta U$  (in V) zwischen Plasmapotential  $U_P$  und Floatingpotential (Biasspannung)  $U_{Bias}$  die Elektronentemperatur  $T_e$  (in eV) abgeleitet werden [121]:

$$T_e = \frac{2 \cdot e \Delta U}{\ln\left(\frac{m_i}{2.3 \cdot m_e}\right)} \quad (19)$$

Für die Energieverteilung der Ionen, die auf die Probenelektrode treffen, spielt das Bohm-Kriterium keine Rolle, da die Vorbeschleunigung ( $T_e \sim 2$  eV, s.o.) klein gegen die Potentialdifferenz zwischen Plasmapotential  $U_P$  und Umgebungspotential  $U_{wand}$  ist: im Falle der im Gegensatz zur Leistungselektrode ( $U_{wand} = U_{Bias}$ ) geerdeten Probenelektrode ist  $U_{wand} = 0$  V. Die Ionen, die in die Raumladungsschicht (bei S1 oder S2, Bild 12) diffundieren, werden durch den Potentialunterschied  $U_P - U_{wand}$  auf die Wand beschleunigt. Unter Vernachlässigung von Stößen in der Raumladungsschicht gelten für ihre Energieverteilung zwei Extrema [121]:

- Ist die Flugdauer  $t$  der Ionen durch Raumladungsschicht viel kleiner als die Periode  $T$  der Senderfrequenz, so erfahren sie das momentane Potential  $U_P(t)$ .

- Für  $t \gg T$  ist die Beschleunigung der Ionen durch das mittlere Potential  $U_P$  gegeben.

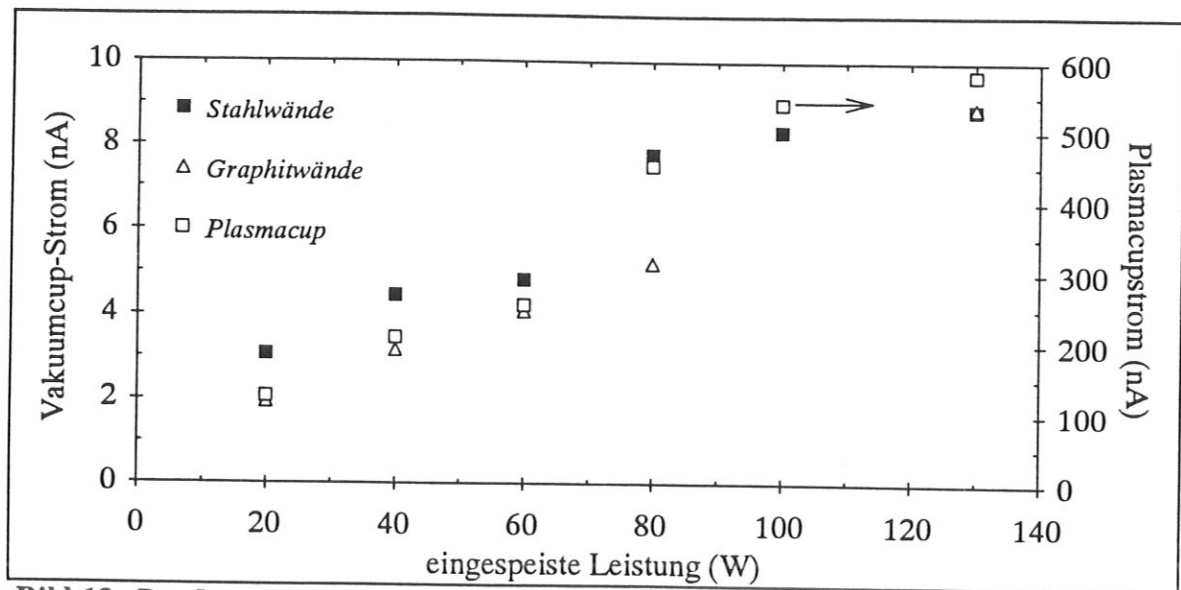
Für leichte und damit schnelle Ionen  $m$  ergibt sich eine Energieverteilung, die das momentane Plasmapotential  $U_P(t)$  wiedergibt und zwei Verteilungsspitzen entsprechend den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an den Potentialextrema von  $U_P(t)$  besitzt. Bei schwereren Ionen  $M$  laufen die Verteilungsspitzen immer mehr zusammen und gehen schließlich in eine Verteilungsspitze an der Stelle des mittleren Plasmapotentials  $U_P$  über.

Mit dem Plasmapotential, das aus der Form der Energieverteilung abgelesen werden kann, und der gemessenen Biasspannung kann aus Gleichung 19 die Elektronentemperatur und durch Einsetzen von  $T_e$  in Gleichung 18 die Elektronendichte abgeschätzt werden.

#### 4.3. Bestimmung des Wasserstoffflusses

Um die experimentellen Ergebnisse mit anderen derartigen Experimenten wie Ionenstrahlmethoden oder Fusionsmaschinenplasmen vergleichen zu können, ist die Bestimmung des effektiven Wasserstoffflusses auf die Probe notwendig. Zu den Experimenteinstellungen (Leistung, Proben, etc.) wurde mit dem Vakuumcup (Kapitel VI.2.6) die jeweiligen Plasmaionenströme gemessen. Bild 13 zeigt den Plasmaionenstrom für die beiden Experimente mit Stahl- bzw. Graphitwänden (Kapitel VII.1 und VII.2) in Abhängigkeit von der Senderleistung. Die maximale Leistung wird durch die in den Zuleitungen erzeugte Wärme begrenzt (über 80 Watt ist bereits Luftkühlung erforderlich), unter 20 Watt zündet das Plasma nicht. Die zum direkten Vergleich mit dem Vakuumcup eingetragenen Werte des in Kapitel VI.2.6 beschriebenen Plasmacups geben den qualitativen Verlauf des Ionenstromes gut wieder und bestätigen den Plasmacup als ein Instrument zur Beobachtung und Kontrolle des Plasmazustandes.

Aus der gemessenen Energie-Massenverteilung wurden die Anteile der einzelnen Ionensorten (Atome, Moleküle) durch Integration über alle Energien (s. Kapitel VII.2) bestimmt, so auch die für den Gesamtwasserstofffluß wichtigen Teilchen  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $C_xH_y^+$ ,  $HO^+$ ,  $H_2O^+$ . Mehrfach geladene Moleküle konnten nicht aufgelöst werden, da sie meist in den Peak einer niederen Masse fielen, z.B. fällt  $C_2H_2^{++}$  (Masse 26) in den Massenpeak von  $CH^+$  (Masse 13). Mit der üblichen Annahme, daß energetische Moleküle beim Eintritt in den Festkörper dissoziieren und ihre Energie auf ihre Einzelatome der Masse entsprechend verteilen, kann somit der Gesamtwasserstofffluß und die mittlere atomare Energie der Wasserstoffatome erhalten werden.



**Bild 13:** Der Ionenstrom, gemessen mit dem externen Faraday-Cup, auf die Graphitproben in Abhängigkeit von der eingespeisten Senderleistung mit Stahl- bzw. Graphitwänden. Ebenfalls eingetragen sind die Werte für den Plasmacup (leere Quadrate) zu dem Stahlwändenexperiment.

## 5. Analyse der Probe

### 5.1. Probenmaterial und -präparation

In den verschiedenen Experimenten (Kapitel VII) wurden Graphit- und SS304-Stahlproben untersucht. Die Graphitproben wurden aus Graphitblöcken der Spezifikation EK98 herausgeschnitten. EK98 ist ein isotrop gepreßter Graphit (s. Kapitel II.1) mit einer Dichte von  $1.85 \text{ g/cm}^3$ . Er besteht aus Graphitkörnern von ca.  $25 \mu\text{m}$  Durchmesser, die sich wiederum aus ca.  $10 \text{ nm}$  großen Kristalliten statistisch verteilter Ausrichtung zusammensetzen. Sein geringer Wärmeausdehnungskoeffizient und seine Hitzeschockbeständigkeit [126] empfehlen ihn als mögliches Reaktorinnenwandmaterial. SS304 wurde in Kapitel III beschrieben.

Aus den Grundstoffen wurden  $28 \text{ mm}$  durchmessende,  $1 \text{ mm}$  dicke Scheiben gedreht. Nahe dem Rand wurden vier  $1.5 \text{ mm}$  durchmessende Senkkopflöcher für die Befestigungsschrauben der Probenplatte gebohrt. Zentrisch wurde die  $\varnothing 0.1 \text{ mm}$  Austrittsöffnung zu dem Blendenrohr des Energie-Masse-Analysators (Bild 6) gebohrt. Zusätzlich wurde der Bereich mit Radius  $2 \text{ mm}$  um die Bohrung auf der Vakuumseite auf  $0.1 \text{ mm}$  Wandstärke abgefräst, um die Verweildauer der durchfliegenden Ionen in der Bohrung zu minimieren. Damit werden Störungen der Energie-Massen-Verteilung durch Stoßprozesse im Gas klein gehalten (die Bohrung zählt zum Gasvolumen [116]). Eine Störung der Plasmahomogenität kann vernachlässigt werden, da die Bohrung klein im Vergleich zur beobachteten Ausdehnung der Raumladungsschicht von  $\sim 1 \text{ mm}$  ist [116]. Die Proben wurden mit einer Diamantpaste (EK98) oder Feinstschleifpapier (SS304) poliert.

### 5.2. Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in den Proben mit der Ionenrückstoßanalyse (ERD)

Das Wasserstoffinventar wurde an der Van-de-Graaff Beschleunigeranlage mit der Methode der elastischen Ionenrückstoßanalyse (*elastic recoil detection*, kurz: ERD) bestimmt, die auf eine Beschreibung von Doyle und Percy [127] zurückgeht (Bild 14). Mit einem  $^4\text{He}^+$ -Strahl der Energie  $2.6 \text{ MeV}$  werden die in der Probe enthaltenen Wasserstoffatome herausgestoßen und in einem Silizium-Halbleiterdetektor nachgewiesen, dessen Ausgangssignale proportional zur Energie der einfallenden Teilchen sind. Diese Signale werden verstärkt und geformt, in einem Analog-Digital-Wandler digitalisiert und von einem Vielkanalanalysator aufgenommen. Bei bekannten Stoß- und Bremsquerschnitten der Heliumionen mit den Proben- bzw. den Wasserstoffatomen kann das entstandene Spektrum (Wasserstoffzählrate gegen Kanal bzw. Energie, Bild 15) mit dem Computer-

programm *LORI* [128] in ein Tiefenprofil (atomarer Wasserstoffanteil gegen Probentiefe) umgerechnet werden.

In der Experimentanordnung wurde der  $^4\text{He}^+$ -Strahl durch die Eintrittsbohrung auf die Probe unter einem Einfallswinkel von  $\alpha = 75^\circ$  zur Probennormalen gelenkt. Die Austrittsöffnung legte als Ausfallswinkel  $\beta$  ebenfalls  $75^\circ$  fest. Diese Strahlgeometrie wird als guter Kompromiß zwischen Tiefenauflösung und Analysetiefe beschrieben [129]. Der Anteil der direkt gestreuten Heliumatome wurde von einer hinter der Austrittsöffnung angebrachten SS304-Stopperfolie abgefangen: die Folienstärke liegt mit  $5 \mu\text{m}$  knapp über der mittleren Reichweite von Heliumatomen in diesem Energiebereich, während Wasserstoffatome die Folie mit einem Energieverlust passieren können. Für die Energie  $E(x)$  eines aus der Tiefe  $x$  gestoßenen Wasserstoffatoms gilt:

$$E(x) = k \cdot (E_{0,He} - \delta E_{He}) - \delta E_H - \delta E_{H,Folie} \quad (20)$$

mit:

$E_{0,He}$	: Anfangsenergie der Heliumatome
$\delta E_{He}$	: Energieverlust der He-Atome im Festkörper
$\delta E_H$	: Energieverlust der H-Atome im Festkörper
$\delta E_{H,Folie}$	: Energieverlust der H-Atome in der Stopperfolie
$k$	: kinematischer Massenfaktor des He-H- Zweierstoßes

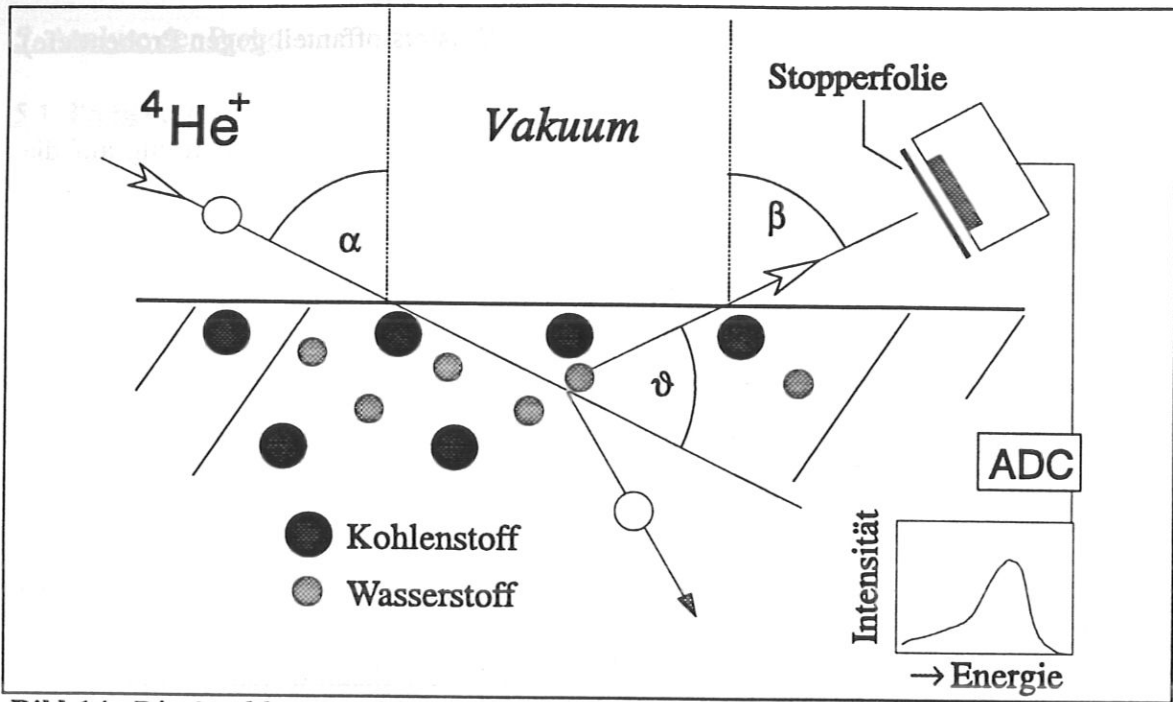
Bei bekanntem Energieverlust  $dE/dx$  der Materialien für Wasserstoff bzw. Helium und dem Wirkungsquerschnitt für den Wasserstoff-Helium-Zweierstoß kann aus der gemessenen Energieverteilung  $E(x)$  die Wasserstoffkonzentration als Funktion der Tiefe  $x$  berechnet werden. Die durchgezogene Kurve in Bild 15 spiegelt diese Umrechnung der *ERD*-Intensitäten in das bis zur Tiefe  $x$  integrierte Wasserstoffinventar in Abhängigkeit von der Tiefe wieder. Die Nachweisgrenze bzw. erreichbare Tiefe dieser Methode wird mit  $\leq 0.1$  atomaren Prozent bzw.  $\sim 1 \mu\text{m}$  angegeben [130,127], je nach Probenmaterial. Die theoretische Auflösung berechnet sich zu

$$\Delta E_d^2 = \Delta E_D^2 + \Delta E_{Geo}^2 + \sum_{i=1}^3 \Delta E_{ES,i}^2 + \sum_{i=1}^3 \Delta E_{MS,i}^2 + \Delta E_{Folie}$$

Dabei entsprechen

$\Delta E_D$	: Auflösung des Halbleiterdetektors,
$\Delta E_{Geo}$	: geometrischer Fehler, z.B. Raumwinkel etc.,
$\Delta E_{ES,i}$	: Energiestraggling im Festkörper,
$\Delta E_{MS,i}$	: Vielfachstreuung im Festkörper,
$\Delta E_{Folie}$	: Stopperfolienunregelmäßigkeiten,

mit  $i = 0$ :  $^4\text{He}^+$ -Strahl,  $i = 1$ : gestoßene Wasserstoffatome,  $i = 2$ : Stopperfolie.



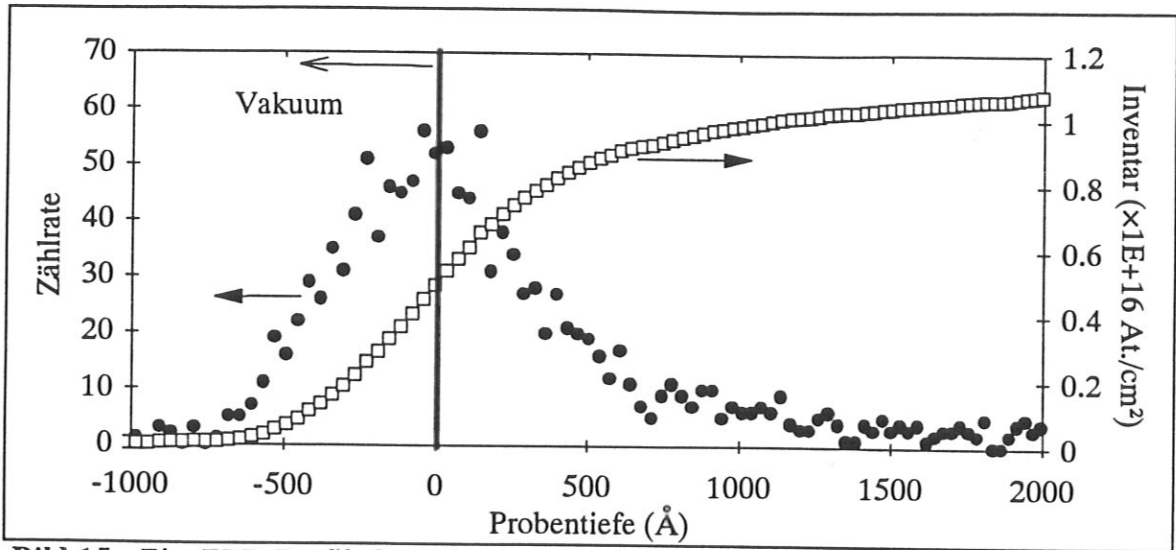
**Bild 14:** Die Strahlgeometrie der ERD-Anordnung: Der Einfallswinkel  $\alpha$  und der Ausfallswinkel  $\beta$  betragen jeweils  $75^\circ$ , der Streuwinkel  $\theta$  somit  $30^\circ$ .

Für die beschriebene Experimentkonfiguration ergibt sich eine gerechnete Auflösung von ca.  $600 \text{ \AA}$  bis in eine Tiefe von  $1000 \text{ \AA}$ . Ein Vergleich mit dem ERD-Profil in Bild 15, das ein Halbwertsbreite von etwa  $800 \text{ \AA}$  aufweist, ergibt eine akzeptable Übereinstimmung, da die Oberflächenrauigkeit in den gerechneten Wert nicht einbezogen wird. Das ERD-Profil zeigt den Oberflächenwasserpeak einer unbeschossenen SS304-Probe.

Um Änderungen durch den Ein- bzw. Ausbau des Plasmadeckels (neues Folienfenster, Winkelfehler der ERD-Einrichtung durch Probenjustierung, evtl. Verschiebung der Detektorbiasspannung) auszugleichen, wurde während der Experimente eine Energieeichung der Detektoranordnung mit dem Beschleuniger durchgeführt. Bei Energien zwischen  $2.0$  bis  $2.6 \text{ MeV}$  wurden Wasserstoffspektren aufgenommen. Die Lage der jeweiligen Wasserstoffpeaks in den Vielkanalanalysatorspektren wurden mit den entsprechenden gerechneten Energie  $E(x)$  für  $x = 0$  (Oberfläche) in Beziehung gesetzt und eine Energie-Kanal-Eichung bestimmt.

Bei den üblichen derartigen Untersuchungen von (leitenden) Proben kann mit einem zwischen Probenhalter und Erde geschaltetem Strommeßgerät der Analysestrahlstrom (und damit die Analysedosis) gemessen werden. Dieser Wert ist zusammen mit dem Detektorraumwinkel für die quantitative Auswertung eines ERD-Spektrums notwendig. In den hier beschriebenen Experimenten zum dynamischen Inventar war die direkte Analysestrahlstrommessung nicht möglich, da





**Bild 15:** Ein ERD-Profil des Wasserpeaks auf SS304-Stahl: die Zählrate des ERD-Detektors ist gegen die berechnete Tiefe aufgetragen, die endliche Ausdehnung wird von der Detektorauflösung bestimmt. Die durchgezogene Linie gibt das jeweils bis zur Tiefe  $x$  integrierte Wasserstoffinventar in Atome/cm<sup>2</sup> (Programm LORI [128]) wieder.

- die Probe über die Probenplatte und deren Aluminiumstützen direkten Kontakt mit dem Pumpstand (Masse) hat und
- während der Entladung der Plasmastrom mitgemessen wird.

Zu Anfang der Versuche wurde der Strahlstrom vor und nach Aufnahme eines ERD-Spektrums mit einem durch einen Schraubmanipulator ein- bzw. ausfahrbaren Faraday-Cup gemessen und daraus die (gemittelte) Analysedosis berechnet. Da der Beschleuniger keine automatische Regelung des Analysestrahls besitzt (wozu wiederum eine Messung des Strahlstroms als Rückmeldesignal notwendig wäre), traten je nach Beschleunigerkonditionierung Strahlstromschwankungen bis 50% innerhalb der Messung (Dauer ca. 400-1000 s) auf. Dementsprechend groß waren die Unsicherheiten der damit berechneten Wasserstoffgehaltswerte.

Deshalb wurde der Meßvorgang in mehrere solche Schritte unterteilt (s. ausführlich Kapitel VI.6.2). Dazu wurde der Faraday-Cup zur Analysestrahlstrommessung (*Analysecup*) auf einen Hebelarm montiert, der mit einem Hubmagneten bewegt werden konnte. Damit konnte der Analysecup in Sekundenbruchteilen in den Ionenstrahl hinein- und wieder herausgeschwenkt werden. Aus der Beobachtung des Strommeßgerätes, an das der Analysecup angeschlossen war, konnte die Schaltzeit zwischen voller Strommessung (Analysecup im Strahlverlauf) und freiem Probenbeschuß (Analysecup ganz herausgeschwenkt, keine Abschattung durch Analysecup-Rahmen) zu < 0.1 Sekunden geschätzt werden. Diese Zeitspanne wurde bei der Auswertung (Analysedosis) berücksichtigt. Zusätzlich wurde das Experiment größtenteils auf Computersteuerung umgestellt (Kapitel VI.6).

### 5.3. Untersuchung der Probenoberfläche mit der Rutherford-Rückstreuanalyse

Untersuchungen der Wandbestandteile in den verschiedenen Fusionsmaschinen zeigen, daß die Oberflächen dieser Proben stark verunreinigt sind. So finden sich z.B. auf einem Kohlenstoff-Limiter von JET nahezu überall solche Elemente, welche aus anderen Bestandteilen der Reaktorwand zerstäubt und dort redeponiert werden. Eine Möglichkeit, solche Fremdatom-Verunreinigungen in der obersten Schichten (ca. 10  $\mu\text{m}$ ) von Festkörperoberflächen nachzuweisen, bietet die *Rutherford-Rückstreuanalyse* (*Rutherford Backscatterin Spectroscopy*  $\rightarrow$  *RBS*, Bild 16, z.B. in [131]):

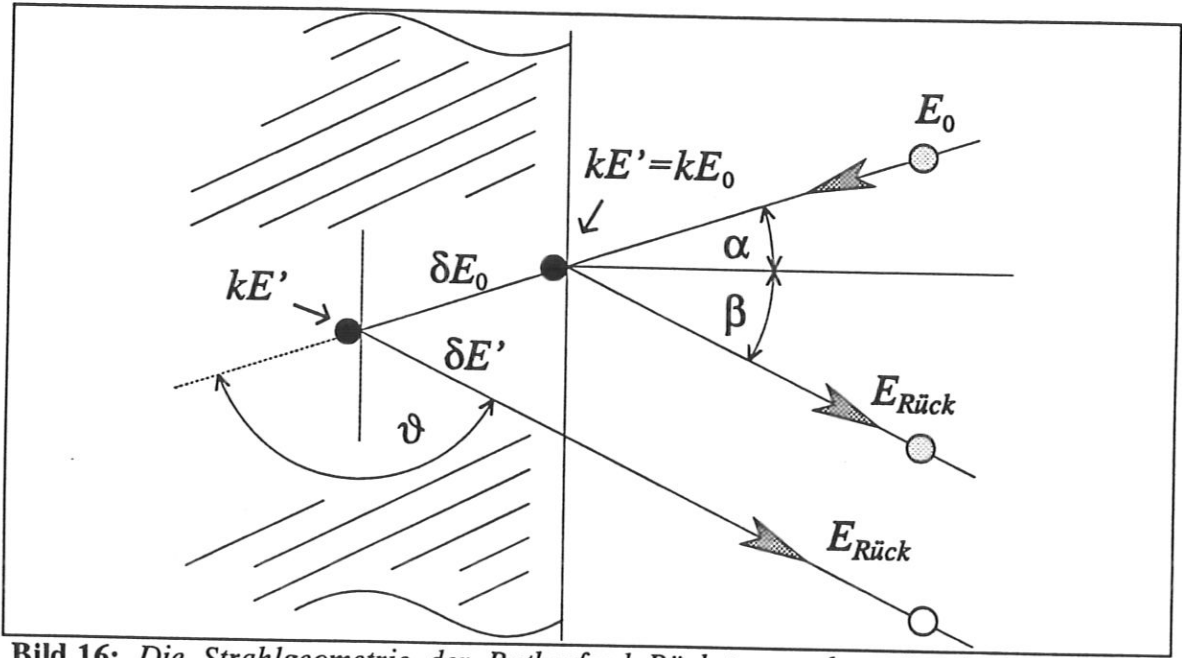
Ein Ionenstrahl (meist Helium) der Energie  $E_0$  ( $\sim 1 - 2$  MeV) wird unter dem Einfallswinkel  $\alpha$  auf eine Probe gelenkt und die Energieverteilung  $E_{\text{Rück}}$  der unter dem Austrittswinkel  $\beta$  an der Probe rückgestreuten Ionen aufgezeichnet. Aus  $\Delta E = E_0 - E_{\text{Rück}} = E_0 - k \cdot E_0$ , dem durch den kinematischen Massenfaktor  $k$  des Ion-Atom-Zweierstoßes gegebenen Energieverlust, kann auf die Masse des Oberflächenatoms geschlossen werden. Für tieferliegende Atome müssen die Energieverluste der Ionen auf dem Weg zum Stoßpartner ( $\delta E_0$ ) und wieder zurück zur Oberfläche ( $\delta E'$ ) in die Rechnung miteinbezogen werden.

Die Energie  $E_{\text{Rück}}$  der detektierten Ionen berechnet sich damit zu:

$$E_{\text{Rück}} = k \cdot (E_0 - \delta E_0) - \delta E'$$

- mit
- $k$  : Kinematischer Massenfaktor des Zweierstoßes der  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen mit dem Probenatom
  - $E_0$  : Energie der einfallenden  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen
  - $\delta E_0$  : Energieverlust der  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen im Festkörper vor dem Stoß
  - $\delta E'$  : Energieverlust der  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen im Festkörper nach dem Stoß

Die Proben wurden am Rückstreutopf des Van-de-Graaf Beschleunigers mit einem  ${}^4\text{He}^+$ -Strahl der Energie 2.5 MeV untersucht. Dazu mußten die Proben aus der Plasmakammer ausgebaut werden und über Luft zum Rückstreutopf transportiert werden (ex-situ!). Verunreinigungen durch Fremdatome beim Transport (aus der Luft, z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.) müssen berücksichtigt werden. Der Ionenstrom betrug 15 nA auf eine Fläche von ca. 1  $\text{mm}^2$ . Ein Spektrum wurde mit einer Fluenz von 8  $\mu\text{C}$  ( $\equiv 5.0 \times 10^{13}$   $\alpha$ -Teilchen) aufgenommen. Die Strahlgeometrie (Bild 16): Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$ , Austrittswinkel  $\beta = 15^\circ$  (jeweils zur Oberflächennormalen), Streuwinkel  $\vartheta = 165^\circ$  und Detektorraumwinkel 1.1 mrad.



**Bild 16:** Die Strahlgeometrie der Rutherford Rückstreuanalyse. In der eingesetzten Experimentanordnung betrug Einfallswinkel  $\alpha = 0^\circ$ , der Ausfallswinkel  $\beta = 15^\circ$  und damit der Streuwinkel  $\vartheta = 165^\circ$ .

## 6. Durchführung der Experimente

### 6.1. Einbau und Justierung des Plasmakammer

Alle Bauteile und Proben wurden vor dem Einbau in einem Aceton-Ultraschallbad gereinigt. Die in Kapitel VI.5.1 beschriebenen Proben wurden in die Probenplatte eingeschraubt. Mit Hilfe von Laser und Lupe wurde die Plasmakammer justiert:

1. Ein Laser wird so ausgerichtet, daß sein Lichtbündel wie der *ERD*-Analysestrahl zentrisch durch das Blendensystem vor der Plasmakammer (Bild 6/13) läuft.
2. Die Probenplatte (Bild 7/9) wird mit Stellschrauben so verschoben, daß der Strahlfleck des Laserstrahls auf der Probe ca. 1 mm Abstand zur Probenbohrung aufweist. Damit wird zum einen die Messung nicht durch Streuung an der Probenbohrungskante verfälscht. Zum anderen liegt der Analysefleck so nahe an der Probenmitte, daß die Energie-Massenverteilung mit der durch die Probenbohrung gemessenen Verteilung gleichgesetzt werden kann. Gleiches gilt für den mit dem Vakuumcup bestimmten Fluß (Kapitel VI.2.7).
3. Die Probenplatte wird zusammen mit den Halterungen so verschoben, daß die Probenbohrung zentrisch über der Eintrittsöffnung des Blendenrohrs steht. Mitunter müssen die Schritte 1 und 2 mehrmals iterativ wiederholt werden.
4. Die Leistungselektrode samt Abschirmung (aber ohne Helium-Stopperfolie) wird auf die Probenplatte gesetzt. Sie wird so festgeschraubt, daß der Laserstrahl zentrisch durch die *ERD*-Eintrittsbohrung und wieder durch die Austrittsbohrung läuft. Mit dem Rohraufsatz (Bild 7/1) kann noch genauer nachjustiert werden.
5. Der *ERD*-Detektor wird so festgeklemmt, daß der von der Probe reflektierte Strahl mittig durch die Detektorblende fällt. Schließlich wird die Stahlfolie eingesetzt.

Der Flanschdeckel mit dem Aufbau wird in den Pumpstand 'Bombardino' eingesetzt und so gedreht, daß die Positionsmarkierungen von Deckel und Pumpstand fluchten. Damit werden Abweichungen von der optimalen Strahlführung auf unter 0.3 mm am Flansch-Außenrand ( $\varnothing$  690 mm) gedrückt. Da die letzte Blende ( $\varnothing$  0.5 mm) des Analysestrahls ca. 10 cm vor der 1 mm Eintrittsbohrung der Plasmakammer und 20 cm vom Außenrand entfernt sitzt, ergibt sich mit einer Fehlstellung von 0.3 mm eine Versetzung des Strahls in der Eintrittsbohrung um 0.15 mm. Damit bleibt der Strahl immer innerhalb der Lochweite von 1 mm, die *ERD*-Messung kann durch eine Fehlstellung (Streuung) nicht verfälscht werden.

## 6.2. Aufnahme eines Wasserstoff-Tiefenprofils

Der Van-de-Graaff-Generator wurde auf 2.6 MV hochgefahren und ein möglichst stabiler Zustand eingestellt. Erreichbar waren Einstellungen, bei denen der Helium-Strahlstrom (Analysecup, s. Bild 17/oben links und Bild 20) ca. 5 % um den jeweiligen Mittelwert von 100 - 150 nA mit einer Periode von maximal 5 - 10 Sekunden schwankte.

Gestartet wurde eine Tiefenprofilaufnahme mit der Messung des Analysestrahlstromes, d.h. der Analysecup befand sich im Strahlengang. Dabei wurde die Pulse des Stromintegrators (ein Puls entspricht  $10^{-8}$  Coulomb) über eine Zeitspanne  $\Delta t = T_2 - T_1$  (meist 10 s) aufaddiert und gemittelt, um Strahlschwankungen auszugleichen. Zum Zeitpunkt ( $t = T_2$ ) wurde der Analysecup aus dem Strahlengang geschwenkt und der Vielkanaler und damit die Aufnahme eines ERD-Spektrums gestartet. Nach einer Meßdauer  $\Delta t = T_3 - T_2$  (meist 40 s) wurde der Vielkanaler gestoppt, der Analysecup wieder in den Strahlengang geschwenkt und der Analysestrahlstrom eine Zeit  $\Delta t = T_4 - T_3$  gemessen.

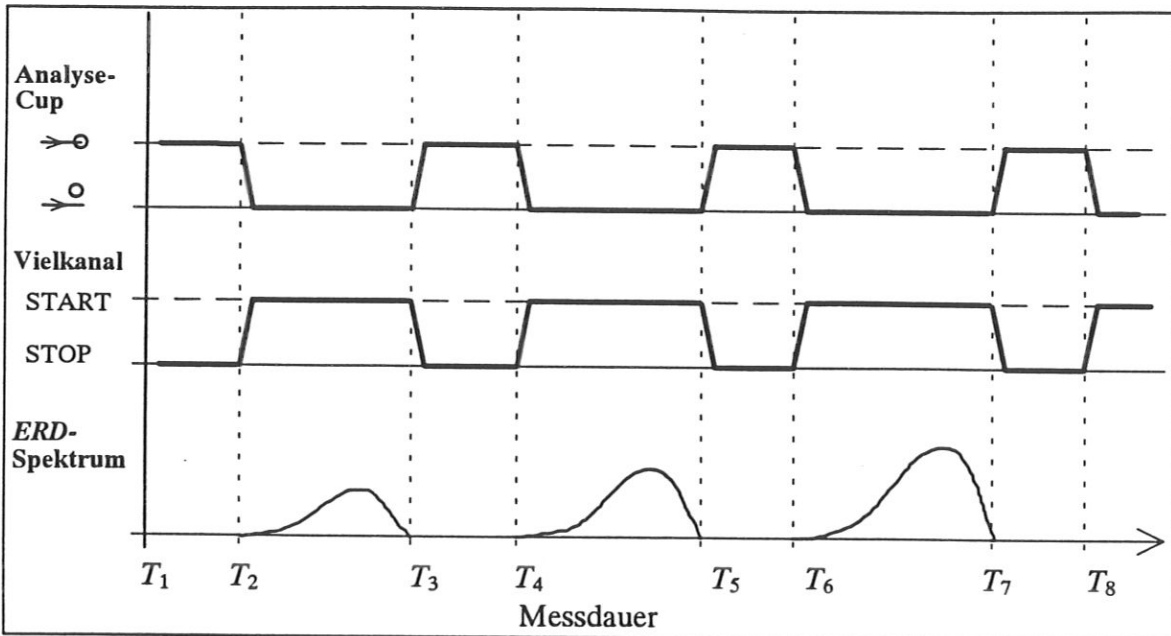
Diese Schritte wurden solange wiederholt (ca. 10 - 20 mal, entsprechend einer Meßdauer von 400 - 1000 s), bis die Anzahl der in das Spektrum gezählten Ereignisse (das Wasserstoffinventar) eine ausreichend gute Statistik aufwies ( $> 1000$  counts). Zum Ende jeder Analysestrahlstrom-Messung wurden alle Parameter abgefragt und zusammen mit den Analysecupwerten abgespeichert. Messungen mit zu starken Analysestrahlschwankungen wurden nicht gewertet. Bild 20 gibt einen Überblick in die für alle Experimente eingesetzte Elektronik zusammen mit der in Kapitel VI.6.4 beschriebenen PC-Steuerung.

Um die Ansprechzeiten des Analyse cups ( $< 100$  msec) einzubeziehen und Störungen (z.B. Störsignale) durch Ein- und Ausschaltspannungsspitzen des Hubmagneten auszuschließen, wurde zwischen den Schritten eine Verzögerung von 200 ms eingebaut. Lief vor der ERD-Messung ein Plasma-Implantationszyklus, so wurde eine Mindestpause von fünf Minuten eingelegt, um mögliche Störungen durch Diffusionsvorgänge (erwartete Zeitkonstante ca. 100 s, s. Kapitel V) des dynamischen Inventars zu umgehen. Mit dieser Methode wurden auch die Tiefenprofile aus Bild 15 und Bild 18 aufgenommen.

## 6.3. Das dynamische Wasserstoffinventar

Nach Erreichen des statischen Wasserstoffinventars  $c_{stat}$  wurden die Meßreihen zum dynamischen Inventar gestartet. Dabei bedeutet *statisch*:

- die Abstimmung der Plasmakammerimpedanz an den Sender bewegte sich innerhalb der gerätebedingten Schwankungen um die eingestellte Vorgabe, d.h. die eingespeiste



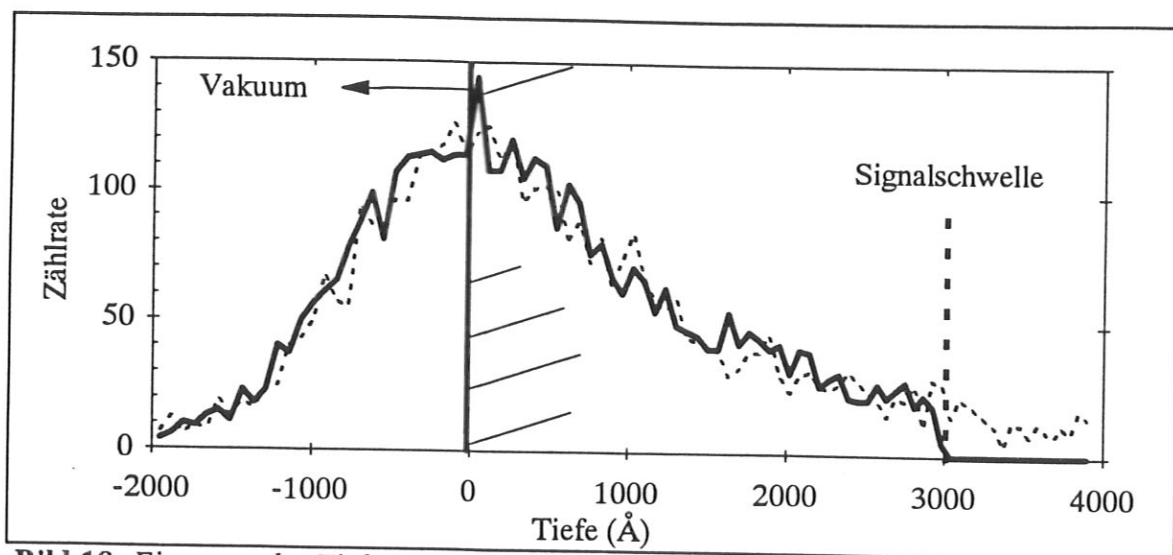
**Bild 17:** Der zeitliche Ablauf einer Wasserstoffinventar-Messung: Abwechselnd wird (z.B. von  $T_1$  bis  $T_2$ ) der Analysestrahlstrom gemessen (Analysecup im Strahlengang, s. Symbol), dann wieder der Analysecup aus dem Strahlengang herausgeschwenkt und ein ERD-Spektrum aufgenommen (z.B.  $T_2$  bis  $T_3$ ). Die pro Zeitabschnitt im Spektrum gezählten Ereignisse werden in ein Spektrum aufaddiert.

Leistung, die Biasspannung und der Plasmastrom (gemessen mit dem Plasmacup) nahmen konstante Werte an.

- das Integral über den Wasserstoffgehalt in der Probe änderte sich nicht innerhalb der Fehlergrenzen von einem Tiefenprofil zum anderen.

Bild 18 zeigt ein typisches ERD-Spektrum von Wasserstoff in Graphit. Der Peak des Tiefenprofils liegt wegen der mittleren projizierten Reichweite  $R_p \leq 100 \text{ \AA}$  der Ionen bei den gemessenen Energien ( $E_0 \leq 300 \text{ eV}$ , s. Kapitel VII) nahe der Oberfläche. Nach den Ausführungen in Kapitel V wird angenommen, daß sich dynamische Vorgänge innerhalb der Ionenreichweite abspielen. Um zeitliche Änderungen des statischen Inventars zu erfassen, genügt es, nur die ERD-Signale aufzuzeichnen, die von Wasserstoffatomen aus der Schicht von der Oberfläche bis  $R_p$  stammen. Die Aufnahme eines kompletten Tiefenprofils, die die Zeitspanne der dynamischen Vorgänge überschreiten würde, ist nicht notwendig.

Diese Schwellenschwelle wurde durch eine einstellbare Diskriminatorschwelle im Verstärkerschaltkreis realisiert. Eingestellt wurde die Schwelle, in dem die ERD-Signale in Koinzidenz mit den durchgelassenen Signalen der Diskriminatorschwelle geschaltet wurden. An dem entstandenen Spektrum (Bild 18, durchgezogene Linie) kann die Wirkung der Schwelle verfolgt werden: unterhalb der Schwellenschwelle werden keine Signale mehr aufge-



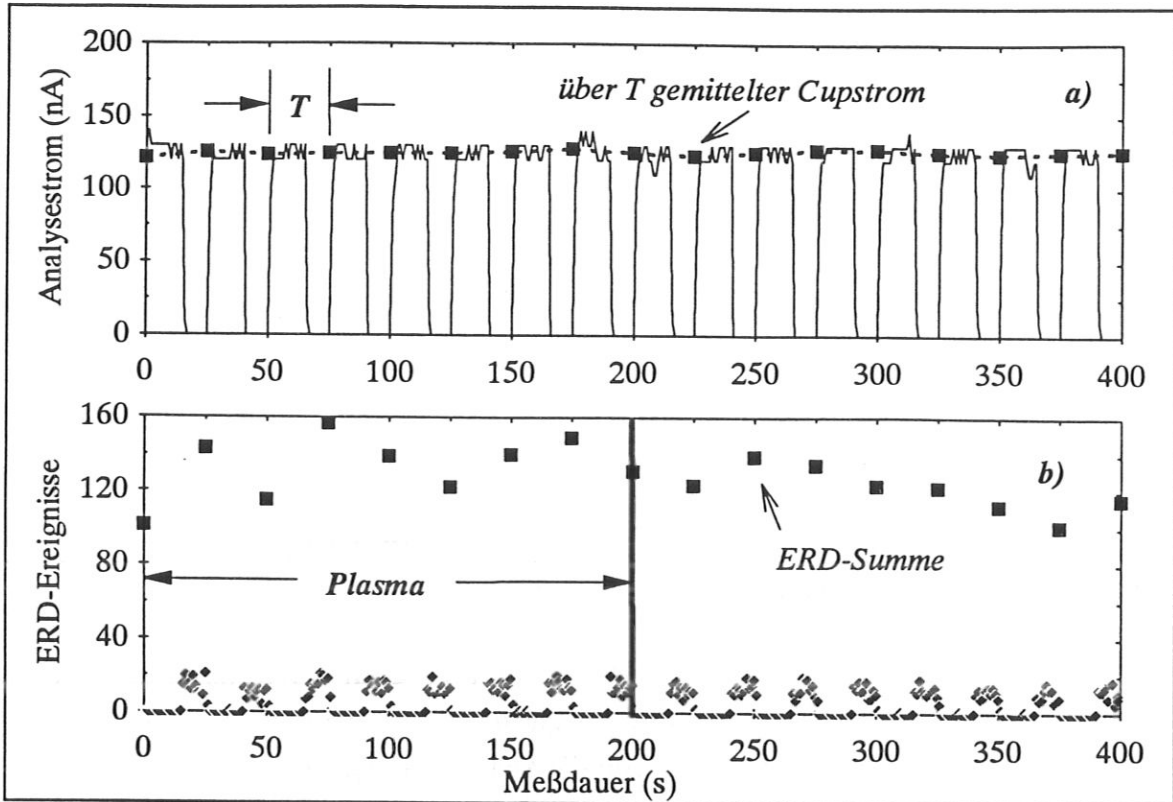
**Bild 18:** Ein normales Tiefenprofil (gestrichelte Linie) und ein Tiefenprofil, das die Wirkung der Signalschwelle demonstriert.

zeichnet. Durch die Auflösung des *ERD*-Detektors (und auch durch die Porosität der Materialien, insbesondere Graphit) wird der Peak der Tiefenprofile stark verbreitert. In den dynamischen Messungen wurde deshalb die Schwelle großzügig hinter den Wasserstoffpeak der Tiefenprofile gesetzt.

Mit dieser Einstellung wurden Meßzyklen durchgeführt, die im Prinzip wie die zum statischen Inventar ablaufen (Bild 17). Jedoch wird kein ganzes Tiefenprofil aufgenommen, sondern die Signale des *ERD*-Detektors, die über der Schwelle liegen, mit der Zeit aufgezeichnet. Als Zeiteinheit wurde eine Sekunde gewählt, für kleinere Zeitabschnitte war die Pulsrate von ca. 5-10 Hz bei den üblichen *ERD*-Analyseströmen von 150 nA und Wasserstoffinventaren um  $10^{16}$  Atomen/cm<sup>2</sup> zu gering.

Ein einzelner solcher Meßzyklus über 400 s wird in Bild 19 gezeigt. Ein Zyklus beginnt mit der Messung des Analysestrahlstroms (der Analysecup befindet sich im Strahlengang) über einen Zeitraum  $\Delta T = T_2 - T_1 = 15$  s (vgl. Bild 17). Anschließend wird der Analysecup herausgeschwenkt und in der Zeit  $\Delta T = T_3 - T_2 = 10$  s die *ERD*-Signale aufgenommen. Diese Schritte wurden 20 bis 40 mal wiederholt.

Die Rohdaten werden ausgewertet, in dem zuerst alle Werte der jeweiligen Periode  $T = T_{i+2} - T_i$  (meist 25 s, s. Bild 19b) summiert (*ERD*- und Plasmacupzählrate) oder über  $T$  gemittelt werden (Parameter wie Druck etc., Analysecupstrom). Bild 19 zeigt diese Schritte: in b) ist die Summe (volle Quadrate) der *ERD*-Signale pro Periode  $T$  eingetragen, die vollen Quadrate in a) bezeichnen die Mittelwerte des Analysecupstromes vor und nach den entsprechenden *ERD*-Perioden. Die einzelnen *ERD*-Summenwerte werden dann



**Bild 19:** Ein einzelner Meßzyklus einer dynamischen Messung: zum Zeitpunkt  $t=0$  s wurde das Plasma eingeschaltet und bei  $t=200$  s wieder ausgeschaltet. Die summierten ERD-Ereignisse in b) lassen in etwa schon ein dynamisches Wasserstoffinventar erkennen.

mit ihren zugehörigen Analysecupwerten auf den über gesamten Meßzyklus gemittelten Analysecupstrom normiert, um Strahlschwankungen auszugleichen.

Zum Zeitpunkt  $t = T_1$  wird auch die Gasentladung eingeschaltet und noch während des laufenden Zyklus wieder ausgeschaltet (in Bild 19 bei  $t = 200$  s). Als einen groben Hinweis auf eine Änderung des statischen Inventars lassen die ERD-Summenpunkte in Bild 19b) einen Anstieg beim Einschalten des Plasmas erkennen. Nach Ausschalten des Senders gehen die Punkte wieder auf den ursprünglichen Wert zurück.

Deutlich werden jedoch die Schwankungen in den Summenpunkten wie auch den Cupwerten, die je nach Beschleunigerkonditionierung noch wesentlich extremer ausfallen können. Um zu einer besseren Statistik und Genauigkeit zu kommen, wurden deshalb mehrere solcher Meßzyklen hintereinander ausgeführt. Computergesteuert (s. nächster Abschnitt) fängt jeweils zum Ende des vorhergehenden Zyklus nach einer Pause von 500 ms (Resetzeit aller Einstellungen) ein neuer Zyklus mit den gleichen Zeitvorgaben an. Die Meßwerte aller Zyklen werden in einem Zeitdiagramm wie in Bild 19 aufaddiert.



Aus den in Kapitel VII beschriebenen Ergebnissen läßt sich eine Empfindlichkeit dieser Methode von ca. 1 % bei einem stationären Inventar von  $4 \times 10^{16}$  Wasserstoffatomen/cm<sup>2</sup> ableiten, die allerdings für eine statistisch gesicherte Aussage eine entsprechend hohe Wiederholung solcher Meßzyklen verlangt. Die Fehler der dynamischen Messungen ergeben sich aus den Strahlschwankungen des Analysecupps (ca. 4 %) und dem statistischen Fehler der aufaddierten Meßwerte (je nach Zahl der Meßzyklen 3 - 5 %). Absolute Angaben werden von dem Fehler des Raumwinkels des ERD-Detektors dominiert: ~ 7 %.

#### 6.4. Die PC-Steuerung

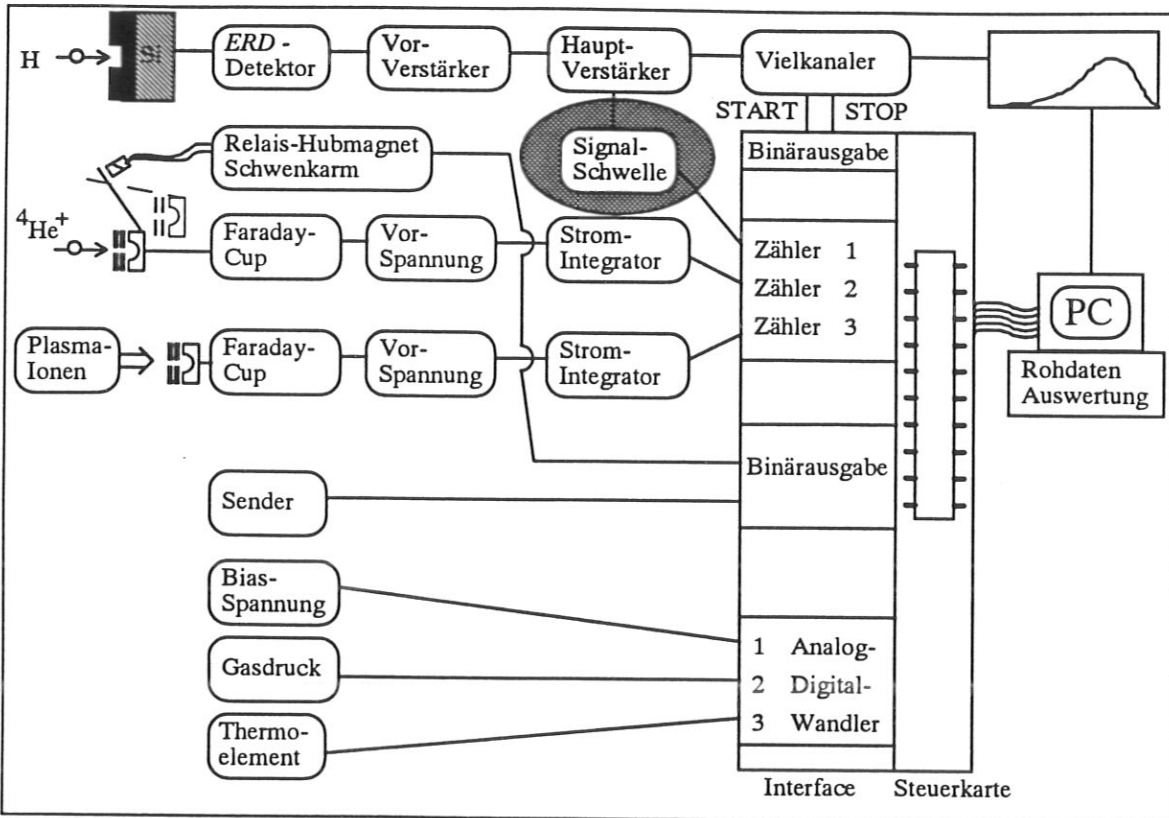
Die Komplexität des Experimentierbetriebs machte eine Automatisierung notwendig. Um die einzelnen Schritte - Implantation der Probe, Tiefenprofilaufnahme, Experimenteinstellungen überwachen bzw. regeln und Parameter mitschreiben - in Sekundenabständen mit der nötigen Präzision durchführen zu können, wurden das Experiment (einschließlich des Energie-Masse-Analysators) nahezu vollständig auf Computersteuerung (IBM-kompatibler PC) umgestellt. Dabei wurde ein am Institut entwickeltes modulares Datenerfassungssystem eingesetzt, das sich zusammensetzt aus (Bild 20)

- den Signalaus- bzw. eingabeeinheiten: 12 Bit Analog-Digital- und Digital-Analog-Wandlern, Timer/Counter-Modulen und binäre Ein- und Ausgabe-Karten,
- einem Interface, in das die obigen Einheiten eingesteckt und zusammengefaßt werden,
- der PC-Steuerkarte, welche den Datentransfer zwischen den Einheiten und dem PC-Prozessor kontrolliert.

#### *Zähler*

Zwischen dem (vom Programm ausgegebenen) START- und STOP-Signal werden folgende Signale erfaßt:

- die Signale der ERD-Elektronik,
- der Analysestrahlstrom: der mit dem schwenkbaren Analysecup aufgenommene Strahlstrom wird von einer speziellen Elektronik (*Digital Current Integrator*) in Ladungseinheiten aufgeteilt und kann somit "gezählt" werden.
- der Plasmacupstrom wurde zur Plasmakontrolle wie der Analysecupstrom mitgezählt



**Bild 20:** Gesamtbild der Experimentelektronik. Rautengemustert herausgehoben ist der Signalschweleneingang der ERD-Verstärkerkette, mit der das dynamische Wasserstoffinventar erfaßt wird.

### Analog-Digital-Wandler

Folgende Experimentparameter wurden auf diese Weise erfaßt:

- die Biasspannung (Analogausgang des Elektrometers)
- der Druck in der Plasmakammer (Analogausgang des Manometers)
- die Probenemperatur (Analogausgang der Thermoelement-Versorgungseinheit)
- die Spannung zwischen den Zylinderkondensatorplatten (elektrisches Sektorfeld) des Energie-Masse-Analysators (über einen Spannungsteiler)
- der Magnetfeldstrom (magnetisches Sektorfeld, Analogausgang des Steuernetzgerätes)

### Digital-Analog-Wandler

Ferngesteuert eingestellt wurden:

- der Magnetspulenstrom (magnetisches Sektorfeld, über das Steuernetzgerät)
- die Kondensatorspannung des elektrischen Sektorfelds (über das Steuernetzgerät)

### *Binärausgabe*

Damit wurden ein- und ausgeschaltet:

- der Hubmagnet des Analysecupps (über ein Relais)
- der RF-Sender (über Relaiseingang)
- einige Vielkanalerfunktionen (z.B. START/STOP)

### *Nicht PC-gesteuert wurden:*

- der Plasmakammerdruck (eigene Regelelektronik)
- der Beschleuniger
- die Senderleistung und Abstimmung (nicht regelbar)

Programmgesteuert wird die Messung abgebrochen, falls einer der eingestellten Parameter unter einen akzeptablen Wert fällt (Ausfall/Störung der jeweiligen Instrumente) oder an den Zählern keine Signale ankommen (Störung des Analysestrahls, der Analysecup-Mechanik, etc.).

## VII. Ergebnisse

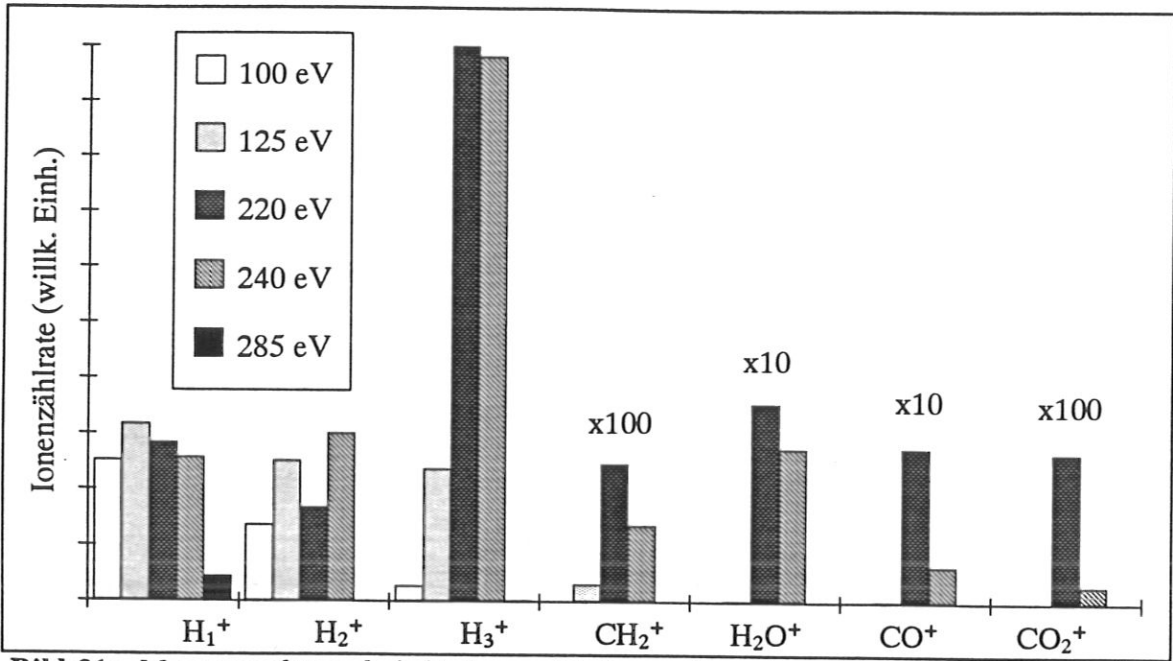
### 1. Experimente mit der Plasmakammer mit Stahlwänden

In der ersten Meßserie wurde die Plasmakammer mit Stahlwänden eingesetzt (Bild 7). Untersucht wurden nach Kapitel VI.5.1 hergestellte Graphitproben (EK98). In einer ersten Meßserie wurde für alle Leistungen die gleiche Graphitprobe verwendet. Zur Kontrolle wurde nach der Meßserie mit Graphitwänden (Kapitel VII.2) ein Experimentzyklus gestartet, in dem die Senderleistung konstant 130 Watt betrug. Die erste Meßreihe wird im weiteren Verlauf mit 'Langzeitprobe', die zweite Meßreihe mit 'W130\_Neu' bezeichnet.

#### 1.1. Energie-Massenverteilungen

In Bild 21 wird ein Massenspektrum zu verschiedenen Ionenenergien gezeigt, die den Anteil der verschiedenen Gasmoleküle am Gesamtspektrum wiedergeben. Bis ca. 100 eV werden hier nur die Wasserstoffionen  $H_1^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  beobachtet. Über 100 eV kommen auch die Signale höherer Massen  $CH_2$  bis  $CO_2$  dazu, die über 250 eV wieder zurückgehen. Schwere Massen (z.B. Eisen etc.) gingen im Rauschen des Channeltrons unter; die Intensität dieser Ionen war für einen sicheren Nachweis zu gering. Bei allen Senderleistungen lag der Prozentsatz der Wasserstoffionen am Gesamtstrom bei knapp 98.7 %, ca. 0.7 Prozent entfällt auf Wasser ( $H_2O^+$ ), 0.1 % auf  $CH_2$  und ca. 0.5 % auf  $CO$ , der Rest liegt nahe der Nachweisgrenze. Wasserstoffmolekülionen mit Kohlenstoff oder Sauerstoff spielen also für den Wasserstofffluß auf die Graphitprobe keine Rolle.

In Bild 22 werden die Energieverteilungen zu den verschiedenen Senderleistungen gezeigt. Die  $H_3^+$ -Ionenverteilungen über 20 Watt geben annähernd den Kurvenverlauf für ideale stoßfreie Plasmen wieder (s. Kapitel VI.4.2). Aus der Lage des Minimums kann damit auf das Plasmapotential  $U_p$  geschlossen werden (s. Bild 12). Aus der  $H_3^+$ -Verteilung bei 20 Watt kann geschlossen werden, daß die Ionen so langsam (kleine Energien) und damit die Transitzeit der Ionen durch die Raumladungsschicht so groß geworden sind, daß die Ionen jetzt das gemittelte Plasmapotential  $U_p$  wiedergeben (s. auch Bild 12).



**Bild 21:** Massenspektren bei fünf verschiedenen Energien. Die eingestellte Senderleistung betrug 130 Watt bei dem normalen Plasmakammerdruck 20 Pa und einer Proben­temperatur von 370 K.

Die Abweichung der Energieverteilungen und das Verhältnis der Ionenanteile kann mit Umladungsprozessen der Form  $A^+ + B \rightarrow A + B^+$  erklärt werden (s. Tabelle 1). Durch Dissoziation und Ionisation werden im Plasma  $H^+$ - und  $H_2^+$ -Ionen gebildet (Kapitel VI.4).  $H_3^+$ -Ionen entstehen dann durch die Reaktion (5) in Tabelle 1. Wegen des kleinen Wirkungsquerschnitts bei Energien unter 10 eV spielt die Reaktion (2)  $H^+ + H_2 \rightarrow H_3^+$  keine Rolle ([132,133,134]). Den großen Wirkungsquerschnitt der Reaktion (5) bei niedrigen Energien ( $\sim 1$  eV) deuten Davis und Vanderslice [134] mit einem Resonanzmechanismus, da die Bindungsenergien von  $H_2$  ( $E_B = 4.5$  eV) und  $H_3^+$  (4.2 eV) sehr ähnlich sind. Die anderen Reaktionen (2) und (3) haben einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt, (1) und (4) ändern die Ionenanteile nicht. Für das Verhältnis der Ionenanteile in der Plasmawolke (niedrige Ionenenergien  $T_i \sim 0.04$  eV, s. Kapitel VI.4.2.) bedeutet das einen starken  $H_3^+$ -Anteil zu Lasten der  $H_2^+$ -Ionen [134]. Die Anteile der Ionen, die in die Raumladungsschicht eintreten, wird daher von den  $H_3^+$ -Ionen dominiert; der  $H^+$ -Anteil liegt über dem  $H_2^+$ -Anteil.

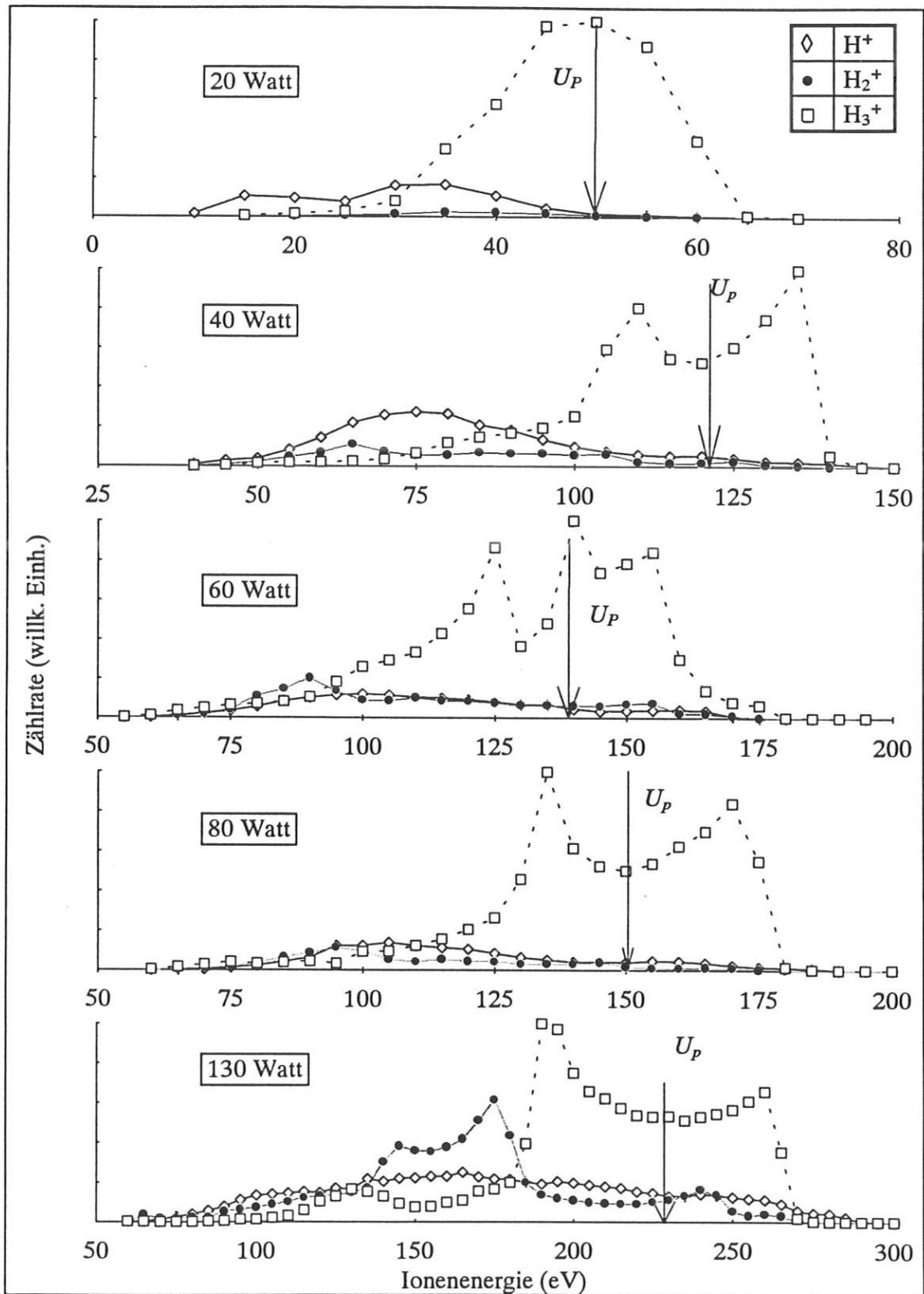
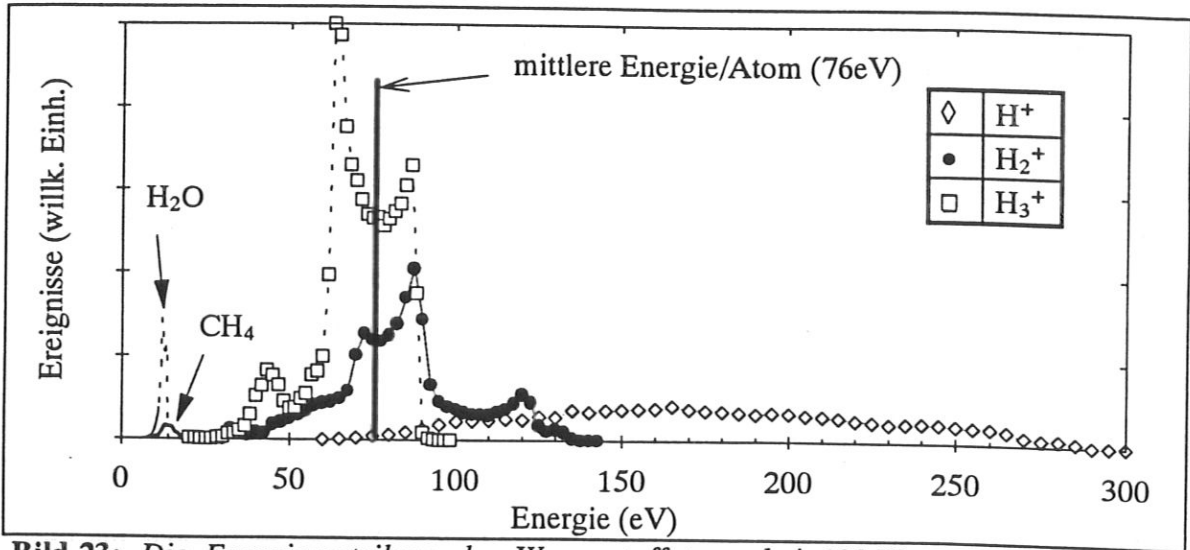


Bild 22: Die Energieverteilung der Wasserstoffionen zu den verschiedenen Senderleistungen.  $U_p$  bezeichnet das in Kapitel VI.4 erläuterte Plasmapotential.



**Bild 23:** Die Energieverteilung der Wasserstoffatome bei 130 Watt. Aus der Ionenenergie wurde anteilmäßig die Energie der Wasserstoffatome berechnet und die Intensitäten korrigiert. Eingetragen ist die mittlere atomare Energie nach Kapitel VI.4.3.

Innerhalb der Raumladungsschicht kann sich die Verteilung der Ionen noch ändern, da die Umladungsquerschnitte (mit dem H<sub>2</sub>-Gas) energieabhängig sind (s. Tabelle 1). Der Stoßquerschnitt der H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen fällt mit abnehmender Energie monoton ab; bei 1 keV ist er etwa halb so groß wie im Fall der anderen Ionen, bei denen  $\sigma(E)$  einen abflachenden Verlauf zeigt [135]. Eine Extrapolation der Kurven in [135] für den Energiebereich unter 1 keV ergibt einen um den Faktor 10 kleineren Stoßquerschnitt der H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen:  $\sigma(300 \text{ eV}) \sim 7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ . Ein ähnliches Ergebnis für eine Ionenenergie von 2 keV erhält [136].

Die gemessenen Energieverteilungen geben den Grenzfall einer stoßfreien und 'realen' Raumladungsschicht wieder: die Neutralgasdichte ist so gering, daß die H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen wegen

**Tabelle 1:** Die Umladungsquerschnitte der Wasserstoffionen mit dem Neutralgas. Die Querschnitte (1) - (5) sind aus [137] (0 bedeutet  $< 10^{-19}$ ).

Reaktion	$\sigma(1 \text{ eV})$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma(1 \text{ eV})$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma(1 \text{ eV})$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma(1 \text{ eV})$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma(1 \text{ eV})$ [cm <sup>2</sup> ]
(1) H <sup>+</sup> + H → H + H <sup>+</sup>	5.5×10 <sup>-15</sup>	5×10 <sup>-15</sup>	3.8×10 <sup>-15</sup>	3.3×10 <sup>-15</sup>	2.6×10 <sup>-15</sup>
(2) H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> → H + H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0	1.3×10 <sup>-17</sup>	2.0×10 <sup>-17</sup>	4.0×10 <sup>-17</sup>	1.2×10 <sup>-16</sup>
(3) H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> <sup>+</sup> → 2H <sup>+</sup> + H	0	0	3.0×10 <sup>-18</sup>	3.0×10 <sup>-17</sup>	2.0×10 <sup>-16</sup>
(4) H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.3×10 <sup>-15</sup>	1.2×10 <sup>-15</sup>	1.0×10 <sup>-15</sup>	8.0×10 <sup>-16</sup>	5.0×10 <sup>-16</sup>
(5) H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> → H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H	1.5×10 <sup>-15</sup>	9.0×10 <sup>-18</sup>	0	0	0
(6) H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> → ...	$\sigma(1 \text{ keV}): \sim 1.5 \times 10^{-17}$ totaler Stoßquerschnitt [135] (s.Text)				

ihrer kleineren Stoßquerschnitte die Raumladungsschicht annähernd stoßfrei durchqueren können. Im Falle der  $H^+$ - und  $H_2^+$ -Ionen sind die Stoßquerschnitte groß genug, damit bei dieser Gasdichte die Energieverteilung schon beeinflußt wird. Der totale Stoßquerschnitt der Reaktion  $H_3^+ + H_2 \rightarrow H_x^+ + Y$  (Y steht für alle möglichen Reaktionen) liegt bei linearer Extrapolation der Daten (für Energien über 2 keV) zu Energien unter 1 keV für  $x = 2$  einen Faktor 20 über dem für  $x = 1$ . Damit könnte der stärkere Anteil der  $H_2^+$ -Ionen bei den höheren Energien der 130 W Messung erklärt werden. Im Falle eines 'realen' Plasmas spielen auch Stöße in den Raumladungsschichten mit schnellen Sekundärelektronen aus den Elektroden eine Rolle: der Elektroneneinfangquerschnitt der  $H_3^+$ -Ionen ist hier ebenfalls kleiner [135].

Aus diesen Energieverteilungen wurde dann, wie in Kapitel VI.4.3 beschrieben, die mittlere Energie pro Wasserstoffatom bestimmt. Bild 23 zeigt die auf einzelne Atome umgerechneten Anteile der Wasserstoffionen an der Energieverteilung der Wasserstoffatome für eine Senderleistung von 130 Watt. Eingetragen ist auch die mittlere Energie pro Wasserstoffatom, die von den  $H_3^+$ -Ionen dominiert wird. Tabelle 2 listet zu allen eingestellten Leistungen die Proben temperatur, die Biasspannung und die mittleren Energien der Wasserstoffatome auf. Eingetragen sind ebenfalls die mit dem Vakuumcup gemessenen Plasmaströme und die aus dem prozentualen Anteil der Wasserstoffionen berechneten Wasserstoffflüsse. Zur Bestimmung dieser Implantationsflüsse wurden auch die Anteile der Wasserionen ( $H_2O^+$ ) miteinbezogen. Die anderen Moleküle wurden wegen ihres geringen Anteils (s.o.) nicht berücksichtigt.

In der Tabelle 3 werden einige Plasmaparameter angegeben. Die Elektronentemperatur  $T_e$  wird nach Gleichung 19 mit den Werten aus Tabelle 2 für die Ionenmasse 3 ( $H_3^+$ ) berechnet. Der 20 Watt-Wert muß wegen seiner stark abweichenden Energieverteilung hinsicht-

**Tabelle 2:** Die wichtigsten Parameter der Meßreihen.

Senderleistung (W)	20	40	60	80	130
Proben temperatur (K)	303	305	328	338	380
Biasspannung (V)	48	90	120	146	215
Plasmapotential (V)	50	120	135	150	230
Mittlere Energie (eV)	18	40	47	50	76
Plasmastrom (nA)	3.06	4.44	4.83	7.77	8.86
Wasserstofffluß ( $H/(cm^2s)$ )	$6.6 \times 10^{14}$	$8.8 \times 10^{14}$	$9.0 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^{15}$	$1.6 \times 10^{15}$



lich der  $H_3^+$ -Ionen mit Vorsicht betrachtet werden. Die Elektronentemperaturen der anderen Leistungen liegen in dem typischen Bereich von RF-Plasmaexperimenten (s. Kapitel VI.4). In einer systematischen Studie von  $T_e$  in Abhängigkeit vom Gasdruck geben Tachibana et al. [138] für 20 Pa ca.  $T_e \sim 4.5$  eV an. Im Vergleich mit Kuypers [122] sind die Elektronendichten nach Bohm einen Faktor 10 zu niedrig: seiner Meinung nach wird die Ionenstromdichte von der thermischen Diffusion in die Raumladungsschicht bestimmt. Zum Vergleich werden deshalb in der untersten Zeile die Elektronendichten nach Gleichung 17 angegeben. Eine eingehendere Betrachtung ist nur mit der direkten Messung der Elektronendichte möglich (z.B. Langmuirsonden [122], Laserinduzierte Fluoreszenz [139]).

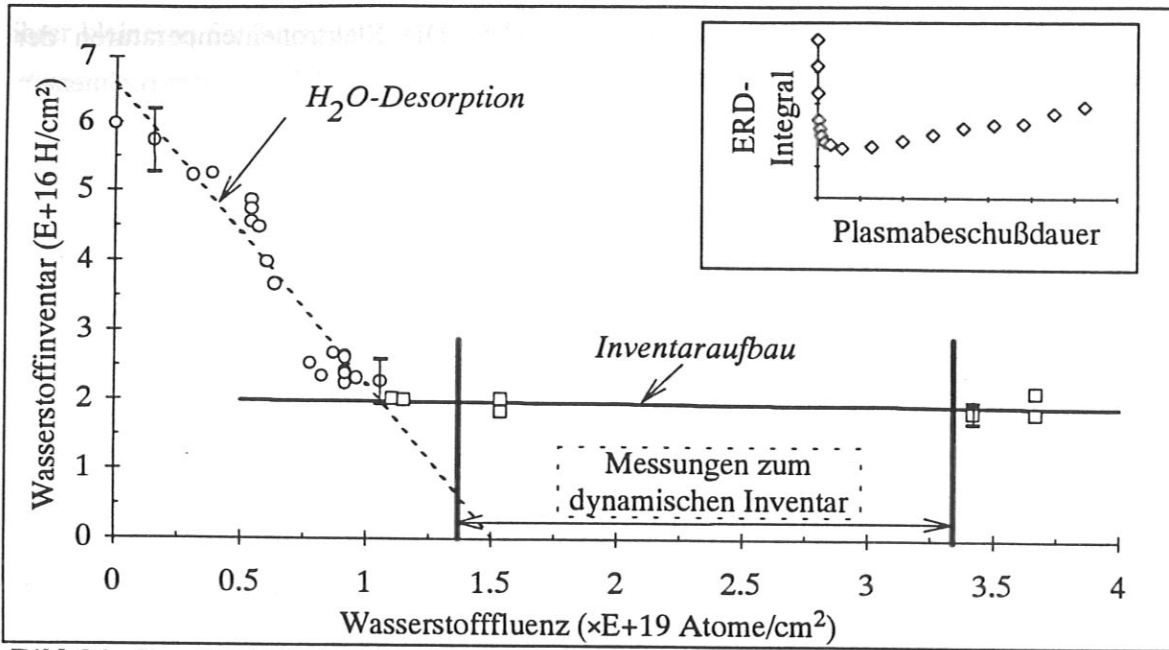
**Tabelle 3:** Abschätzung einiger Plasmaparameter (s. auch Kapitel VI.4)

Senderleistung	20 Watt	40 Watt	60 Watt	80 Watt	130 Watt
$T_e$ (eV), Gleichung 19	0.5	7.7	3.9	1.0	3.9
$n_e$ (cm <sup>-3</sup> ), Gleichung 18	$1.3 \times 10^9$	$4.9 \times 10^8$	$7.6 \times 10^8$	$2.3 \times 10^9$	$1.4 \times 10^9$
$n_e$ (cm <sup>-3</sup> ), Gleichung 17 ( $T_i \sim 0.04$ eV)	$5.4 \times 10^9$	$7.8 \times 10^9$	$8.5 \times 10^9$	$1.4 \times 10^{10}$	$1.6 \times 10^{10}$

## 1.2. Das statische Wasserstoffinventar

Vor und nach den dynamischen Messungen, die nur relative Ergebnisse liefern können, wurden bei abgeschaltetem Plasma Tiefenprofile aufgenommen und das statische Wasserstoffinventar absolut bestimmt. Zu den ersten Messungen mit der Langzeitprobe wird der genaue Verlauf des statischen Inventars nicht aufgeführt. Zu diesem Zeitpunkt war die Methodik der Plasmaregelung und Datenaufnahme noch nicht weit genug ausgereift.

In der späteren Meßreihe zu 130 Watt (W130\_Neu) wurde das statische Inventar systematisch verfolgt. Die Entwicklung des Wasserstoffinventars mit zunehmender Wasserstofffluenz zeigt Bild 24. Zuerst wird die Kurve von der Desorption des an der Oberfläche der Graphitprobe sitzenden Wassers bestimmt (gestrichelte Ausgleichsgerade zu den Kreisen). Zwischen strahleninduzierter und thermischer Desorption konnte mit dem Aufbau nicht unterschieden werden, da eine Kühlung der Probe nicht möglich war. Da die Temperaturen der Probe unter Plasmabeschuß nicht so schnell anstiegen (ca. 1 K pro Minute) und die anfänglichen Tiefenprofile nach kurzen Plasmabeschußzeiten (1 bis 10 Minuten) und längeren Pausen (ebenfalls Minuten) aufgenommen wurden, ist strahleninduzierte Freisetzung anzunehmen.

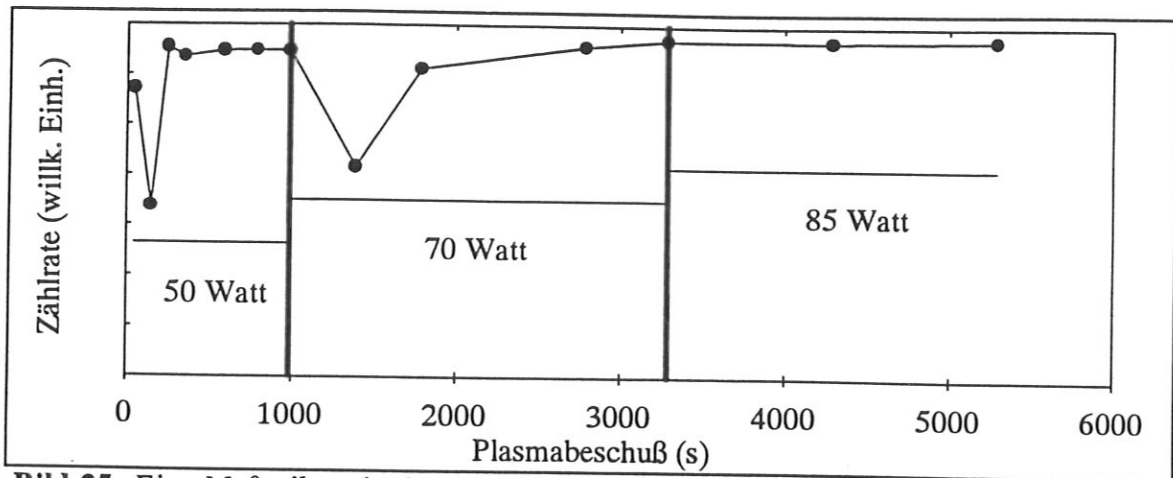


**Bild 24:** Der Verlauf des Wasserstoffinventars (W130\_Neu): am Anfang des Plasmabeschusses wird zuerst das Wasser auf der Probe desorbiert (gestrichelte Gerade). Mit zunehmender Fluenz wird das statische Wasserstoffinventar erreicht (durchgezogene Linie). Rechts oben wird eine frühe Meßreihe gezeigt (s.Text).

Nach einer Wasserstofffluenz von ca.  $1.2 \times 10^{19}$  Atomen/cm<sup>2</sup> geht der Verlauf in ein annähernd konstantes statisches Wasserstoffinventar von  $2 \times 10^{16}$  Atomen/cm<sup>2</sup> über (durchgezogene Ausgleichsgerade zu den Quadraten). Gleichzeitig bedeutet dies das Ende der Konditionierungsphase: die Parameter Senderleistung, Biasspannung und Plasmastrom nehmen konstante Werte an. Ab diesem Zeitpunkt wurden die Untersuchungen zum dynamischen Inventar durchgeführt.

Frühere Langzeitmessungen zu Testzwecken mit einem anderen, ähnlichen Aufbau (Bild im Bild 24 rechts oben) zeigten, daß das statische Inventar zu noch höheren Fluenzen wieder ansteigt. Da in diesen Messungen die Plasmafluenz nur qualitativ erfaßt wurde, sind keine Achsenskalierungen angegeben. Mit diesem Testaufbau konnten zudem keine definierten Aussagen über Energien und Teilchenflüsse gemacht werden, so daß ein Vergleich der Experimentzeiten nicht möglich ist. Trotz der Zunahme des statischen Inventars kann auf der Zeitskala der dynamischen Messungen von einem konstanten Inventargrundwert ausgegangen werden. Statisches Inventar bedeutet hier also der im Vergleich zum dynamischen Inventar nur sehr langsam ansteigende Wasserstoffgehalt in der Probe.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse aller Meßreihen aufgelistet. Zusätzlich ist die mittlere Energie pro Wasserstoffatom und zum Vergleich das nach Staudenmaier [59] berechnete Inventar (s. Kapitel II.3) zu den jeweiligen mittleren Energien aufgeführt. Die Messungen



**Bild 25:** Eine Meßreihe mit einem früheren Testaufbau: das Wasserstoffinventar in Abhängigkeit von der Plasmabeschußdauer bei wechselnden Leistungen.

mit 20 - 130 Watt weisen im Vergleich zu der Meßreihe W130\_Neu einen höheren Wasserstoffgehalt als berechnet auf:

- In diesen Meßreihen wurden zu Abstimmungs- und Testzwecken erheblich höhere Plasmabeschußzeiten erreicht als in der W130\_Neu-Meßreihe.
- Die Energien der Wasserstoffionen (Bild 21 und Bild 22) reichen weit über die mittlere Energie pro Wasserstoffatom hinaus.
- Wie schon erwähnt, wurde für alle Leistungen das gleiche Graphittarget verwendet. Bei einem Wechsel der Implantationsenergien (Leistung) kann es zu einer vorübergehenden Inventarschwankung in der Oberfläche kommen (Bild 25). Die vorliegenden Untersuchungen wurde mit 80 Watt begonnen, dann folgten 20, 40, 60, 130 Watt.

Bild 25 zeigt eine Serie von Inventarmessungen mit einem früheren Testaufbau. Das Wasserstoffinventar wurde in Abhängigkeit von der Plasmabeschußdauer verfolgt. Vor dieser Serie wurde die Graphitprobe mehrere 1000 Sekunden einem 100 Watt-Plasma ausgesetzt. Während der Messungen, die wie üblich bei abgeschaltetem Plasma nach ausreichender Pausenzeit vorgenommen wurden, wurde die Senderleistung erhöht. Nach

**Tabelle 4:** Das statische Inventar zu den verschiedenen Leistungen. Die unterste Spalte enthält die nach Staudenmaier [59] erwarteten Inventare zu den mittleren Energien.

Leistung (W)	20	40	60	80	130	W130_Neu
mittlere Energie (eV)	18	41	47	50	76	76
stat. Inventar (Atome/cm <sup>2</sup> )	$2.9 \times 10^{16}$	$4.1 \times 10^{16}$	$3.9 \times 10^{16}$	$3.8 \times 10^{16}$	$3.7 \times 10^{16}$	$1.9 \times 10^{16}$
Staudenmaier (Atome/cm <sup>2</sup> )	$4.7 \times 10^{15}$	$9.9 \times 10^{15}$	$1.1 \times 10^{16}$	$1.2 \times 10^{16}$	$1.7 \times 10^{16}$	$1.7 \times 10^{16}$

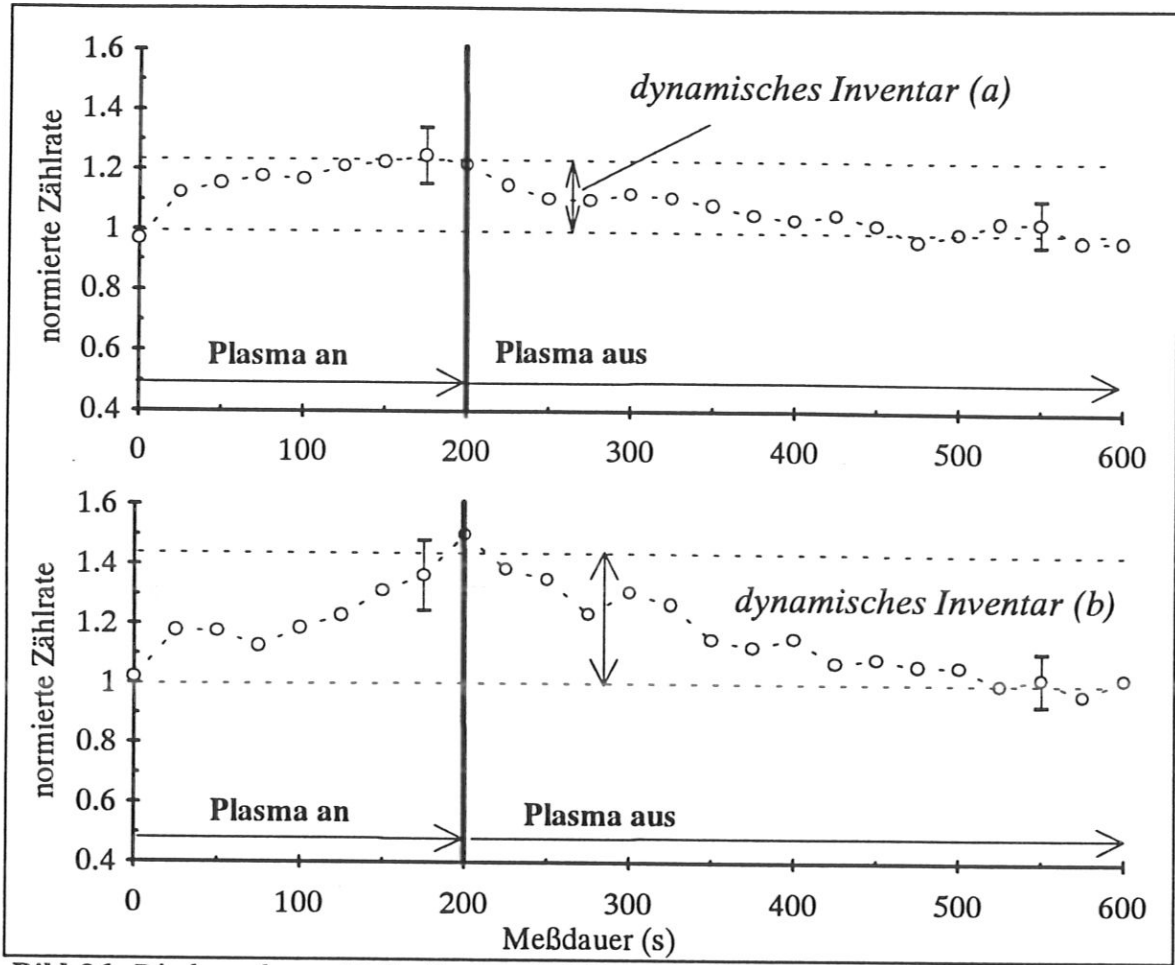
reichender Pausenzeit vorgenommen wurden, wurde die Senderleistung erhöht. Nach Einschalten des Plasmas bei 50 Watt und nach der Erhöhung auf 70 Watt fällt die Zählrate stark ab. Nach 85 Watt-Einstellung ist keine Abnahme zu sehen: allerdings ist hier der Abstand zwischen den Meßpunkten sehr groß.

### 1.3. Das dynamische Wasserstoffinventar

Zu jeder Leistung wurden mehrere Meßzyklen wie in Kapitel VI.6.4 beschrieben durchgeführt. Die Gesamtdauer eines Zyklus betrug 600 s, alle 15 s wurden 10 s lang die Signale des *ERD*-Detektors gezählt (d.h. ein Punkt im Diagramm entspricht 25 s). Das Plasma wurde jeweils zur Zeit  $t = 0$  s eingeschaltet und zur Zeit  $t = 200$  s wieder ausgeschaltet.

Bild 26 zeigt die aufaddierten Zyklen zu den Meßreihen mit 130 Watt: die obere Kurve a) stellt die Meßreihe mit der Langzeit-Graphitprobe dar, die untere b) die spätere Meßreihe *W130\_Neu*. Die Kurvenverläufe der anderen Meßreihen (20 - 80 Watt) mit der Langzeitprobe zeigten denselben Verlauf. Nach Einschalten des Plasmas erreicht das dynamische Inventar innerhalb ca. 100 s seinen Höchstwert und bleibt bis zum Abschalten des Plasmas konstant. Nach dem Abschalten des Plasmas geht das Inventar innerhalb von  $\sim 300$  s auf seinen Grundwert zurück. Aus dem Vergleich aller Meßreihen kann eine durchschnittliche Zeitkonstante für den Anstieg des dynamischen Inventars von  $\sim 35$  s angegeben werden. Die Abfallzeitkonstante beträgt  $\sim 100$  s.

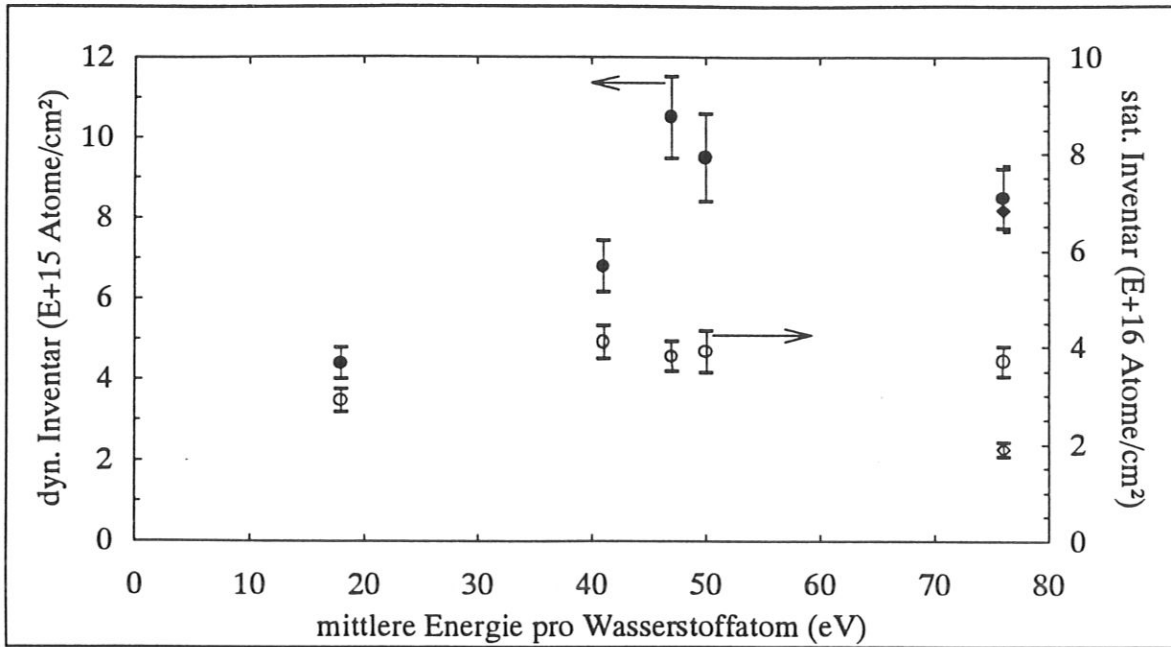
Die Meßreihe *W130\_Neu* verhält sich dagegen so, als ob innerhalb der 200 s Plasmabeschuß noch keine Sättigung des dynamischen Inventars eintritt. Da sich die Kurven in Bild 26 aus mehreren aufaddierten einzelnen Meßdurchläufen zusammensetzt (s.o.) und der Gesamtverlauf erst in der rechnerischen Auswertung zeigt, war eine Änderung der Experimentzeiten nicht mehr möglich. Einzelne Meßzyklen zeigten zudem das gleiche Verhalten wie die Langzeitprobe. So kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß der letzte Anstieg zu 200 s einen statistischen Fehler darstellt. Eine Abweichung vom normalen Kurvenverlauf durch das niedrigere Gesamtinventar, z.B. eine noch nicht erreichte Sättigung, ist ebenfalls denkbar.



**Bild 26:** Die kompletten Meßreihen zu 130Watt: a) zeigt die Meßreihe mit der Langzeitprobe, hoher Plasmafluenz und verschiedenen Leistungen mit insgesamt 17 Meßzyklen, b) die Meßreihe W130\_Neu (s. Text) mit 15 Meßzyklen.

**Tabelle 5:** Das dynamische Wasserstoffinventar zu den verschiedenen Leistungen.

Leistung (W)	20	40	60	80	130	W130_Neu
Meßzyklen	31	26	21	15	17	15
stat. Inventar (H/cm <sup>2</sup> )	$2.9 \times 10^{16}$	$4.1 \times 10^{16}$	$3.8 \times 10^{16}$	$3.9 \times 10^{16}$	$3.7 \times 10^{16}$	$1.9 \times 10^{16}$
dyn. Inventar (%)	15.3	18.4	27.7	24.3	23.0	43.3
dyn. Inventar (H/cm <sup>2</sup> )	$4.4 \times 10^{15}$	$7.5 \times 10^{15}$	$10.5 \times 10^{15}$	$9.5 \times 10^{15}$	$8.5 \times 10^{15}$	$8.2 \times 10^{15}$
Anstiegszeit $\tau_f$ (s)	45	35	52	32	30	20
Abfallszeit $\tau_f$ (s)	75	85	100	80	70	110



**Bild 27:** Das dynamische und statische Wasserstoffinventar in Kohlenstoff EK98 in Abhängigkeit von der mittleren Energie pro Wasserstoffatom.

Tabelle 5 listet zu den verschiedenen Leistungen die Ergebnisse der dynamischen Messungen auf. Dazu ist das statische Inventar (der *Grundwert*, s. oben) sowie die prozentuale Differenz zwischen Höchst- und Grundwert aufgeführt, aus der sich das dynamische Inventar berechnet. In den unteren Zeilen sind die einzelnen Anstieg- bzw. Abfallzeiten angegeben, in denen das dynamische Inventar jeweils seinen halben Wert erreicht. Die aus den Kurven geschätzten Fehler liegen bei 5 s (Anstieg) bzw. 10 s (Abfall).

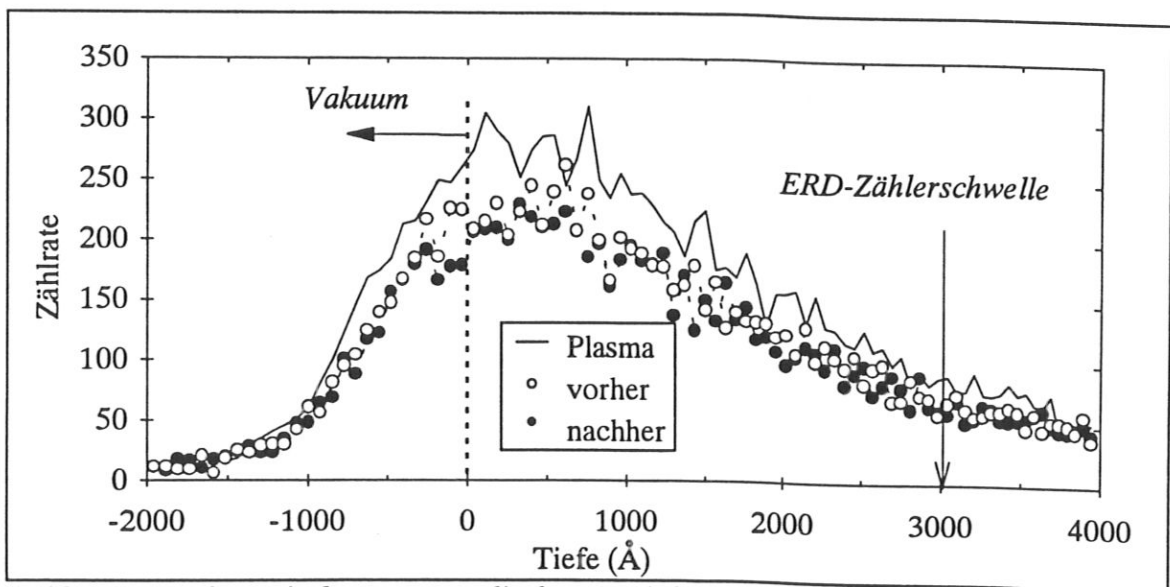
Das statische und dynamische Inventar ist nochmals in Bild 27 gegen die mittlere Energie pro Wasserstoffatom aufgetragen. Darin wird deutlich, daß das dynamische Inventar nicht von dem Grundwert, dem statischen Inventar, abhängt. So steigt von 20 auf 80 Watt die Differenz zwischen Höchst- und Grundwert auf das 2½-fache an, während das statische Inventar bei ca.  $3.8 \times 10^{16}$  Atomen/cm<sup>2</sup> konstant bleibt. Auch die beiden Meßpunkte zu 130 Watt bestätigen dieses Verhalten: Obwohl die Meßreihe W130S\_Neu nur knapp die Hälfte (leeres Karozeichen) des statischen Wasserstoffgehaltes der anderen 130 Watt-Meßreihe aufweist, ergibt sich für beide (W130\_Neu, volles Karo) ein gleich hohes dynamisches Inventar (innerhalb der Fehlergrenzen). Die Abweichung vom typischen Kurvenverlauf des dynamischen Inventars der W130\_Neu Meßreihe (s.o.) muß dabei berücksichtigt werden.

#### 1.4. Weitere Untersuchungen zum dynamischen Inventar

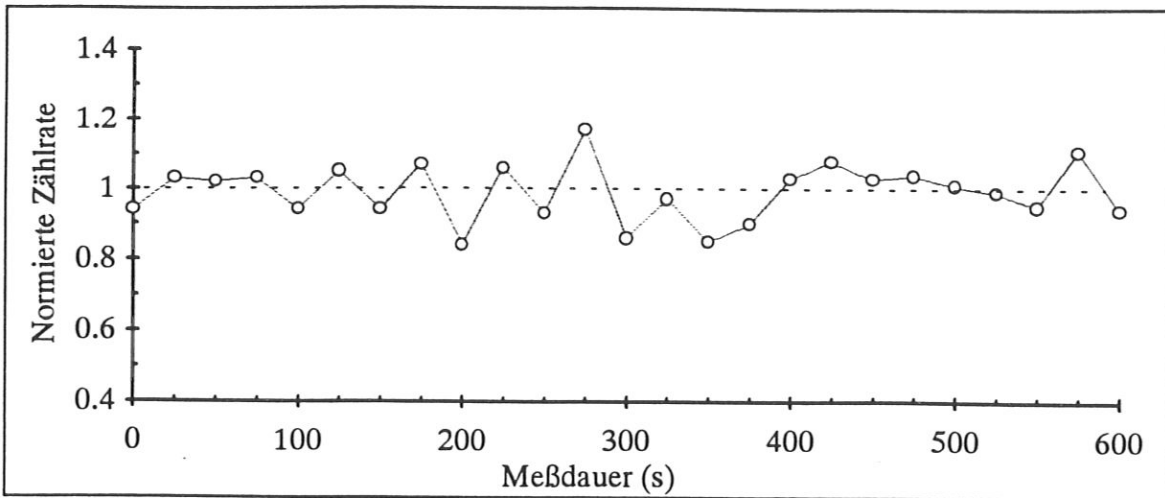
Um methodisch-apparative Fehler z.B. durch Störungen der elektronischen Datenerfassung (z.B. durch Rückkopplung der periodischen Ein- bzw. Ausschaltvorgänge) oder des Senders auszuschließen, wurden einige weitere Testmessungen durchgeführt.

Bild 28 zeigt drei Tiefenprofile mit demselben Aufbau. Das erste (leere Kreise) wurde einige Stunden nach dem letzten Plasmabeschuß der alten 130 Watt-Meßreihe aufgenommen. Dann wurde das Plasma wieder gezündet und nach ca. 1000 s ein zweites Tiefenprofil bei eingeschaltetem Plasma aufgenommen (durchgezogene Linie). Anschließend wurde der Sender abgeschaltet und nach 10 min das dritte Spektrum (volle Kreise) durchgeführt. Der Zuwachs des Wasserstoffgehaltes nahe der Oberfläche ist deutlich sichtbar (hier:  $8.8 \times 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>) und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert aus Tabelle 5 überein. Rechts ist die für alle beschriebene Messungen gültige Signalschwelle eingezeichnet, ab der die ERD-Ereignisse in den dynamischen Messungen gezählt wurden.

Bild 29 stellt einen weiteren Test dar: mit gleichem Aufbau und gleichen Experiment- und Zykluszeiten wurde eine Meßreihe durchgeführt, in der vor und während der gesamten Messung das Plasma eingeschaltet blieb. Das typische Anstiegs- und Abfallverhalten bei Plasmaein- bzw. ausschaltzyklen kann hier nicht beobachtet werden. Das Ein- bzw. Ausschalten durch die PC-Steuerung übt somit keinen Einfluß auf die Messungen aus. Ein zusätzlicher Test mit einem Impulsgeber (1 kHz) ließ auch keine Beeinflussung der



**Bild 28:** Das dynamische Inventar direkt aus Tiefenprofilmessungen vor, während und nach Plasmabeschuß. Eingezeichnet ist die Zählerschwelle, ab der die Signale des ERD-Detektors in den dynamischen Messungen aufgenommen wurden.



**Bild 29.** Eine Meßreihe (zwei Meßzyklen) mit durchgehendem Plasmabeschuß: Keine Änderung des Grundwertes.

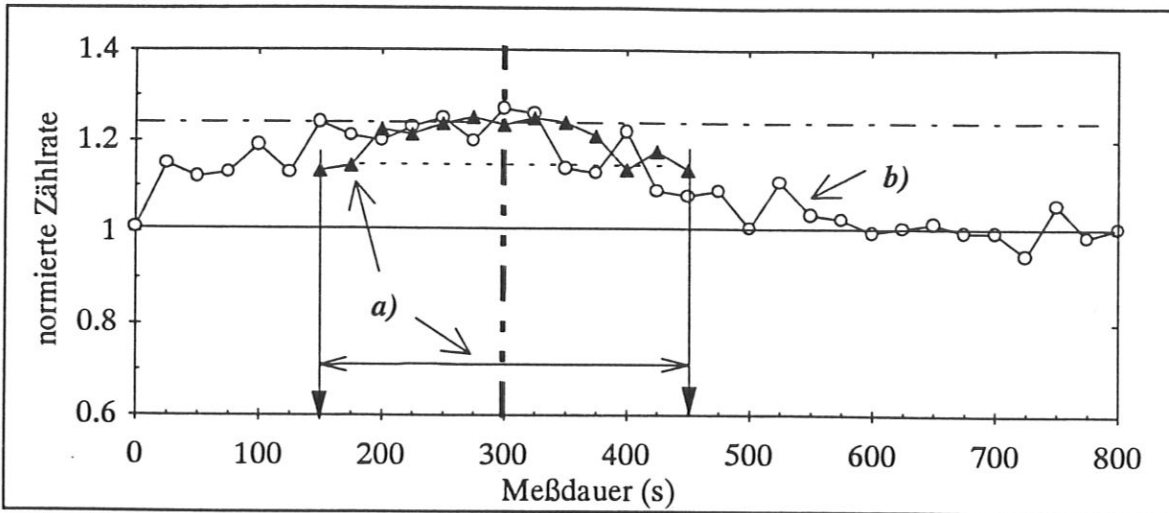
verschiedenen Zähler (z.B. des ERD-Detektors) oder der anderen Ein- und Ausgabeneinheiten erkennen. Desweiteren ist kein Anstieg des statischen Wasserstoffinventars (Grundwert) festzustellen: über den Zeitraum eines dynamischen Meßzyklus bleibt das statische Inventar konstant.

In den Kurven in Bild 30 wurden die Plasma- und Zykluszeiten variiert. In Kurve a) wurde eine Zyklusdauer von 300 s und eine Plasmabrenndauer von 150 s eingestellt, für Kurve b) wurden 300 bzw. 800 s gewählt. Kurve a) zeigt ein wesentlich kleineres dynamisches Inventar. Die Zeiten sind jedoch so kurz gewählt, daß das dynamische Inventar (Zeitkonstante  $\sim 150$  s) nach Abschalten des Plasmas noch nicht vollständig auf den Grundwert zurückgehen konnte. Dementsprechend startete ein Meßzyklus auch nicht von seinem Grundwert, sondern von einem Zwischenwert aus. Dieser Zwischenwert wird durch die Addition der vermeintlichen Startwerte der (drei) hintereinander ausgeführten Zyklen vorgegeben. Die Kurve wurde so in das Diagramm eingetragen, daß ihr Höchstwert mit dem der Kurve b) zusammenfällt und dadurch diesen Zwischenzustand wiedergibt.

Die Kurve b) (und zur Kontrolle auch mehrere andere) rechtfertigt auch die für alle Untersuchungen geltenden Gesamt- bzw. Plasmabrennzeiten von 600 bzw. 200 s: nach 150 - 200 s geht der Anstieg in eine Sättigung über, nach 300 s stellt sich der Grundwert nach Abschalten des Plasmas ein. Die gewählten Experimentzeiten ergaben sich also aus einem Kompromiß zwischen

- der Mindestzeit, in der das dynamische Wasserstoffinventar seinen Höchstwert erreichte ( $> 150$  s) und in der sich der Grundwert, das statische Inventar, einstellte ( $> 300$  s),





**Bild 30.** Meßzyklen mit verschiedenen Gesamt- und Plasmabeschußzeiten.

- den Zeiträumen, in denen die (kritischeren) Beschleunigereinstellungen und die Plasmaabstimmung dauerhaft stabil blieben (ca. 1 - 2 Stunden),
- und den statistisch sinnvollen Meßzeiten der Faraday-Cup- bzw. ERD-Meßzeiten (10 bzw. 15 s) und der Anzahl der Meßzyklen (möglichst hoch!).

### 1.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

In dem Experiment mit der Plasmakammer mit Stahlwänden wurde durch Ionenbeschuß aus einem Wasserstoff-RF-Plasma in einer Graphitprobe ein statisches Wasserstoffinventar aufgebaut. Der Teilchenfluß auf die Probe wird von den Wasserstoffionen  $H^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  dominiert (s. Tabelle 2). Der Anteil der  $H_3^+$ -Ionen liegt bei den eingestellten Leistungen zwischen 50 und 80 %. Ähnliche Verteilungen geben Causey et al. [88] für ihr vergleichbares RF-Plasmaexperiment an. In der Langzeitprobe wurde ein deutlich höheres Wasserstoffinventar (s. Tabelle 4) als erwartet gemessen, das auf die hohen Wasserstofffluenzen zurückgeführt wurde. Eine ausführliche Diskussion folgt in Kapitel IX.

Mit dem in Kapitel VI vorgestellten Aufbau konnte in allen Meßreihen ein dynamisches Wasserstoffinventar gefunden werden. Dieses dynamische Inventar ist unabhängig von dem statischen Inventar und nimmt in Abhängigkeit von der eingestellten RF-Senderleistung Werte zwischen  $0.44$  und  $1.1 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> an (s. Tabelle 5). Eine Diskussion des leistungsabhängigen Verlaufs des dynamischen Inventars folgt in Kapitel IX.4.

## 2. Experimente mit der Plasmakammer und Graphitwänden

Für die Ergebnisse von Kapitel VII.1 bieten sich mehrere Erklärungen an:

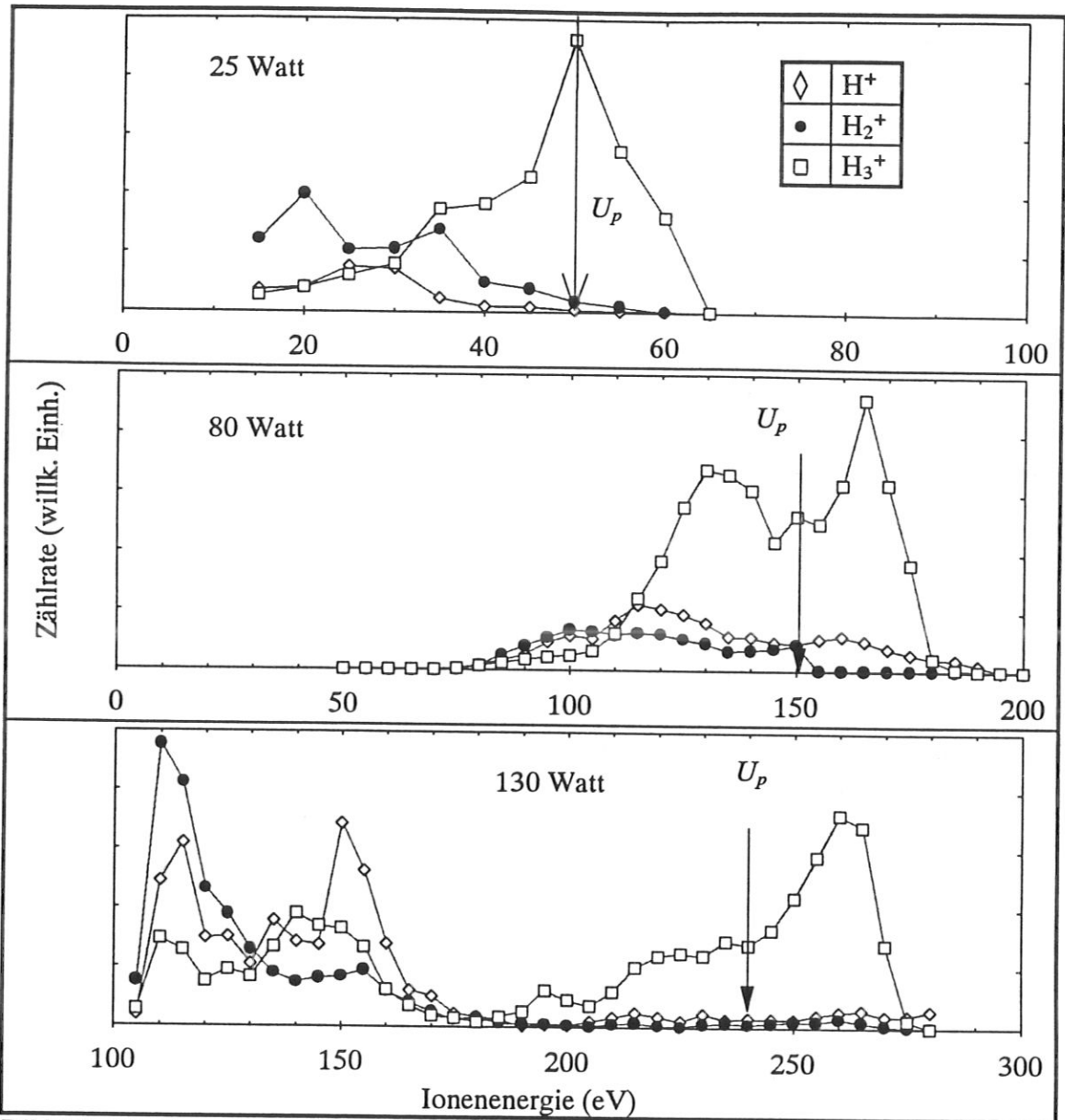
1. Es gibt ein dynamisches Inventar in Graphit, daß bisher experimentell nicht beobachtet werden konnte. Dies ist mit den bekannten Diffusionsmodellen und -konstanten nicht vereinbar (Kapitel II).
2. Durch das Plasma baut sich an der Oberfläche eine Kohlenwasserstoffschicht auf, in der plasmainduzierte, dynamische Vorgänge ablaufen.
3. Im Plasma werden Fremdatome (Wandzerstäubung, Restvakuum) ionisiert und auf der Probe redeponiert. Oberflächenverunreinigungen beeinflussen die in Kapitel II beschriebenen Phänomene.

In einer weiteren Experimentserie wurde deshalb die Innenwand der Plasmakammer (Bild 8) vollständig mit Graphit ausgekleidet. Dadurch sollte es keine Verunreinigungen mehr durch das Wandmaterial geben und das Verhältnis von Kohlenwasserstoffen zu reinem Wasserstoff verändert werden. Letzteres sollte die Vorgänge beim Auf- bzw. Abbau einer Kohlenwasserstoffschicht beeinflussen.

Große Unterschiede zu dem Experiment mit den Stahlwänden gab es nicht: das Plasma ließ sich problemlos zünden (in einem allerdings kleineren Frequenz- und Druckbereich als in Kapitel VI.4 beschrieben) und auch die Ionenströme lagen in derselben Größenordnung. Für einen zuverlässigen, konstanten Plasmazustand mußte die Senderfrequenz auf 26 MHz eingestellt werden und die Mindestzündleistung über 25 Watt liegen. Mit diesem Aufbau wurde drei Meßreihen zu 25, 80 und 130 Watt durchgeführt.

### 2.1. Energie-Massenverteilungen

Wie zu den Meßreihen mit der Stahlkammer wurde auch mit der Plasmakammer mit Graphitwänden zu jeder eingestellten Senderleistung eine komplette Energie-Massenverteilung (Bild 31) aufgenommen und daraus die mittlere Energie pro Wasserstoffatom und der Wasserstofffluß bestimmt. Vergleicht man die Energieverteilungen mit denen in Bild 22 (Stahlwände), so stimmen die Verteilungen zu 25 (bzw. 20 mit Stahlwänden) und 80 Watt gut überein. Die Zählraten der  $H_2^+$ -Ionen liegen, anders als in Bild 22, über denen der  $H^+$ -Ionen. Die scharfen Zählratenabrisse in den Verteilungen (z.B. zu 25 Watt,  $H_2^+$ , Niederenergieseite) sind nicht die Folge eines zu engen Energiefensters, sondern real gemessene Zählratenänderungen.



**Bild 31.** Die Energieverteilung der Meßreihen mit Graphitwänden.

Die Verteilung zu 130 Watt mit Graphitwänden dagegen weicht stark von der Form ab, die sich aus der Potentialverteilung nach Bild 12 ergibt. Die Verteilungsspitze der  $H_3^+$ -Ionen zur niedrigen Energien, dem Minimum von  $U_p(t)$ , ist nicht mehr auszumachen. Dafür tritt bei 140 V ein weiterer  $H_3^+$ -Peak auf. Die Peaklagen der  $H^+$  und  $H_2^+$ -Ionen zeigen annähernd eine Doppelpackverteilung, wie sie bei einem mittleren Plasmapotential  $U_p \sim 130$  V auftreten würde. Da der Gasdruck und der Plasmastrom sich nicht sehr von denen der Kammer mit Stahlwänden unterscheiden, deren  $H_3^+$ -Energieverteilungen nahezu ungestört sind, kann diese Abweichung nicht mit Umladungsstößen erklärt werden.

Ein Hauptunterschied zwischen den Kammern liegt in den Sekundärelektronenkoeffizienten  $\gamma$  der Wandmaterialien:  $\gamma(\text{Graphit}) = 1.0$ ,  $\gamma(\text{Eisen}) = 1.3$  [140]. Tragen diese Sekundärelektronen zur Gasionisation bei, sollte die Stahlkammer eine höhere Elektronen- bzw. Ionendichte aufweisen. Für die Energieverteilungen, die von den Reaktionsquerschnitten (z.B. Elektroneneinfang) in den Raumladungsschichten vor der Probe (lokal) abhängen, macht dies wegen des gleichen Probenmaterials keinen Unterschied. Beachtet man die unterschiedlichen Veränderungen der Probenoberflächen in den beiden Experimenten (im Vorgriff auf Kapitel VII.4), ändert sich das Bild. Für Ruß (raue Probenoberfläche im Falle der Stahlkammer) wird  $\gamma \sim 0.5$  angegeben, für Diamant (harte, glatte Oberfläche im Falle der Graphitkammer)  $\gamma \sim 2.8$  [140]. Nimmt man für die Graphitproben der Graphitkammer einen hohen  $sp^3$ -Anteil der Bindungsverhältnisse und deshalb einen Koeffizienten zwischen Diamant und Graphit an, so ist in der Graphitkammer die Sekundärelektronendichte im Raumladungsschichten etwa einen Faktor 4 größer. Damit sollten sich auch die Elektroneneinfang- bzw. Ionisationsraten stark ändern.

Eine höhere Elektronendichte im Raumladungsschichten erklärt auch den insgesamt höheren Anteil der  $H^+$ - bzw.  $H_2^+$ -Ionen an dem Plasmastrom durch deren Produktion in der Raumladungsschicht: von 13 % (25 Watt) bis 30 % (130 Watt) bzw.  $\sim 7$  % bis 25 % im Gegensatz zur Plasmakammer mit Stahlwänden: 10 % (20 Watt) bis 25 % (130 Watt) bzw. 2 % bis 22 %.

Trotz dieser starken Deformierung der Energie-Massenverteilung liegen die errechneten mittleren Energien der Wasserstoffatome nahe bei dem Experiment mit den Stahlwänden. In der 130 Watt-Meßreihe wird auch ein deutlicher  $CH_2$ -Peak (1.6 %) sichtbar, im Gegensatz zu Stahlkammer. Desweiteren lassen sich in dem verbreiterten Massenpeak 28 unter Berücksichtigung der in diesem Bereich typischen Halbwertsbreiten zusätzlich die Massen  $C_2H_{1.3}$  (0.9 %) einpassen. Das ist ein Anzeichen, daß auch die Peaks bei Masse 18 bzw. 28 einen höheren Anteil an  $CH_4$ - bzw.  $C_2H_4$ -Molekülen aufweisen. Damit wird die erwartete, allerdings geringe Zunahme der Kohlenwasserstoffe bestätigt (s. Kapitel-einleitung).

In Tabelle 6 sind alle Parameterwerte zu den drei Meßreihen aufgelistet. Die gemessenen Temperaturen liegen nahe bei denen der Stahlkammerexperimente: die Wärmeleitung zwischen der Probe und dem Pt-100 Thermoelement ist trotz der Graphitabdeckung gut. Die Biasspannungen liegen etwa ein Drittel unterhalb denen der Experimentserie mit Stahlwänden: C:H-Schichten können isolierende Eigenschaften (hohe Widerstände) aufweisen. Da auf den Proben C:H-Schichten gefunden wurden, sind sicherlich auch die Graphitwände mit C:H-Schichten bedeckt. Diese können als zusätzliche Kapazität in Reihe zu

**Tabelle 6:** Die verschiedenen Parameter zu den Experimenten mit Graphitwänden.

Senderleistung (W)	25	80	130
Biasspannung (V)	35	106	155
Plasmapotential (V)	50	150	240
Probentemperatur (K)	309	343	379
mittlere Energie (eV)	16	51	75
Plasmastrom (nA)	2.0	5.2	8.9
Wasserstofffluß (Atome/(cm <sup>2</sup> s))	$4.2 \times 10^{14}$	$1.0 \times 10^{15}$	$1.7 \times 10^{15}$
Elektronendichte $n_e$ (cm <sup>-3</sup> ) $T_i$ thermisch (~ 0.04 eV, [122])	$3.5 \times 10^9$	$9.1 \times 10^9$	$1.6 \times 10^{10}$

der Leistungselektrode wirken und einen teilweisen Spannungsabfall der Biasspannung bewirken.

In der letzten Zeile der Tabelle 6 wurde die Elektronendichte  $n_e$  nach Gleichung 17 berechnet. Wegen der ähnlichen Ionenströme und bei angenommener gleicher Ionentemperatur  $T_i$  sind auch die Elektronendichten  $n_e$  gleich. Eine Berechnung der Elektronentemperatur  $T_e$  ist wegen der großen Differenz der Biasspannung zum Plasmapotential nicht sinnvoll, da damit die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Gleichung 19a) und 19b) nicht mehr gegeben ist.

## 2.2. Das statische Inventar

Die Punktereihe *Gesamt* in Bild 32 zeigt den Wasserstoffgehalt der Probe mit 130 Watt, der in gleicher Weise wie die 130 Watt-Meßreihe mit Stahlwänden aufgenommen wurde. Das Inventar verhielt sich vollkommen anders: von dem Oberflächen-Wasserpeak a) (etwa  $5 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>) ausgehend wächst das statische Wasserstoffinventar b) mit zunehmender Fluenz bis auf ein Maximum von etwa  $8 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> an. Die Werte zu c) wurden nach den Messungen der Energie-Massenverteilungen aufgenommen. Anschließend wurden die dynamischen Messungen durchgeführt und das Wasserstoffinventare d) fällt auf ca.  $6 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> ab.

Aus der Form der Tiefenprofile (Bild 33) zu den Diagrammpunkten a - d in Bild 32 wird die Ursache deutlich. Tiefenprofil a) zeigt die noch unbeschossene Probe mit dem typischen Wasserpeak an der Oberfläche. Bereits vor der vollständigen Desorption des Wassers baut sich ein Wasserstoffinventar in der Probe nahe der Oberfläche auf, der

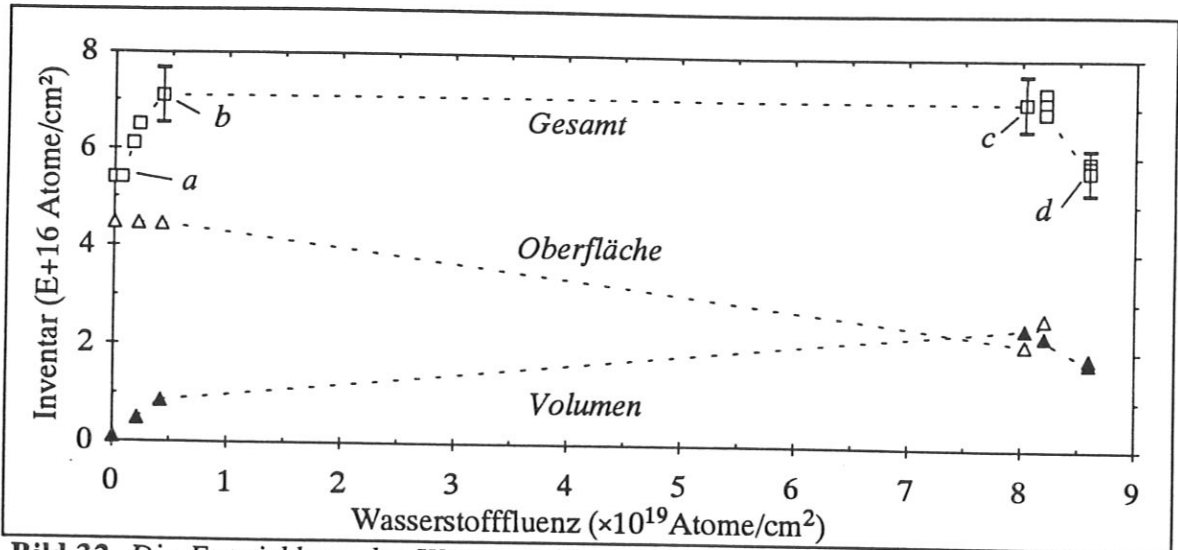
'Wasserpeak' scheint sich zu verbreitern. Mit weiter zunehmender Fluenz geht dieser Wasserpeak in ein annähernd konstantes, zu großen Tiefen langsam abfallendes Wasserstoffinventar über ( c) und d ).

Dieses sich weit über die Ionenreichweite hinaus (100 eV entsprechen einer mittleren Reichweite von 19 Å nach TRIM) erstreckende Wasserstoffinventar erklärt sich durch den Aufbau einer C:H-Schicht: bevor alles Wasser von der Oberfläche desorbiert, wächst bereits eine C:H-Schicht auf, deren zunehmender Wasserstoffgehalt mit der abnehmenden (desorbierenden) Wassermenge überlappt. Ist das Wasser vollständig desorbiert, so wird das statische Inventar der Probe durch die Wasserstoffkonzentration in dieser C:H-Schicht bestimmt. Durch das Vermessen der Proben unter dem Lichtmikroskop (Kapitel VI.4) wird die Annahme einer C:H-Schicht bestätigt.

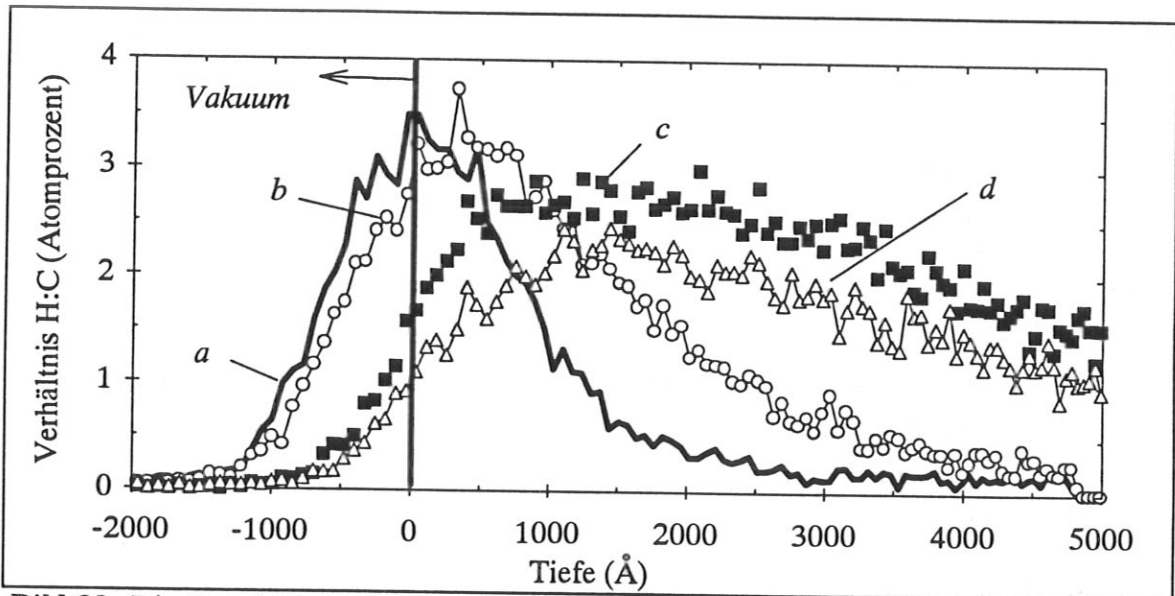
Da die Punktereihe *Gesamt* in Bild 32 jeweils dem integralen Wasserstoffinventar bis ca. 3000 Å entspricht, gibt der Anstieg und Abfall der Kurve *Gesamt* den oben beschriebenen Wasser-C:H-Schicht-"Überlapp" wieder. Die Kurven *Oberfläche* und *Volumen* hingegen zeigen den Verlauf nahe der Oberfläche (bis 1000 Å) bzw. in der Tiefe zwischen 2000 und 3000 Å (*Volumen*): der Wasserstoffgehalt nahe der Oberfläche nimmt mit zunehmender Fluenz ab, während er in der Tiefe anwächst und dort einen konstanten Wert von ca.  $1.5 \text{ bis } 3 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$  (je nach Senderleistung) annimmt.

Die Werte zu den drei Meßreihen sind in Tabelle 6 für den oberflächennahen Bereich bis 1000 Å (*Oberfläche*) und bis 3000 Å, dem *Gesamt*inventar, aufgeführt. Das Inventar wird jeweils zu den Messungen nach Abschluß der dynamischen Untersuchungen angegeben. Darauf bezieht sich auch die aufgeführte maximale Wasserstoffkonzentration in der untersten Spalte. Wie schon bei den Meßreihen mit den Stahlwänden liegt das Inventar für 130 Watt Senderleistung am niedrigsten. Aus den bisherigen Erläuterungen wird deutlich, daß das Wasserstoffinventar in den Meßreihen mit Graphitwänden nicht durch Implantation energetischen Wasserstoffs in die Probe gebildet wird.

Die gemessene Wasserstoffkonzentrationen in den Proben sind im Vergleich mit ähnlichen Experimenten niedrig: typischerweise liegt der Wasserstoffanteil in RF-Plasma-abgeschiedenen Schichten bei 30 - 50 % (Kapitel IV). Ein Unterschied zu solchen Beschichtungsapparaturen liegt in dem verschwindend niedrigen Methananteil und in den höheren Leistungen (höhere Ionenenergien) dieses Experiments. Wie in Kapitel IV.1 beschrieben, führen diese Bedingungen zu einer harten C:H-Schicht mit niedrigem Wasserstoffgehalt. Dies wird durch die matt schimmernden, sehr harten (einfacher Kratztest) Oberflächen der Proben bestätigt.



**Bild 32.** Die Entwicklung des Wasserstoffinventars mit zunehmender Plasmafluenz. Zu den mit Buchstaben (a-d) gekennzeichneten Punkten werden in Bild 33 die zugehörigen Tiefenprofile gezeigt.



**Bild 33.** Die Entwicklung des ERD-Tiefenprofils mit zunehmender Fluenz. Das Wasserstoffinventar zu a) - d) ist in Bild 32 gekennzeichnet.

**Tabelle 7:** Das statische Wasserstoffinventar zu den verschiedenen Leistungen nahe der Oberfläche und bis in eine Tiefe von 3000 Å, dem 'Gesamtinventar'.

Leistung (W)	25	80	130	Bereich
stat. Inventar (H/cm <sup>2</sup> )	4.5×10 <sup>16</sup>	5.1×10 <sup>16</sup>	3.5×10 <sup>16</sup>	Oberfläche (bis 1000 Å)
stat. Inventar (H/cm <sup>2</sup> )	6.3×10 <sup>16</sup>	7.7×10 <sup>16</sup>	5.8×10 <sup>16</sup>	Gesamt (bis 3000 Å)
maximale Wasserstoffkonzentration c <sub>H</sub> (%)	2.6	3.1	2.5	

### 2.3. Dynamische Messungen

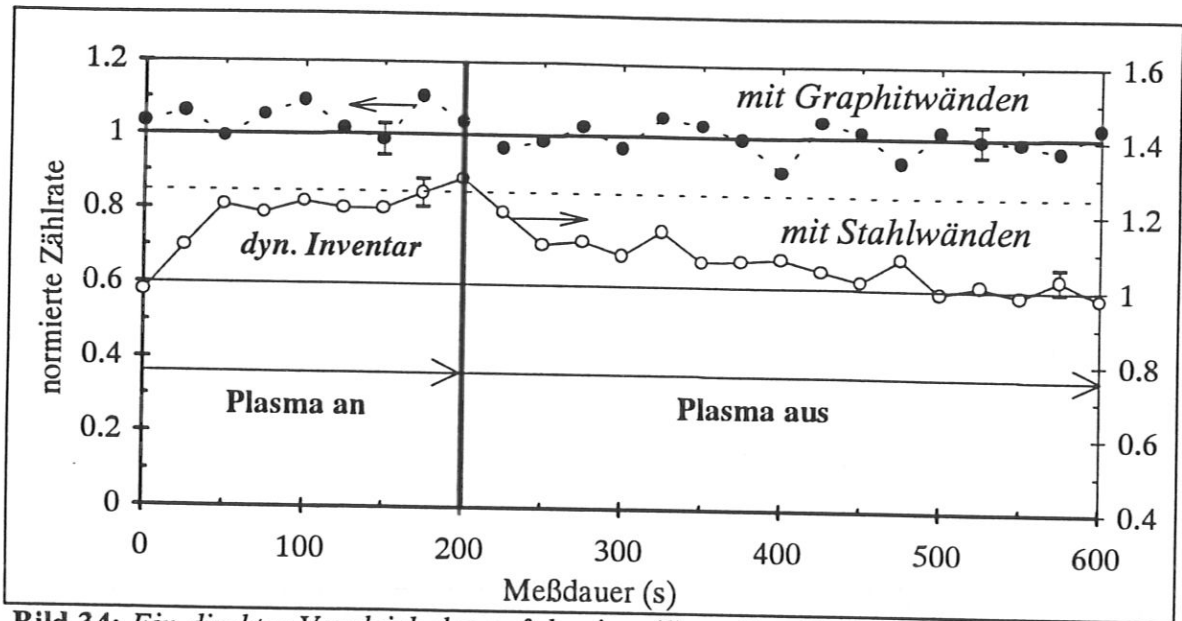
Die dynamischen Messungen wurden analog zu den Meßreihen in Kapitel VII.1 durchgeführt, jedoch wurde wegen der langgestreckten Form der Tiefenprofile (s. oben) die Zählerschwelle auf den Kanal 80 angehoben, entsprechend dem integralen Wasserstoffinventar nahe der Oberfläche bis zu 1000 Å Tiefe. Da sich dynamische Vorgänge nahe der Oberfläche abspielen sollten, bedeutet diese Änderung keine Einschränkung für den Vergleich mit den Meßreihen in Kapitel VII.1. Wie oben angedeutet, war die Festlegung eines statischen Inventars nicht eindeutig. Die Ergebnisse der Meßreihen beziehen sich auf das jeweilige *momentane* Wasserstoffinventar, das vor und nach den dynamischen Messungen bestimmt wurde.

In den Meßreihen mit 25 Watt bzw. 80 Watt wurden keine Anzeichen für ein dynamisches Inventar gefunden. So zeigen alle analog zu Kapitel VII.1 aufgenommenen *ERD*-Zählratenkurven statistisch verteilte Schwankungen um den Grundwert. Auch solche Messungen, in denen die Probe verschiedenen Fluenzen ausgesetzt war, d.h. zum Teil während des Wasser-C:H-Schicht-"Überlapps" bzw. nach vollständiger Wasserdesorption, zeigten untereinander keine Unterschiede in ihren Kurvenverläufen. In den Meßreihen mit Graphitwänden lagen die Inventarschwankungen allgemein etwa doppelt so hoch wie mit Stahlwänden (s.u.).

Bild 34 zeigt eine solche Messung zu einer Senderleistung von 80 Watt. Die statistisch verteilten Schwankungen lassen eine genaue Festlegung des Grundwertes bzw. des Höchstwertes nicht zu. Zum direkten Vergleich ist eine Kurve aus den Messungen mit den Stahlwänden zur selben Leistung von 80 Watt eingetragen. Ein Anstieg bzw. Abfall des statischen Inventars (*Grundwert*) mit dem Ein- bzw. Ausschalten konnte hier nicht beobachtet werden.

Die Meßzyklen zu 130 Watt weisen dagegen einen Kurvenverlauf auf, der dem eines dynamischen Wasserstoffinventars gleicht. Bild 35 (kurz vor d), einige Meßzyklen nach c)) macht jedoch den Unterschied zu der Meßreihe mit Stahlwänden und ebenfalls 130 Watt (Bild 26) deutlich. So steigt zwar die *ERD*-Zählrate in den ersten Sekunden nach Einschalten des Senders stark an, beginnt aber schon *vor* dem Abschalten des Plasmas monoton wieder abzufallen, wie durch die eingezeichnete Ausgleichsgeraden verdeutlicht wird. Dieser Anstieg fällt mit dem ebenfalls eingezeichneten Plasmastrom zusammen, der ein deutliches Konditionierungsverhalten zeigt. Von dem Anfangswert fällt der Strom innerhalb einiger Sekunden auf einen konstanten Normalwert ab, wie er auch in den länger dauernden Messungen der Energie-Massenverteilungen beobachtet wird. Aus diesem Normalwert wurde der Wasserstofffluß in Tabelle 6 berechnet.

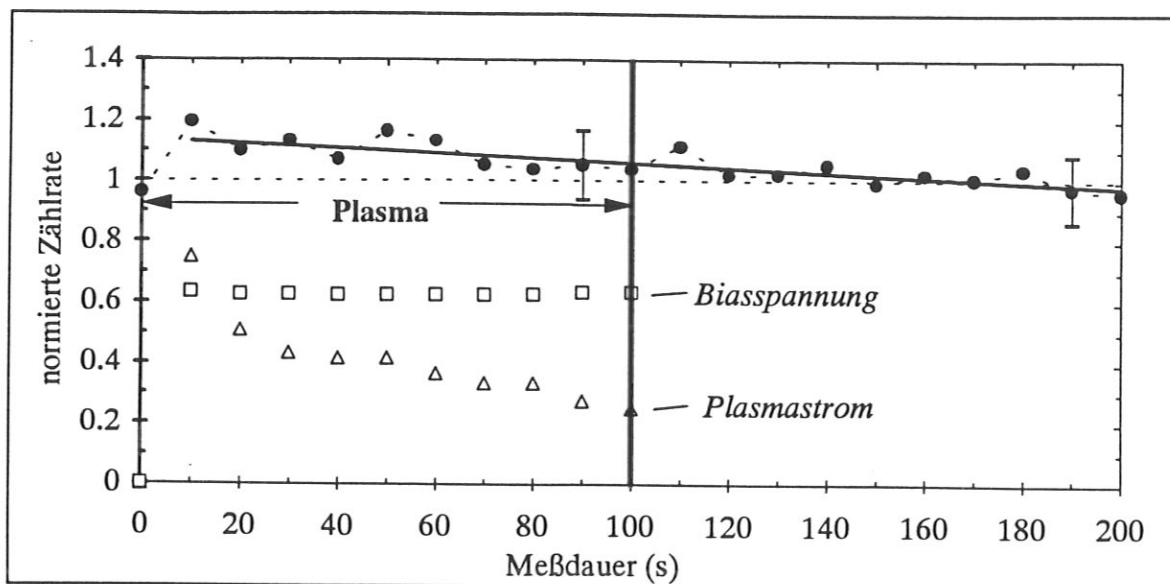




**Bild 34:** Ein direkter Vergleich der auf den jeweiligen Grundwert normierten Zählraten der Meßreihe mit 80 Watt mit Graphitwänden (linke Y-Achse) bzw. mit Stahlwänden (rechte Y-Achse). Zur besseren Unterscheidung liegt der Anfangswert der rechten Y-Achse bei 0.4 Skalenteilen.

Obwohl die eingespeiste Leistung und auch die Biasspannung (s. Bild) über die Dauer des Plasmabeschusses konstant blieben und das Plasma seinen Gleichgewichtszustand (nach der übliche Anfangskonditionierung) erreicht hatte, stellte sich diese anfängliche Stromüberhöhung bei allen dynamischen Messungen der 130 Watt-Meßreihe (und nur bei diesen) ein. Allgemein lagen bei allen Meßreihen mit den Graphitwänden die Schwankungen der ERD-Zählraten erheblich höher als in denen mit den Stahlwänden in Kapitel VII.1 Diese sind nicht mit experimentellen Unsicherheiten zu erklären und werden auf die komplexen Vorgänge des Schichtwachstums zurückgeführt.

Eine Erklärung könnte in der von Boutard [95] gemachten Beobachtung liegen, daß wasserstoffreiche, weiche, plasma-abgeschiedene C:H-Schichten eine wesentlich höhere ionenstrahlinduzierte Freisetzungsrates aufweisen als implantierte C:H-Schichten:  $2.6 \times 10^3$  Wasserstoffatome pro Heliumion verliert eine weiche a-C:H-Schicht innerhalb der ersten Sekunden. Für die eigene Messung mit einem Analysestrahl von  $\sim 150$  nA würde daraus eine Freisetzungsrates von  $3.2 \times 10^{17}$  H/(cm<sup>2</sup>s) folgen. Nimmt man also an, daß die Plasma-stromüberhöhung eine Anreicherung von Wasserstoff ähnlich einer weichen a-C:H-Schicht zur Folge hat, kann die beobachtete Abnahme des Wasserstoffinventars erklärt werden. Auf das statische Inventar hatte die ionenstrahlinduzierte Freisetzung keine Auswirkung. Die Messungen zum statischen Inventar wurden nach oder vor den dynamischen Messungen durchgeführt: die C:H-Schicht hatten ihre normale Wasserstoffkonzentration



**Bild 35:** Eine Meßreihe zu 130 Watt mit geänderten Experimentzeiten. Jeder Punkt entspricht einer fünfsekündigen ERD-Signal-Zähldauer in ebenfalls fünfsekündigen Abständen. In das Diagramm ist der Plasmastrom und die Biasspannung in willkürlichen Einheiten eingetragen, sowie eine Ausgleichsgerade durch die Punkte 10 s bis 200s.

angenommen. Wie die Meßpunkte c) und d) in Bild 32 zeigen, bleibt das Inventar nach dynamischen Messungen unabhängig von der Analysefluenz konstant.

#### 2.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Einbau der Graphitverkleidung hat den RF-Plasmabetrieb nicht sehr verändert. Die Probenstemperaturen und die Plasmazündparameter blieben annähernd gleich. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen lag wie erwartet deutlich höher, ist aber immer noch verschwindend klein gegenüber den Wasserstoffionen. Die Anteile der Wasserstoffionen haben sich etwas zu den  $H^+$ - und  $H_2^+$ -Ionen verschoben. Trotzdem gleichen wesentliche Parameter denen der Experimente mit Stahlwänden.

In den Meßreihen mit 25 Watt und 80 Watt konnten keine Anzeichen für ein dynamisches Inventar gefunden werden. Allerdings konnte das dazugehörige statische Inventar (*Grundwert*) nicht eindeutig angegeben werden. Dies wird auf die komplexen Vorgänge eines C:H-Schichtwachstums zurückgeführt (Zerstäubung, Implantation, Kodeposition). Der beobachtete Anstieg in den dynamischen Messungen zu 130 Watt ähnelt den dynamischen Inventarkurven aus Kapitel VII.1. Dieser Zählratenanstieg stellt kein dynamisches Inventar im Sinne einer eingebauten und wieder ausgasenden Wasserstoffmenge dar. Er kann durch den Aufbau einer weichen a-C:H-Schicht während der Anfangskonditionierung des Plasmas gedeutet werden.

### 3. Experimente mit der Plasmakammer mit Stahlwänden und einer SS304-Probe

#### 3.1. Experimentbeschreibung

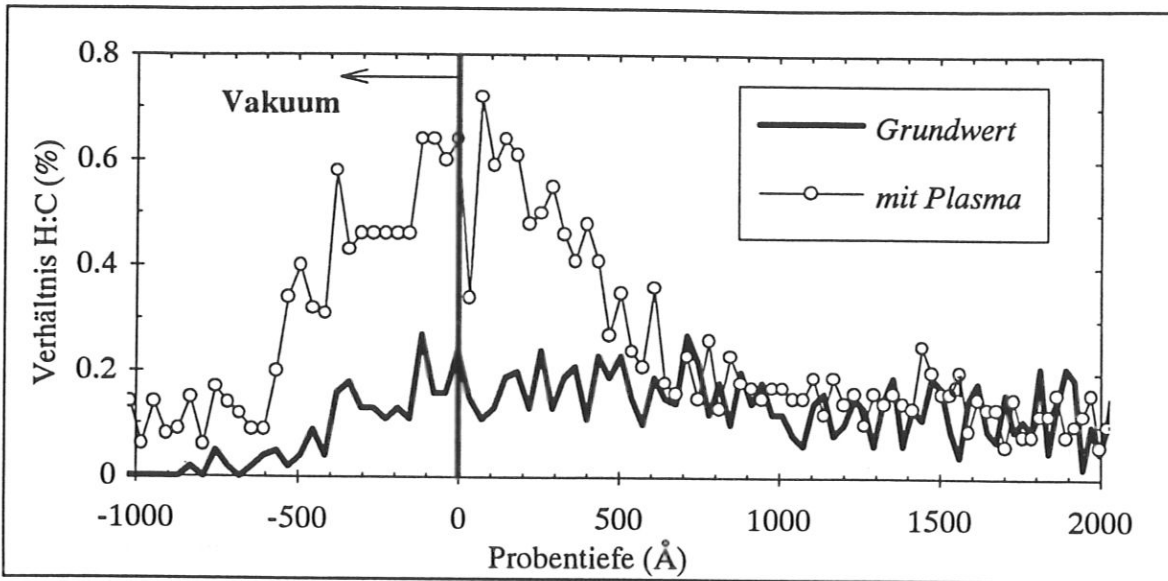
Nachdem die Kombinationen Graphitprobe in der Plasmakammer mit Stahl- bzw. Graphitwänden hinsichtlich des statischen und dynamischen Wasserstoffinventars untersucht worden sind, wurde zur Vervollständigung des Experimentes eine Meßreihe mit einer Stahlprobe (DIN SS304) durchgeführt. Der Aufbau und die Durchführung gleichen der in Kapitel VII.1.1 beschriebenen Plasmakammer mit reinen Stahlwänden. An Stelle der Graphitprobe wurde eine Stahlprobe mit den gleichen Abmessungen und Bohrungen eingesetzt.

Die Messungen wurden mit einer Senderleistung von 80 Watt bei einem Plasmakammerdruck von 20 Pa aufgenommen. Mit diesen Einstellungen wurde eine Biasspannung von 140 V und eine Proben temperatur von 340 K erhalten. Unter der Voraussetzung, daß die Anteile der verschiedenen Wasserstoffmoleküle denen der Experimente mit der Graphitprobe in der Stahlkammer gleichen (eine separate Energie-Massenverteilung wurde nicht aufgenommen), ergibt sich mit dem gemessenen Plasmastrom von 3.1 nA ein Wasserstofffluß von  $6.1 \times 10^{14}$  H/(cm<sup>2</sup>s).

#### 3.2. Das statische und dynamische Inventar

Das statische Wasserstoffinventar der SS304-Probe zeigte einen kleineren Wasserpeak von etwa  $1.8 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> zu Beginn der Meßreihe. Unmittelbar nach höheren Wasserstofffluenzen wurden Inventarwerte bis zu  $6 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> gemessen, die mit zunehmenden zeitlichen Abstand kleiner wurden. Nach einem längeren Plasmabeschuß fiel das Wasserstoffinventar nach Abschalten innerhalb von vier Tagen auf  $\sim 2 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup>, entsprechend einer atomaren Konzentration von  $\sim 0.18$  % H:Fe. Wilson [67] gibt für SS304 eine Wasserstoffkonzentration von 1 % bei Raumtemperatur an.

Zu diesem Experimentabschnitt zeigt Bild 36 ein gemessenes Tiefenprofil: die durchgezogene, fette Linie entspricht einer Wasserstoffbelegung von  $2.2 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup>. Danach wurde das Plasma gezündet und nach ein paar Minuten ein weiteres Tiefenprofil (leere Kreise) aufgenommen. Der Wasserstoffanteil betrug jetzt  $6.1 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> ( $\sim 0.6$  % H:Fe) und liegt im Vergleich zu den anderen Meßreihen mit den Graphitproben etwas dichter an der Oberfläche. Die Differenz von  $3.9 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup>, das dynamische Wasserstoffinventar, stimmt gut mit dem mobilen Wasserstoff ( $\sim 4 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup>) von Vepřek et al. [142]



**Bild 36:** Tiefenprofil der SS304-Probe während der Gasentladung (leere Kreise) und direkt davor (fette Linie).

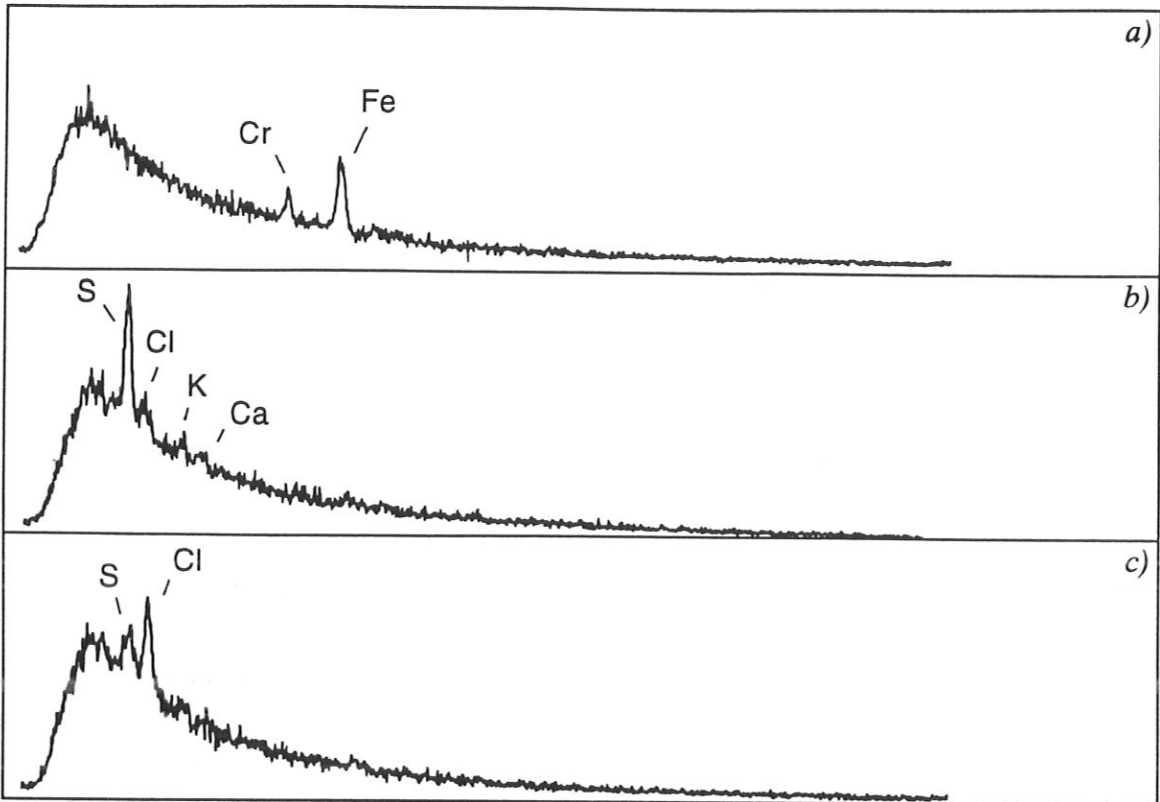
überein, das sie in einer Recyclingstudie aus dem Druckverlauf bei Ein- bzw. Ausschalten eines DC-Plasmas ( $E_0 \sim 100$  eV) bestimmten.

#### 4. Analyse der Proben

Aus den Kapiteln VII.1 und VII.2. geht hervor, daß in den Meßreihen mit Stahlwänden bzw. Graphitwänden die Zusammensetzung und Energieverteilung der Wasserstoffflüsse auf die Proben annähernd gleich sind. Das unterschiedliche Verhalten in den dynamischen Messungen konnte deshalb nur eine Folge unterschiedlicher Probenoberflächen sein. Die Probenoberflächen wurden deshalb auf ihre Zusammensetzung (Kapitel VII.4.1) mit der elektronen-induzierten Röntgenanalyse (*EIXE* - *Elektron Induced X-Ray Emission*) und mit *RBS* (Rutherford Rückstreuungsspektroskopie, s. Kapitel VI.5.3) untersucht. Einblick in die Struktur der Oberflächen konnte mit dem Licht- bzw. Rasterelektronenmikroskop (VII.4.2) gewonnen werden.

##### 4.1. Elementanalyse der Oberflächen mit *EIXE* und *RBS*

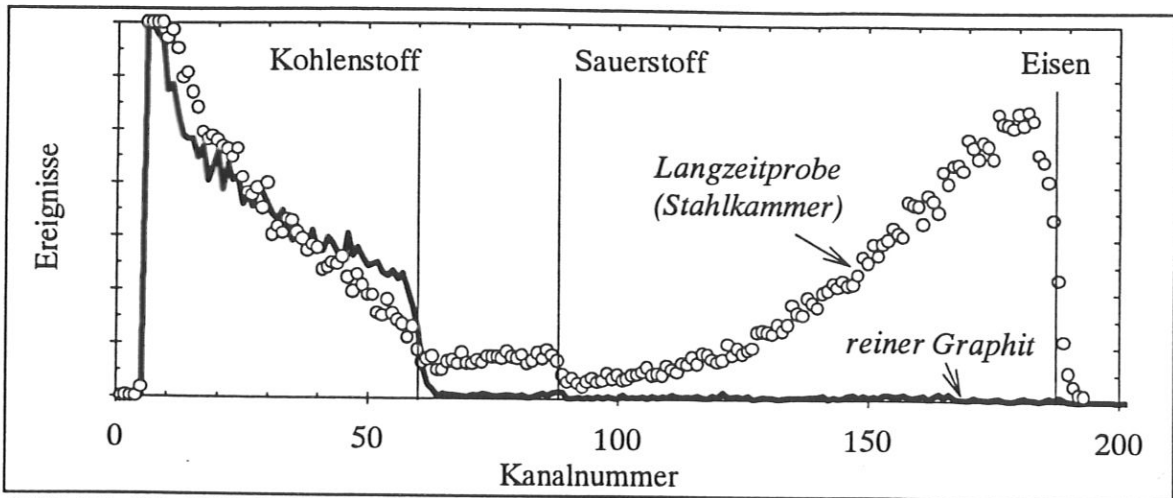
Mit dem am Institut vorhandenen Rasterelektronenmikroskop ([143]s. Unterkapitel 4.2) können Materialproben einer Röntgenanalyse (*EIXE*) unterzogen werden: Elemente ab Natrium können qualitativ mit einer Ortsauflösung von wenigen  $\mu\text{m}$  erkannt werden. In Bild 37 sind großflächige Elementanalysen ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ) für die 130W-Proben mit Stahlwänden (W130\_Neu, a))-bzw. mit Graphitwänden b) gegenübergestellt. Die W130\_Neu-



**Bild 37:** Eine Röntgenanalyse [143] der Proben mit a) Stahlwänden und 130W-Senderleistung, b) bzw. c) mit Graphitwänden und 130W bzw. 80W. Die untersuchte Fläche betrug  $50 \times 50 \mu\text{m}$ .

Probe zeigt einen starken Eisenpeak und einen schwächeren Chrompeak (jeweils  $K\alpha$ ), andere Peaks können nicht aufgelöst werden. Auf der Probe mit Graphitwänden werden Fremdatome im Eisenbereich nicht beobachtet. Dagegen sind ein starker Schwefelanteil und Spuren von Chlor, Kalium und Kalzium auszumachen. In dem Vergleichsspektrum einer unbeschossenen Probe (nicht abgebildet) können dagegen keine Elemente aufgelöst werden: die beobachteten Verunreinigungen sind keine Folge der Vorbehandlung.

Während für die Graphitprobe mit Graphitwänden (130W, Bild 37/b)) Schwefel den größten Anteil an den Verunreinigungen einnimmt, überwiegt in der 80 W-Probe (mit Graphitwänden, Bild 37/c)) eindeutig der Chloranteil. Kalium und Chlor liegen an der Nachweisgrenze. Diese Verunreinigungen (hauptsächlich Chlor) werden auch auf Wandmaterialproben aus Fusionsmaschinen [106] beobachtet und werden u.a. dem Vakuumsystem (Pumpenöle, Dichtungen) oder dem nachträglichen Transport an Luft zugeschrieben. So findet Baetzold [144] auf seinen aufgedampften Kohlenstofffilmen geringe Mengen von Schwefel (und natürlich Sauerstoff), nach dem sie der normalen Atmosphäre ausgesetzt waren. Aber auch in Fusionsmaschinen werden noch nach längeren Reinigungsentladungen Verunreinigungen (Kalium, Schwefel, Phosphor) durch die Vorbehandlung

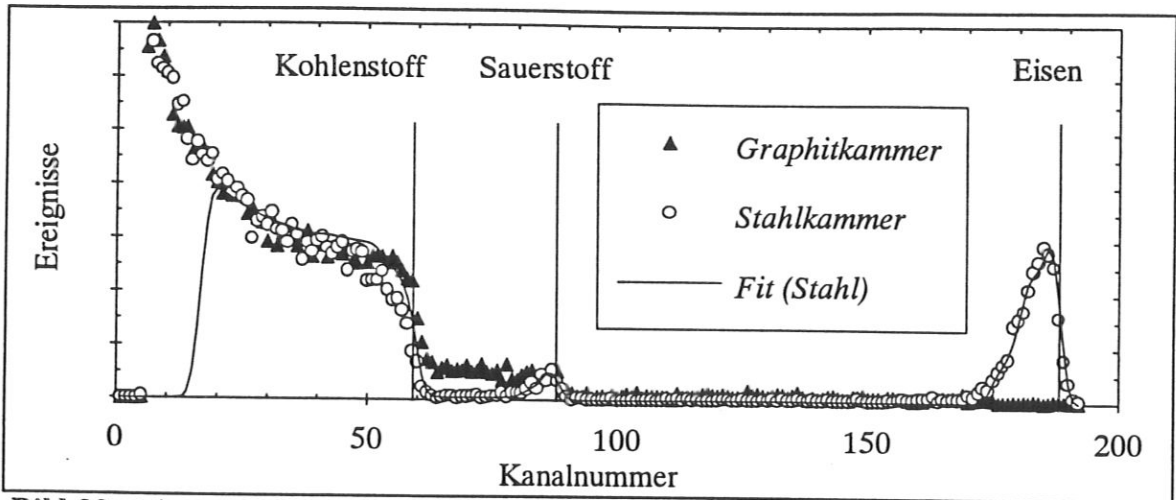


**Bild 38:** Die RBS-Spektren einer unbeschossenen Graphitprobe und der in Kapitel VII.1 beschriebenen Langzeitprobe. Die beschrifteten senkrechten Linien geben die Kanalnummer an, bei der die Rückstreuanteile des betreffenden Elements liegt.

(Polieren etc.) in Prozentanteilen gefunden [145]. Untersuchungen der splitterähnlichen hellen Punkte, der Mulden oder anderer Kleinstrukturen ( $\geq 2 \times 2 \mu\text{m}$ ) auf den REM-Photos ergaben keine signifikanten Unterschiede in den Röntgenspektren.

Mit der Rutherford-Rückstreu-spektroskopie können quantitative Elementanalysen gemacht werden. Bild 38 zeigt das Spektrum einer unbeschossenen Probe nach dem Polieren und Reinigen (durchgezogene Linie). Die Rückstreuintensität der Heliumionen steigt nahe der Kohlenstoffkante mit einer Breite an, die durch die Auflösung der Detektoranordnung (ca. 30 keV, s.u.) gegeben ist. Der Sauerstoffpeak an der Oberfläche bei Kanal 90 wird an der Oberfläche adsorbiertem Wasser zugeschrieben. Eingezeichnet ist auch das Spektrum der Langzeitprobe mit Stahlwänden (offene Kreise, Kapitel VII.1). Ab der Eisen-Rückstreuanteile ist eine breite, in die Tiefe abnehmende Intensitätsverteilung zu sehen, der maximale Eisenanteil beträgt  $\sim 10 \text{ at.}\%$  (Tabelle 8). In der Nähe der Eisenanteile liegen auch die Legierungselemente Nickel, Chrom und Mangan, die zur Verbreiterung des Rückstreupeaks beitragen. In der Fortsetzung werden alle metallischen Verunreinigungen mit Eisen bezeichnet.

Der atomare Sauerstoffanteil an der Oberfläche liegt bei ca. 17 at.% und fällt nur langsam in die Tiefe ab. Inwieweit der Sauerstoff auf dieser und auch auf den anderen Proben dem Transport an Luft von der Plasmakammer in die RBS-Kammer zugeschrieben werden muß, kann nicht quantifiziert werden. Allerdings ist der Sauerstoffanteil wesentlich höher als auf der unbeschossenen Probe in Bild 38 und reicht konstant weit in die Tiefe. In Verbindung mit der Eisenverteilung könnte man auf eine mehrere 100 nm dicke Eisenoxid-

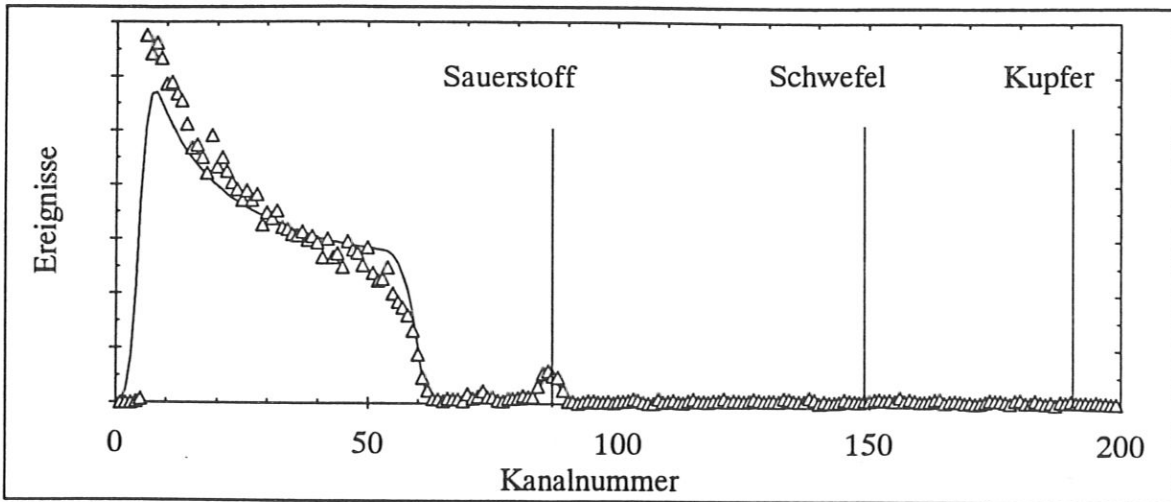


**Bild 39:** Ein Vergleich der RBS-Spektren der Meßreihen zu 130 Watt in der Graphit- bzw. Stahlkammer. Die Eisen- und Sauerstoffverunreinigungen der Stahlkammerprobe wurden mit einem Simulationsprogramm (durchgezogene Linie) ausgewertet.

schicht schließen, die entweder durch Schichtaufbau oder durch Anlagerung der Oxide in den Poren entstanden ist.

Eine quantitative Abschätzung läßt sich für die anderen Proben machen. Bild 39 vergleicht die Proben mit Graphit- und Stahlwänden bei einer Senderleistung von 130 Watt. Die W130\_Neu-Probe (offene Kreise) weist gegenüber der Langzeitprobe schmale Eisen- und Sauerstoffverunreinigungen in der oberflächennächsten Zone auf, die in eine Schicht I mit hohem Fremdatomanteil und in eine Schicht II mit niedrigerem Fremdatomanteil eingeteilt werden kann (Tabelle 8). Legt man die normale Dichte von EK98 ( $1.8 \text{ g/cm}^2$ ) zugrunde, errechnet sich eine Verunreinigungsschichtdicke (I+II) von  $\sim 1500 \text{ \AA}$ . Das ist in etwa auch die Breite des oberflächennahen Wasserstoffpeaks im ERD-Spektrum, in dem sich das dynamische Inventar abspielt. Mit dieser Annahme ergibt sich eine Gesamtmenge ( $\Sigma \text{ I+II}$ ) von  $10.9 \times 10^{16} \text{ O/cm}^2$ ,  $2.6 \times 10^{16} \text{ Cr/cm}^2$  und  $6.1 \times 10^{16} \text{ Fe/cm}^2$ .

Unterhalb dieser Schicht bleibt die Sauerstoffkonzentration konstant bei ca. 1 % bis in mehrere  $1000 \text{ \AA}$  Tiefe. Die Kohlenstoffkante der W130\_Neu-Probe zeigt einen schwächeren Anstieg als die mit einem Simulationsprogramm angepaßte Kurve. Dies ist vermutlich auf den unter dem Rasterelektronenmikroskop sichtbaren Nadelteppich (Bild 43) zurückzuführen. Ein  $\alpha$ -Teilchen, daß in einem Tal zwischen diesen Spitzen (unter  $15^\circ$ ) rückgestreut wird, läuft unter Umständen durch die Wände einer dieser Nadeln zu dem Detektor und verliert einen Teil seiner Energie durch Abbremsung. Ebenso kommt es zu vermehrter Vielfachstreuung, da der Einfallswinkel nicht mehr  $0^\circ$  für eine ebene Fläche beträgt, sondern an diesen Nadelflanken der Winkel zur Oberflächennormalen groß werden kann. Beide Fälle führen zu einer Erniedrigung der Zählrate für hochenergetische,



**Bild 40:** Das Rückstreupektrum der 25 W Graphitprobe (mit Graphitwänden). Zur Veranschaulichung sind die Rückstreukanten für Schwefel und Kupfer eingezeichnet.

rückgestreute  $\alpha$ -Teilchen und damit zu einem flacheren Anstieg der Kohlenstoffkante in dem gemessenen Spektrum.

Die angenommene Originaldichte von EK98 kann nur eine Näherung sein, da die in Kapitel VII.4.2 und VII.4.3 beschriebenen Oberflächenstrukturen auf eine niedrigere Dichte schließen lassen (s. dort). Andererseits erhöhen die eingebauten (schwereren) Fremdatome die Dichte nahe der Oberfläche wieder. Die Anteile der Verunreinigungen liegen insgesamt so hoch, daß diese nicht mehr als vernachlässigbare Störungen gehandelt werden können und die Ergebnisse des Auswerteprogramms nur Abschätzungen darstellen.

Die Graphitprobe der 130 Watt-Meßreihe in der Graphitkammer zeigt keine Eisen-Rückstreukante (Bild 39). Der mittlere Bereich kann mit den Elementen Schwefel, Chlor und Kalium, die in den Röntgenspektren (Bild 37) bestätigt wurden, simuliert werden (nicht eingezeichnet). Die Probe weist scharfe Kohlenstoff- und Sauerstoffkanten auf. Die Intensitätsüberhöhung in der Mitte des Sauerstoffplateaus ist vermutlich ein Abdruck der Stickstoffbelüftung vor Ausbau des Flanschdeckels und entspricht einem (auf das Sauerstoffplateau aufgesetzten) Anteil von 1 % atomaren Stickstoff. Damit kann bis zu einer Flächendichte von mindestens  $5 \times 10^{18}$  Atomen/cm<sup>2</sup> von einem homogenen Sauerstoffanteil von knapp 10 % ausgegangen werden. Wieder unter Annahme einer Graphitdichte von 1.8 g/cm<sup>3</sup> entspricht dies einer Mindestschichtdicke (I+II) von etwa 6000 Å und einer Sauerstoffbelegung von  $5.1 \times 10^{17}$  O/cm<sup>2</sup> (Tabelle 8).

Die 25 W-Probe unterscheidet sich im Sauerstoffgehalt stark von der 130 W-Probe (beide mit Graphitwänden, Bild 40). Trotz annähernd gleicher Plasmabeschußzeiten ist auf der 25-Watt Probe gegenüber der 130 W-Probe nur ein schmaler Sauerstoffpeak auszumachen.



chen, der (wieder für die normale EK98-Dichte) einer Schichtdicke (I) von 775 Å und einer Belegung von  $\sim 9.0 \times 10^{16}$  O/cm<sup>2</sup> entspricht (durchgezogene Linie). Unter dieser Oberflächenschicht folgt eine dickere Schicht II (4500 Å), die nur noch 1 % Sauerstoff aufweist. Wieder ist die Stickstoffkante (4 %) und ein erhöhter Untergrund im Chlorbereich (0.4 %) zu sehen (Tabelle 8). Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Auf den Graphitproben aus den Experimenten mit Graphitwänden konnten keine metallischen Verunreinigungen innerhalb der Nachweisempfindlichkeit beobachtet werden. Die Sauerstoffbelegung kann in eine oberste Schicht I ( $\sim 700$  Å dick, 10 %) und eine zweite Schicht II ( $\sim 5000$  Å dick, 1 % (25 Watt) und 9 % (130 Watt)) eingeteilt werden.
- Die Oberfläche der Graphitprobe mit den Stahlwänden kann ebenfalls mit zwei Schichten beschrieben werden. Die Schichten sind zwischen 600 (I) und 800 Å (II) enthalten einen Anteil metallischer Fremdatome von etwa 9 % und 6 % mit einem Sauerstoffanteil von 14 % und 4.5 %.

**Tabelle 8:** Die Anteile der Elementverunreinigungen der verschiedenen Proben in Atomprozent (at.%, Anteile der Elemente an der Summe aller Elemente), unterteilt in eine oberflächennächste Schicht I und der darunterfolgenden Schicht II. Die Schichtdicken wurde für die Dichte von EK98 (1.8 g/cm<sup>3</sup>) berechnet.

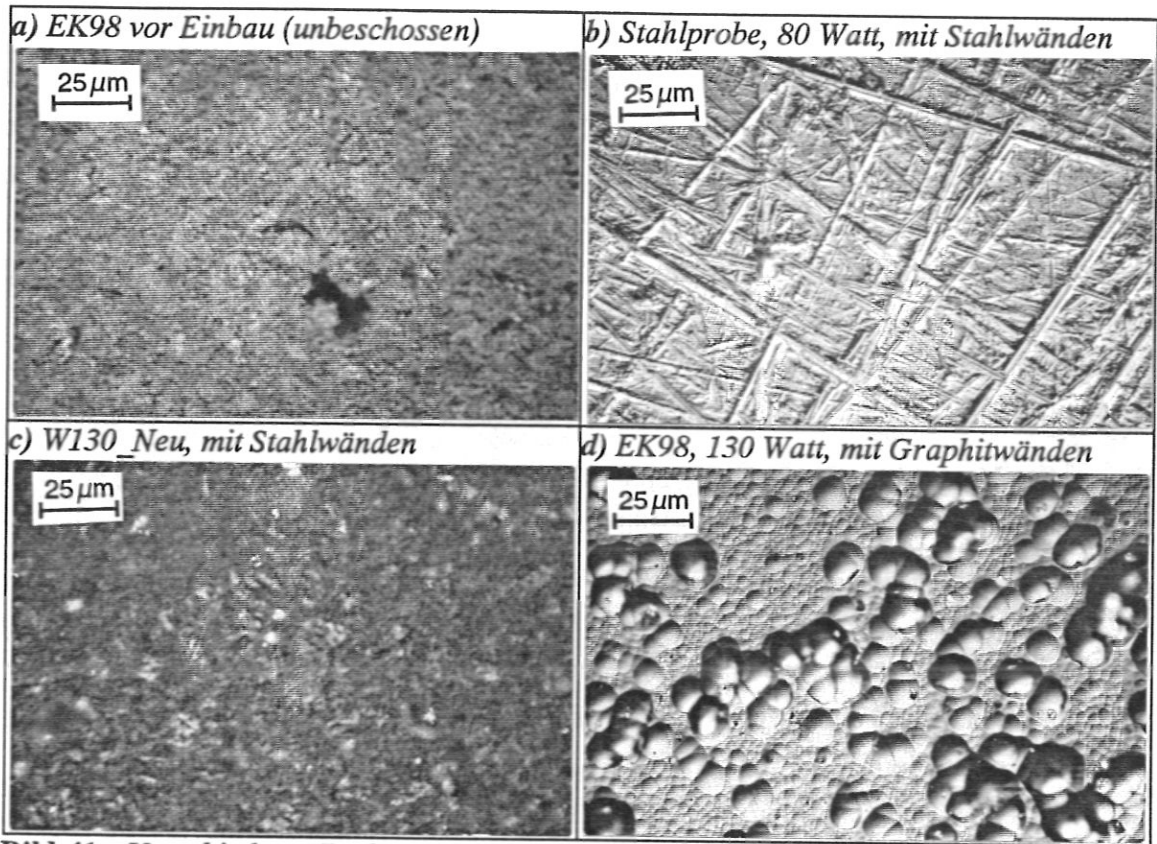
Graphitproben (EK98)	25Watt Graphitkammer		130W Graphitkammer		W130_Neu Stahlkammer		Langzeit
	I	II	I	II	I	II	
Schicht	I	II	I	II	I	II	I
Eisen	-	-	-	-	5.9	3.9	9.5
Chrom	-	-	-	-	2.8	1.4	6.6
Schwefel/Chlor ...	0.4 <sup>Cl</sup>	0	0.5 <sup>S</sup>	0.35 <sup>S</sup>	-	-	-
Sauerstoff	13	1	10	9	14	4.5	16.8
Flächendichte in (10 <sup>15</sup> Atome/cm <sup>2</sup> )	700	4500	600	5000	530	770	2300
Schichtdicke (Å)	775	4981	664	5535	587	852	2542

## 4.2. Die Struktur der Probenoberflächen

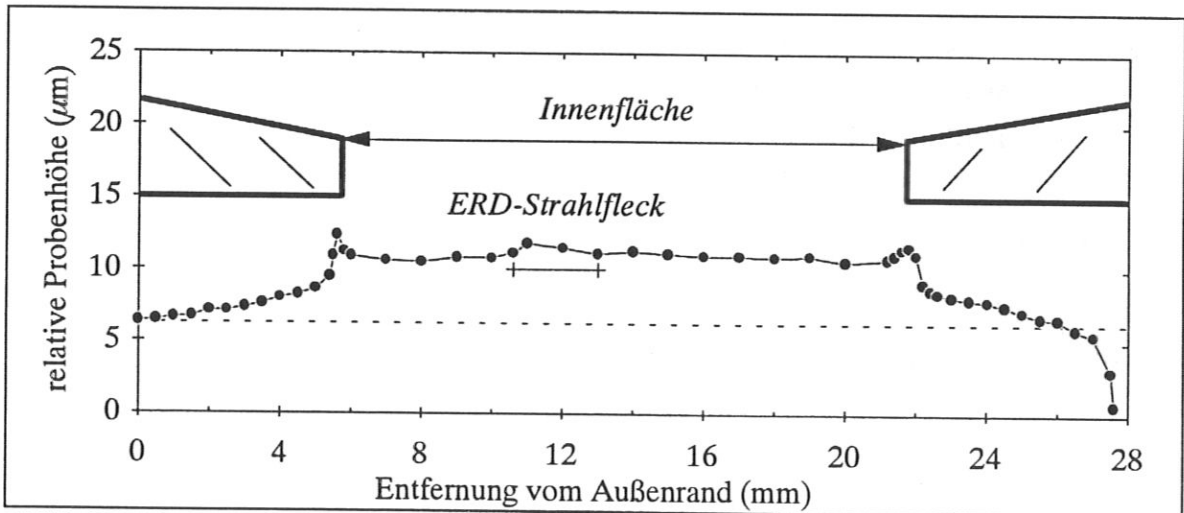
Veränderungen der Proben unter Plasmabeschuß konnten schon mit bloßen Augen wahrgenommen werden. Die unbeschossenen Graphitproben zeigen nach dem Polieren und Reinigen eine glasige, diffus glänzende Oberfläche. Das Lichtmikroskop (400-fache Vergrößerung) läßt eine wenig kontrastreiche, weitgehend homogene Struktur erkennen, die an manchen Stellen zerklüftet ist (Bild 41a)). Deutlich sind größere Poren zu erkennen. Veränderungen der Stahlprobe (Kapitel VII.3) sind mit dem Auge und auch unter dem Mikroskop (Bild 41b)) nicht zu erkennen. Die Bearbeitungsspuren sind so deutlich wie vor dem Plasmabeschuß. Interferenzfarben von Ablagerungen (dünnen Schichten) werden nicht beobachtet. Da die Schwellenenergie für Zerstäubung bei 65 eV liegt [29], wird angenommen, daß das 80 Watt Plasma mit seiner zu  $\sim 50$  eV bestimmten mittleren Energie der Wasserstoffatome (aus Kapitel VII.1) keine dramatische Wirkung auf die SS304-Probe ausübt. Die Probe wurde nicht weiter untersucht.

Graphitproben aus der Plasmakammer mit Stahlwänden weisen einen über die ganze Probenfläche homogenen mattschwarzen Belag auf (Bild 41c)), der sich leicht abwischen läßt. Hierauf trifft die Beschreibung der PISCES-Gruppe (Plasmasimulator) für das Redepositionsregime zu: Kohlenstoff wird als Ruß abgeschieden und nimmt ein samtartiges Aussehen an [85,86]. Ein ähnlicher Belag wurde von Langley [89] auf seinen POCO AXF-5Q-Proben (RF-Plasma mit  $E_0 \sim 100$ eV) beobachtet, nicht näher untersucht und "easily removed with a cloth wipe". Unter dem Mikroskop zeigt sich eine filzähnliche Oberfläche, die mit gleichverteilten, hellen, nicht näher bestimmbareren Flecken durchsetzt ist. Auffallend ist das vollständige Fehlen von Poren und Kratern. Der Analysestrahlfleck sieht heller und glatter aus, die Bohrung zum Energie-Masse-Analysator ist nur im Gegenlicht auszumachen.

Interessanter gestalten sich die Oberflächen der Graphitproben (z.B. Bild 41d)), die dem Plasma in der Kammer mit Graphitwänden ausgesetzt waren. Auf ihnen ist ein Netzwerk größerer und kleinerer, bis zu  $5 \mu\text{m}$  tiefe Mulden erkennbar. Mit dem Lichtmikroskop konnten (Bild 42 für 80 Watt) Höhenprofile der Proben erstellt werden. Die Proben zeigten auf der von Graphitabdeckung (als Keile links und rechts oben eingezeichnet) nicht bedeckten Innenfläche einen homogenen Schichtaufbau. Der trichterförmige Anstieg an den Rändern der Abschirmung wird von 8 regenbogenfarbigen Ringen begleitet. Der mit eingetragene ERD-Analysefleck gleicht langgestreckten, tiefgefurchten Gebirgszügen, die entlang der Strahlrichtung ausgerichtet sind.



**Bild 41:** Verschiedene Probenoberflächen unter dem Lichtmikroskop bei 400-facher Vergrößerung.

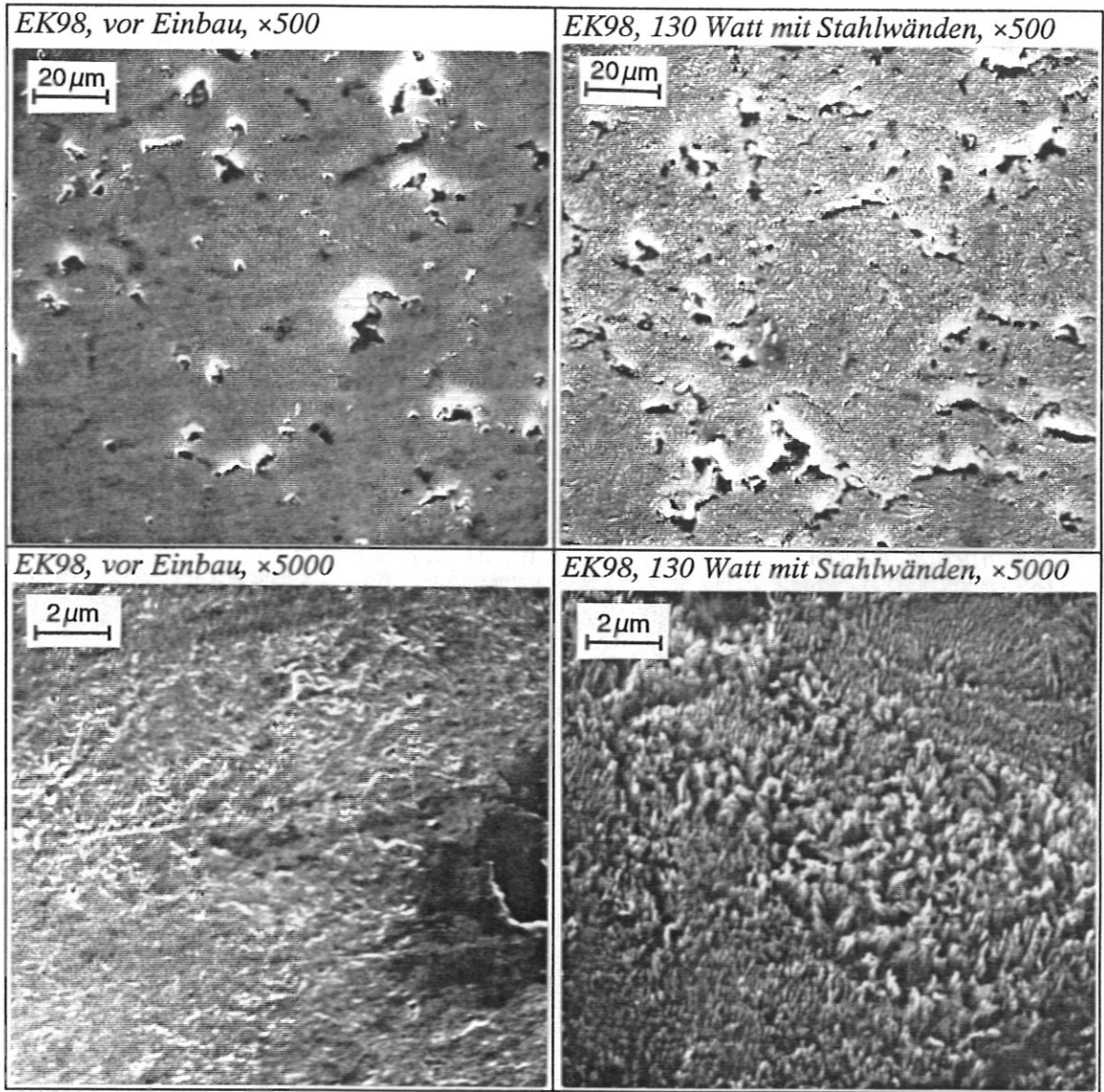


**Bild 42:** Ein Höhenprofil der Graphitprobe ( $\varnothing$  28 mm) aus der Meßreihe mit Graphitwänden (80 W). Die Keile links und rechts oben geben die Lage der Graphitabdeckung wieder (s.Text). Eingezeichnet ist auch der Brennfleck des Analysestrahles.

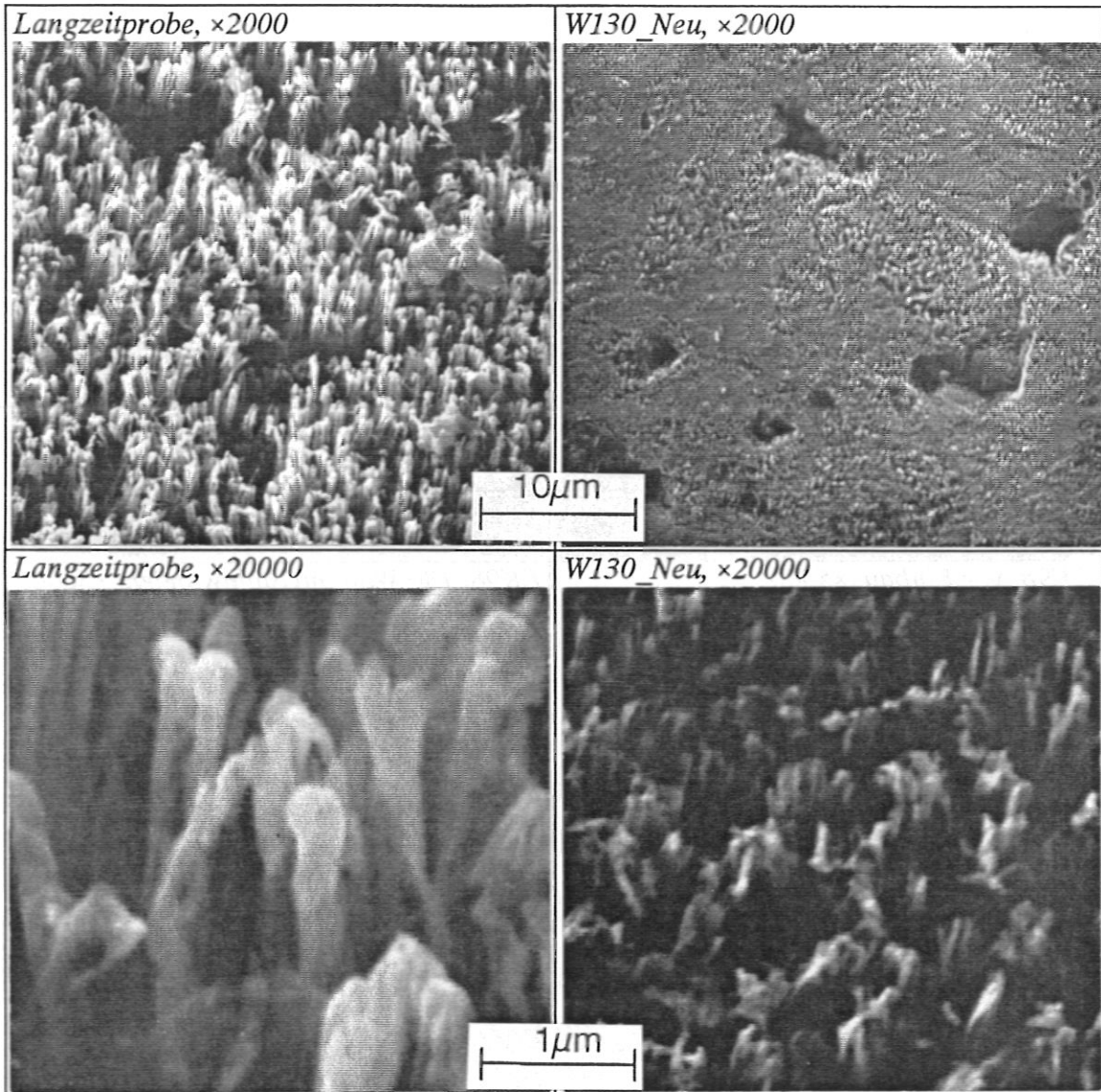
Die unter dem Lichtmikroskop beobachteten Oberflächenveränderungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (*REM*) weiter untersucht. Bild 43 vergleicht eine unbeschossene Graphitprobe mit der Langzeitprobe W130\_Neu. Der Unterschied in der 500-fachen Vergrößerungen ist nicht sehr auffällig. Die größere Anzahl von Kratern und Schluchten im Falle der 130 W Probe ist darauf zurückzuführen, daß durch den Plasmabeschuß beim Polieren zugeschmierte Löcher (die dunklen, unregelmäßigen Stellen) durch Zerstäubung freigelegt werden. In der 5000-fachen Vergrößerung ist die unbeschossene Probe bis auf die Löcher immer noch sehr homogen. Die W130\_Neu-Probe zeigt dagegen einen samtartigen Überzug (s. auch nächstes Bild).

Ein großer Unterschied wird ab der 2000-fachen Vergrößerung zwischen der Langzeit- und der W130\_Neu-Probe deutlich (Bild 44). Während die W130\_Neu-Probe noch der unbeschossenen Probe gleicht, kann man auf der Langzeitprobe einen Nadelwald mit mehr oder minder großen Lichtungen sehen. In der 20000-fachen Vergrößerung wird auch auf der W130\_Neu-Probe der Nadelwaldteppich sichtbar. Die Nadeln der Langzeitprobe nehmen zum Teil Streichholzform an: auf den Nadeln sitzen runde Köpfe, die etwas breiter als die Nadeln sind. Manche Nadeln sind geknickt; andere laufen spitz aus. Die Nadellänge kann aus dem Maßstab (Bild 44 links) mit ca. 2 - 4  $\mu\text{m}$  abgeschätzt werden, der Durchmesser beträgt etwa 0.3  $\mu\text{m}$ . Auf der W130\_Neu-Probe (Bild 44 rechts) sind die Nadeln kleiner (unter 0.5  $\mu\text{m}$ ) und dünner (unter 0.1  $\mu\text{m}$ ).

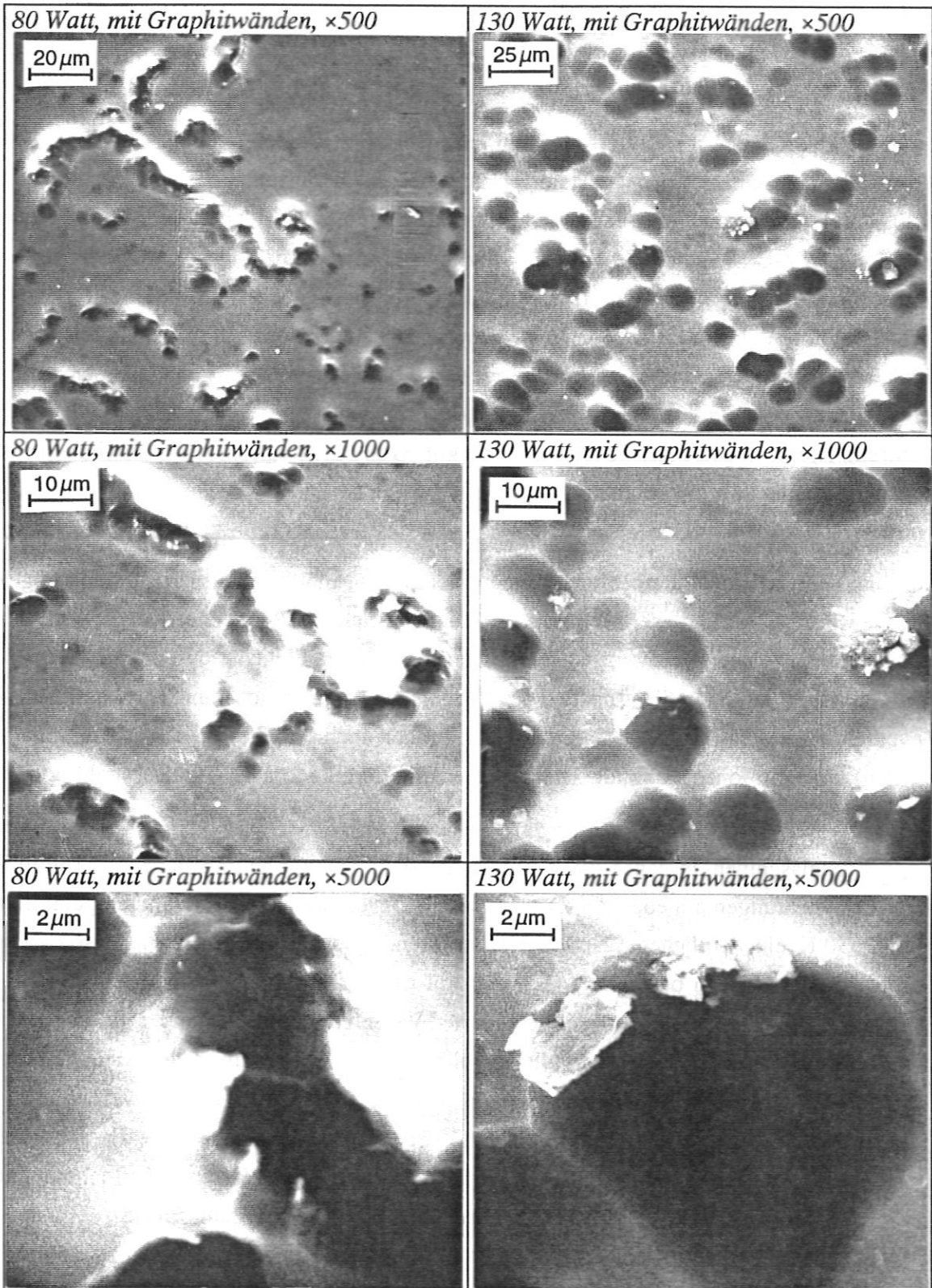
Bei den Graphitkammerproben werden die Beobachtungen (Bild 45) mit dem Lichtmikroskop bestätigt. Das Schichtwachstum scheint kein homogener Prozeß zu sein: deutlich sind größere und kleinere Mulden an der Oberfläche auszumachen. Die 130 Watt Probe weist eine höhere Muldendichte auf, die Mulden selbst sind größer und tiefer (bis zu 7 mm). Die Mulden der 80 Watt-Probe sind zum Teil zu raupenähnliche Gräben verbunden.



**Bild 43:** Die Oberfläche einer Graphitprobe vor Einbau (links) bzw. der Graphitprobe mit Stahlwänden (W130\_Neu, rechts) unter dem Rasterelektronenmikroskop.



**Bild 44:** Die Oberfläche der Langzeitprobe (links) bzw. der Probe W130\_Neu (rechts) unter dem Rasterelektronenmikroskop.



**Bild 45:** Die Graphitproben aus der Plasmakammer mit Graphitwänden zu den Senderleistungen 80 W (links) und 130 W (rechts) in verschiedenen Vergrößerungen.

## VIII. Diskussion I: Der Schichtaufbau in der Plasmakammer mit Graphitwänden

In den Experimenten mit der Plasmakammer mit Graphitwänden (Kapitel VII.2) wurden Graphitproben einem RF-Wasserstoffplasma bei Senderleistungen von 25, 80 und 130 Watt ausgesetzt. Unter dem Lichtmikroskop konnte auf allen Proben der Aufbau einer harten a-C:H-Schicht festgestellt werden. Auf den Bildern des Rasterelektronenmikroskops ist eine glatte Oberfläche mit kleineren und größeren Mulden mit Durchmessern bis zu  $7\ \mu\text{m}$  zu sehen. In den dynamischen Messungen mit den 25 - bzw. 80 Watt-Proben konnten bei Temperaturen von 310 K bzw. 340 K keine Anzeichen für ein dynamisches Wasserstoffinventar gefunden werden: das Wasserstoffinventar blieb während und nach den Plasmabeschußzyklen konstant: ein Ausgasen nach Abschalten des Plasmas konnte nicht beobachtet werden.

Auch die Ergebnisse der dynamischen Messungen der Meßreihe mit 130 Watt Senderleistung (380 K Probertemperatur) können nicht einem mobilen Wasserstoffanteil zugeordnet werden. Der in dieser Meßreihe erhaltene Anstieg des Wasserstoffgehalts wird mit dem Aufbau einer weichen, wasserstoffreichen a-C:H-Schicht durch die Plasmaströmungskonditionierung mit Einschalten des Senders erklärt. Die Abnahme des Wasserstoffinventars nach Abklingen der Konditionierung (aber noch vor Ende der Plasmabeschußzyklen) wird mit ionenstrahlinduzierter Freisetzung durch den *ERD*-Analysestrahl erklärt (Kapitel VII.2.3).

In Fusionsmaschinen, in denen die Metallflächen zum Teil mit Graphitziegeln oder durch C:H-Beschichtungen abgedeckt werden, wird im Gegensatz dazu bei Wandtemperaturen unter 550 K ein deutliches Wandpumpen während und ein langsames Ausgasen nach Ende der Entladungen beobachtet (Bild 5). Auf den Innenwandbauteilen dieser Maschinen werden jedoch große Mengen metallischer Verunreinigungen gefunden (s. Beispiele im nächsten Kapitel). Dafür wird die unvollkommene Abschirmung der Metallflächen (z.B. die RF-Antennengitter) verantwortlich gemacht. In der Diskussion II werden dynamische Effekte der Wasserstoffaufnahme und -freisetzung auf gerade diese Fremdatome zurückgeführt. Ebenso fehlen bei den Untersuchungen zur Wasserstoffaufnahme mit Laborplasmen (Kapitel V.2) nähere Angaben über Zusammensetzung und Struktur von Oberflächenverunreinigungen. In diesen Laborplasmaexperimenten (Kapitel IV und V) wurden die Graphitproben einem Wasserstoffplasma (Biasspannung  $\sim 100\ \text{V}$ ) ausgesetzt, das meist zwischen ein bis zwei *Metallelektroden* gezündet wurde. In einer solchen Anordnung ist eine Zerstäubung der Elektroden durch Ionen und Umladungsneutrale unumgänglich und eine Redeposition der Elektrodenatome auf den Proben wahrschein-



lich. Eine Bestätigung der eigenen Ergebnisse liefert ein Experiment von Hsu [146]: zwar wird während einer Penningentladung zwischen zwei Graphit(!)-Elektroden ein große Menge Wasserstoff in C:H-Schichten auf den Wänden deponiert, nach Abschalten der Entladung kann Hsu jedoch keine Reemission von Wasserstoff feststellen.

## IX. Diskussion II: Das dynamische Inventar der Graphitproben mit metallischen Oberflächenverunreinigungen

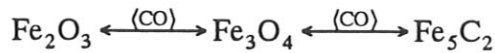
In den Messungen in der Plasmakammer mit Stahlwänden wurde ein dynamisches Wasserstoffinventar beobachtet. Da sich die Proben mit Stahlwänden von den Proben mit der Plasmakammer mit Graphitwänden in den metallischen Oberflächenverunreinigungen und der Oberflächenstruktur unterscheiden, wird zuerst versucht, eine Aussage über Zusammensetzung und Struktur dieser Verunreinigungsschicht zu machen (Unterkapitel 1). Der Einfluß der Fremdatome auf das statische und dynamische Wasserstoffinventar wird in Unterkapitel 2 und 3 diskutiert. In Unterkapitel 4 wird versucht, einen Einblick in mögliche Mechanismen für ein dynamisches Wasserstoffinventar zu geben, während in Unterkapitel 5 die Ergebnisse hinsichtlich der Beobachtungen in Labor und Fusion diskutiert werden.

### 1. Die Struktur von Metallatomen auf und in der Graphitoberfläche

Die Wandelemente aus Fusionsmaschinen werden oft auf Verunreinigungen untersucht, um Aufschluß über den Materialtransport in den Plasmen zu erhalten ([147,148,149], u.v.a.). Dabei wurde z.B. von Gimzewski et al. ([150,151], TCA Tokamak, Lausanne) festgestellt, daß speziell Kohlenstoff sehr leicht Eisen aus dem Plasma heraus aufnimmt: bereits nach fünf Entladungen finden sie knapp  $2 \times 10^{14}$  Fe/cm<sup>2</sup> auf ihren Graphitsonden. Die Struktur oder Bindung von metallischen Verunreinigungen auf Graphit bzw. mit Kohlenstoff wurde jedoch nur wenig untersucht (s.u.). Einen Einblick in z.B. Eisen-Kohlenstoff-Systeme kann über die Katalysatorforschung gewonnen werden. Solche Eisenkatalysatoren (z.B. für die Fischer-Tropsch-Synthese) werden durch Aufdampfen [144] oder Abscheidung aus Flüssigkeiten [152] und Gasen [153] hergestellt und meist mit Augerelektronen(AES)- oder Mößbauerspektroskopie [154] und Niederenergie-Elektronenbeugung (LEED) untersucht. Welche Strukturen und Bindungsarten sich auf dem Trägermaterial (hier soll nur Graphit betrachtet werden) bilden, ist neben Temperatur und Druck davon abhängig, welche Atom- bzw. Molekülsorten auf die Oberfläche treffen

oder dort gebildet werden. Wie aus den Energie-Massenverteilungen in Kapitel VII.1 hervorgeht, kommen in dem in der Arbeit beschriebenen RF-Plasma neben den Wasserstoffionen noch Wasserionen ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) in signifikanten Mengen vor. Weiter werden noch geringe Mengen an  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ - und auch  $\text{C}_x\text{H}_y$ -Ionen (s. Bild 21) gefunden.

Werden bei der Katalysatorherstellung (aus [155]) sauerstoffhaltige Flüssigkeiten oder Gase verwendet, so bilden sich unter 540 K feinverteilte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kristalle zwischen 5 - 10 nm Durchmesser. Wird die Oberfläche über 540 K mit einem Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff weiterbehandelt, so bilden sich  $\text{Fe}_2\text{C}_5$ -Karbide. Karbidbildung findet auch während des Aufdampfens von Eisen auf eine heiße Graphitoberfläche ( $T > 1200$  K) oder bei hoher Bedeckung [144] statt. Die Umwandlung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (mit komplexen Zwischenschritten) ist allerdings thermodynamisch ungünstig [155]:



Wird die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche über mehrere Stunden einem reinen Wasserstoffgas ausgesetzt, so wandeln sich die Oxidkristalle teilweise in Reineisencluster um [155]. Eisen wird reduziert und scheint eine metastabile fcc-Struktur anzunehmen [156]. Setzt man die  $\text{Fe}_2\text{C}_5$ -Oberfläche mehrere Stunden einem reinen  $\text{H}_2$ -Gas aus, entsteht ebenfalls reines Eisen [155]. Grundsätzlich sollte die Bildung von Oxiden ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow$  exotherm) gegenüber der Karbidbildung (endotherm) bei Temperaturen unter  $\sim 700$  K begünstigt sein (s. auch weiter unten).

In Untersuchungen mit Röntgen- oder Elektronenbeugung erscheinen die oben beschriebenen Graphit-Eisen-Oberflächen amorph. Elektronenmikroskopbilder zeigen unregelmäßig geformte Oxidcluster mit ca. 50 Å Durchmesser [155]. Für die Katalysatorherstellung werden solche Metalloxid-Kohlenstoffsysteme aufgebaut (z.B. durch Adsorption von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [153]), um Kohlenstoffoberflächen hoher Porosität zu erzeugen: die Oxidmoleküle werden anschließend chemisch aus dem Graphit herausgewaschen und es bleibt eine schwammartige Kohlenstoffstruktur mit tiefen Poren und feinverteilten Eisenpartikeln zurück.

Generell sollte die Karbid- gegenüber der Oxidbildung durch Gitterdefekte begünstigt werden (bei mittleren Temperaturen), die eine schnelle Diffusion von Probenatomen in und aus dem Material erleichtern. Solche Defekte können z.B. durch den Verlust von Sauerstoff (Aufbrechen der Oxidbindung) über eine chemische Reaktion (Auswaschen, s.o.) entstehen [155]. Auch der Beschuß der Oberfläche mit energiereichen Ionen kann solche Defekte erzeugen. Bei Beschuß dünner Eisenfilme ( $\sim 100$  nm) auf pyrolytischem

Graphit mit 13 keV  $D^+$  konnten Santaniello et al. [157] die Bildung von Cementit ( $Fe_3C$ ) beobachten. Bei Raumtemperatur wurde ein Anteil von  $\sim 40\%$  des Eisens in Cementit umgewandelt. Allerdings wurden diese Untersuchungen im Hochvakuum durchgeführt: das Eisen hatte keinen Reaktionspartner zur Oxidbildung.

Goranchev et al. [158] untersuchten die magnetischen Eigenschaften von Eisen-Kohlenstofffilmen in einer Sputter-(=Zerstäubungs)-Depositions-Anordnung. In einem RF-Plasma (1 Pa, 220 W) wurde hochreines Eisen in einem Methan-Argon-Gemisch zerstäubt und die Deposition von Eisenverbindungen auf Graphit analysiert. Die Eisenkarbidbildung ordneten sie den Prozessen im Plasma zu: Methan wird im Plasma zersetzt und die freien Kohlenstoffionen verbinden sich mit den zerstäubten Eisenatomen: als wichtigster Parameter für den Kohlenstoffgehalt in den Eisenfilmen stellte sich der Methananteil im Prozeßgas heraus. Bei Zugabe von Sauerstoff beobachteten Goranchev et al. die präferentielle Bildung von  $Fe_2O_3$  auf der Oberfläche über einer kritischen Sauerstoffkonzentration (ca. 1 %). Sie beschreiben die so entstandene Filme als  $Fe_2O_3$ -Kristalle mit eingebetteten Kohlenstoffatomen. Eine Kristallisation der plasmaabgeschiedenen Fe-C-Filme finden sie erst nach Ausheizen im Hochvakuum (kein Sauerstoff!) über 600 K: ihrer Meinung nach werden Eisenkarbide gebildet.

Die anderen Legierungsatome wie Mangan und Chrom bilden ebenfalls Oxide: wird rostfreier Stahl einer Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur ausgesetzt, so entsteht neben den Eisen- und Manganoxiden eine mehrere dutzend Ångström dicke Chromoxidschicht [159,160]. Dabei liegt Chromdioxid anteilmäßig wesentlich höher als Chrom in der SS304-Legierung. Nickel wird an der Oberfläche von diesen Oxiden überdeckt [161]. Bei 473 K bildet sich auf einer Fe20Cr10Ni-Legierung eine mit Graphit bedeckte  $Cr_2O_3$ -Schicht [162]. Auf goldbeschichteten Wandelementen in Fusionsmaschinen wurden ebenfalls solche Oxidablagerungen beobachtet: aus den restlichen Stahlelementen des Vakuumgefäßes zerstäubte Legierungsatome wurden dort redeponiert [163]. Einen Chromanteil von anteilmäßig 28 % statt 18 % (wie in SS304) ergab die Untersuchung von Metallablagerungen auf Limiterziegeln aus ASDEX (SS304-Wände) [164].

Chromdioxid ist hierbei wesentlich stabiler als die Eisenoxide: wurde eine vollständig oxidierte SS304-Probe verschiedenen Plasmaszenarien im Poloidal Divertor Experiment (PDX) ausgesetzt (Zerstäubung mit Argon, Wasserstoffglimmentladung zur Wandreinigung, Entladungen mit hoher Leistung), so ergaben XPS-Messungen einen gleichbleibenden Chrombindungszustand, während Eisen ( $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ) immer stark reduziert wurde (bis  $Fe^0$ ). Als einen möglichen Mechanismus schlagen Staib et al. [165] die Bildung von Eisenhydroxiden  $Fe(OH)_x$  mit nachfolgenden Eisen-Wasser-Komplexen  $Fe(H_2O)_6$  vor,

aus denen die Wassermoleküle freigesetzt werden. Einen starken Hinweis darauf, daß Chromdioxid sogar Eisenoxid verdrängen kann, erhielt Beavis [166], als er SS304-Wänden bei 673 K in einer Sauerstoffatmosphäre ausheizte. Das Eisensignal von der Oberfläche verschwand und gleichzeitig wurde die Wasserbildung reduziert, da das jetzt ausschließliche Chromdioxid wegen seiner Reaktionsträgheit nur wenig Sauerstoff abgab.

In anderen Untersuchungen von Oberflächenverunreinigungen in Fusionsmaschinen werden häufig Metallcluster bis zu einer Größe von mehreren  $\mu\text{m}$  gefunden [167], die einen großen Anteil an Metallkarbiden aufweisen [168]. Allerdings werden die Oberflächen hohen Temperaturen (über 1100 K) ausgesetzt: die Vereinigung von fein verteilten Eisenpartikeln (etwa eine Monolage) zu Eisenclustern einiger nm Durchmesser beobachten Baker et al. [169] bei  $\sim 550$  Pa und CO-Atmosphäre erst über 1000 K. Die signifikante Umwandlung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Chromkarbid auf einer oxidierten SS304-Oberfläche wird ebenfalls erst bei 1200 K und unter Zugabe von Kohlenmonoxid beobachtet [160]. Dagegen beobachteten Emerson et al. [145] die Umwandlung des Rest-Kohlenstoffanteils (der auf neuen SS304-Proben bis zu 70 at.% an der Oberfläche betragen kann) in Metallkarbide schon bei 360 K Wandtemperatur während  $\text{H}_2$ Reinigungsentladungen. Diese Karbide waren sehr widerstandsfähig gegenüber normalen Tokamakentladungen: eine Zerstäubung der Karbide wurde nicht beobachtet.

Wird Graphit mit Eisenionen unter 1.5 keV (Selbstzerstäubungskoeffizient  $< 1$ ) beschossen, so wächst auf der Graphitoberfläche eine Eisenschicht auf [170]. Santaniello und Roth beobachteten die Diffusion von Kohlenstoff bei 700 K durch eine dünne Eisenschicht ( $\sim 100$  nm) und Segregation auf deren Oberfläche, wenn die Energie der Deuteriumionen so hoch ist, daß sie die Eisenschicht durchdringen und Kohlenstoff-Zwischengitteratome erzeugen können [171,172]. Diffusion von Kohlenstoff in Eisen wird auch bei Raumtemperatur beobachtet [173]. Eine starke gegenseitige Durchmischung ist somit wahrscheinlich und es werden die stöchiometrisch möglichen und thermodynamisch günstigen Moleküle gebildet.

Nach diesen Ausführungen können die Oberflächen der metallverunreinigten Graphitproben als ein Gemisch von Metalloxiden, -karbiden und feinverteiltem Reinmetall beschrieben werden, die in die hochporöse Graphitstruktur eingebettet sind. Dabei sollten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -Kristalle in Clusterform den weitaus größten Anteil stellen. Aus den RBS-Untersuchungen errechnet sich ein Gesamtmetallanteil (Fe + Cr) auf der W130\_Neu-Probe von  $\sim 8.7 \times 10^{16}$  Metallatomen/ $\text{cm}^2$  gegenüber einer Sauerstoffmenge von  $\sim 10.9 \times 10^{16}$  O/ $\text{cm}^2$  (Tabelle 8). Nach Abzug von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ergibt sich ein Sauerstoffüberschuß an  $1.15 \times 10^{16}$  O/ $\text{cm}^2$ , der entweder nach Ausbau der Probe aus der

Luft adsorbiertem Wasser, der Hydrolyse von Staib et al. [165] oder anderen Oxiden zugeschrieben werden kann. So werden z.B. von Richards et al. [74] auf polierten gereinigten SS304-Proben  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Cluster bei Raumtemperatur gefunden. Allerdings muß nicht aller Sauerstoff nur den Oxiden zur Verfügung stehen: auch z.B. CO adsorbiert auf der Oberfläche [174]. Ein gewisser Restanteil an Cementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), anderen Karbiden oder auch Reinmetallen ist nicht unwahrscheinlich.

Mit den Metallverunreinigungen lassen sich auch die in den *REM*-Bildern (Bild 44) sichtbaren Oberflächenstrukturen der Langzeit- und der W130\_Neu-Probe deuten. Da die Schwellenenergie für Zerstäubung (Kapitel II.4) von Metallen etwa doppelt so hoch liegt wie die von Kohlenstoff, üben die Oxidcluster (ca. 0.2 - 0.4  $\mu\text{m}$  Durchmesser, Bild 44) die Funktion einer Ätzmaste aus: der Kohlenstoff neben den metallischen Verunreinigungen unterliegt der Zerstäubung in viel stärkerem Maße und wird abgetragen. Das führt auch zu der Annahme eines überwiegenden Erosionsregimes (Kapitel IV.1) im Gegensatz zum beobachteten Schichtwachstum (Depositionsregime) in der Plasmakammer mit Graphitwänden: aus den Stahlwänden zerstäubte, redeponierte Metallverbindungen schirmen die darunterliegenden Kohlenstoffschichten ab (Erosionsregime bedeutet lediglich, daß mehr abgetragen als (re-)deponiert wird).

Den großen Unterschied in der Höhe der Nadeln auf den Proben kann mit den unterschiedlichen Experimentabläufen der Proben gedeutet werden. Die Langzeitprobe wurde Senderleistungen von 20 bis 130 Watt ausgesetzt. Die mittleren Energien der Wasserstoffatome (Tabelle 2) liegen für Leistungen kleiner 80 Watt *unter* der Schwellenenergie der Metalle. In diesen Meßreihen war das Verhältnis der Zerstäubungsausbeute  $Y_C/Y_{Me}$  erheblich größer als im Falle der W130-Neu-Probe, in der die mittlere Energie *über* der Schwellenenergie der Metalle lag. Die Langzeitprobe war damit einer längeren Zeit einer verstärkten präferentiellen Zerstäubung ausgesetzt, die zur Bildung von hohen Nadeln (oder auch tief abgetragenem Boden) mit einem Metalloxidkopf führte: in den Bildern zur Langzeitprobe (Bild 44) ist auf einigen Nadeln deutlich ein rundes Kopfstück zu sehen.

## 2. Das statische Wasserstoffinventar der metallverunreinigten Graphitproben

Das statische Inventar der Langzeitprobe zu den verschiedenen Leistungen und damit mittleren Energien pro Wasserstoffatom liegt je nach Senderleistung um einen Faktor 4 bis 6 über den Werten (Tabelle 4) nach einer Formel von Staudenmaier [59]. Die W130\_Neu-Probe dagegen kommt dem theoretischen Wert sehr nahe.

Den Unterschied zwischen der Langzeitprobe und der 130W\_Neu-Probe liefern die *RBS*-Untersuchungen. Die Metalloxidschicht der Langzeitprobe weist eine erheblich höhere Schichtdicke und einen höheren Verunreinigungsgehalt auf. In seiner Untersuchung zur Freisetzung von Wasserstoff aus oxidierten SS304-Schichten weisen Richards et al. [74] auf die Gitterstruktur von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hin, die ihrer Meinung nach sowohl den Einbau molekularen wie atomaren Wasserstoffs erlaubt.

Untersuchungen an oxidierten SS304-Oberflächen ergaben hohe Wasserstoffmengen von bis zu  $2 - 5 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$  in der oberflächennächsten Schicht [163]. Im selben Experiment konnte auch bestätigt werden, daß diese Wasserstoffmengen nur in Oxidschichten gebunden werden: in reinem Nickel oder in goldbedecktem Stahl lag die Wasserstoffaufnahme unter  $5 \times 10^{15} \text{ H/cm}^2$ , in einer dünnen oxidierten SS304-Schicht auf einem Goldsubstrat wurden dagegen wieder  $5 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$  gefunden. Rechnet man aus der angegebenen Ionenenergie (300 eV) und der Dichte von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die mittlere Reichweite  $R_P$  ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) und die Anzahl der Oxidmoleküle innerhalb der  $R_P$ -Schicht aus, so erhält man  $\sim 1.7 \times 10^{16} (\text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{cm}^2$ .

Mit der absorbierten Wasserstoffmenge (s.o.) ergibt sich eine Wasserstoffaufnahme von  $1.2 - 2.9 \text{ H}/(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  oder  $0.6 - 1.5 \text{ H/Fe}$  (Chrom wurde hier vereinfachend dem Eisen gleichgesetzt). Die Anzahl der Oxidkristalle, die die  $\text{H}^+$ -Ionen mit der maximalen Energie  $E_0 = 300 \text{ eV}$  auf der Langzeitprobe erreichen können, beträgt  $5 \times 10^{15} \text{ Fe}_2\text{O}_3$  (nach Tabelle 8) und ist zu gering, um für das erhöhte Inventar verantwortlich zu sein. Zudem wird in Clausings Experiment schon bei Raumtemperatur eine signifikante, thermisch bedingte Freisetzung beobachtet [163]. Da die Temperaturen in den Meßreihen mit 130 W-Senderleistung um 370 K (Tabelle 2) liegen, sollte in den Messungen zum statischen Inventar der Anteil des in den Oxiden gespeicherten Wasserstoffs bereits desorbiert sein.

Einen weiteren Unterschied zeigen die *REM*-Bilder (Bild 44): die im vorigen Abschnitt diskutierten Oberflächen führen zu einer wesentlich höheren effektiven Oberfläche als im Falle der unbeschossenen Proben. Die Oberfläche der Langzeitprobe liegt wiederum um einiges über der Oberfläche der W130\_Neu-Probe und erklärt somit das höhere statische Inventar. Annähernd doppelt so hohe Wasserstoffmengen ( $4 - 5 \times 10^{16} \text{ D/cm}^2$ ) finden auch Causey et al. [87,88] innerhalb der Implantationstiefe seiner POCO- und Papyexproben, die einem Wasserstoff-RF-Plasma ( $E_0 \sim 100 \text{ eV}$ ) ausgesetzt waren, als nach dem *local mixing*-Modell zu erwarten wäre (Kapitel II.5). Als Erklärung weisen auch sie auf die durch Plasmazerstäubung vergrößerte Oberfläche hin.

Allerdings bestanden die Wände in seinem Experiment ebenfalls aus Stahl und auf den Proben sollten somit Spuren von metallischen Verunreinigungen aufweisen. Fukuda et al. [175] beobachteten ebenfalls eine erhöhte Wasserstoffaufnahme der mit Titan, Chrom und Eisen bedampften Graphitproben (Bedampfung bei  $10^{-7}$  Pa, Wasserstoffbeschuß mit 1.5 keV bei  $10^{-4}$  Pa). Jedoch wurde in beiden Fällen die Oberflächenbeschaffenheit der Proben nicht untersucht.

### 3. Das dynamische Wasserstoffinventar der metallverunreinigten Graphitproben

Die beschriebenen Experimente mit den metallverunreinigten Graphitproben ergaben ein deutlich meßbares dynamisches Wasserstoffinventar, das wahrscheinlich von dem statischen Inventar unabhängig ist. Alle Messungen zu den verschiedenen Leistungen (mit einer Abweichung nach unten bei 20 Watt) ergaben ein konstantes statisches Inventar von etwa  $4 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup>, während das dynamische Inventar mit der Senderleistung von  $4.4 \times 10^{15}$  bei 20 Watt auf  $10.5 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> bei 60 Watt ansteigt und zu 80 Watt bzw. 130 Watt wieder auf  $9.5 \times 10^{15}$  bzw.  $\sim 8.5 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> abfällt. Auf diesen speziellen Verlauf wird im nächsten Unterkapitel eingegangen. Ebenso ergeben die 130 Watt-Meßreihen mit der Langzeitprobe und der besser definierten Probe W130\_Neu (s. Kapitel VII.1) das gleiche dynamische Inventar, obwohl das statische Inventar der W130\_Neu-Probe um einen Faktor 2 kleiner ist. Eine Trennung zwischen einer Abhängigkeit des dynamischen Inventars von der Einfallenergie  $E_0$ , dem Wasserstofffluß oder der Temperatur war mit dem verwendeten Aufbau nicht möglich.

Einen Hinweis auf den Mechanismus, dem das dynamische Inventar zugrunde liegt, kann aus den Anstiegs( $\tau^\dagger$ )- bzw. Abfalls( $\tau_1$ )-zeiten des dynamischen Inventars (s. Tabelle 5) gewonnen werden. Die gemessenen Anstiegszeiten liegen zwischen 30 s und 50 s, die Abfallszeiten um 100 s. Gasdruckmessungen in Fusionsmaschinen ergeben Ausgasungszeiten  $\tau_1$ (prompt) unter einer Sekunde und  $\tau_1$ (langsam) von 50 - 100 s (Kapitel IV). In Reemissionsmessungen mit den SS304-Oxidschichten im vorigen Unterkapitel wurden von Clausing et al. [163,176] zwei Abfallzeiten gemessen. Die prompte Freisetzungzeit liegt bei  $\tau_1 \sim 0.5$  s und ist sicherlich auf den metallischen Anteil zurückzuführen: in Nickel z.B. liegen die Abfallzeiten unter 5 s [177]. Dieses prompte dynamische Inventar wurde in den dynamischen Messungen nicht untersucht. Rechnet man den auf der W130\_Neu-Probe vorhandenen Metallanteil auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle um (Tabelle 8), so ist der Metallanteil vollständig in Oxiden gebunden. In Clausings Experiment beträgt die längere Abfallzeit  $\tau_1 \sim 100$  s und wird den Metalloxiden zugeschrieben. Die diffusionshemmende Wirkung von Metalloxiden auf Wasserstoff ist bekannt [74] (s. Kapitel III).

Ein anderes Modell zur Erklärung des langsamen Ausgasens von metallverunreinigten Proben in Fusionmaschinen, schlägt Causey [68] vor: durch die Metalle und Metalloxide werden die Graphitoberflächen aktiviert und schwache Adsorptionsplätze für Wasserstoffatome geschaffen. Der Vorgang kann mit der Katalysatorherstellung (Unterkapitel 1) verglichen werden. Die Wasserstoffatome entstehen zum einen im RF-Plasma, zum anderen wird die Spaltung der  $H_2$ -Moleküle durch die Metalle katalysiert. Causey führt die von Hucks [110], Causey et al. [87,88] und anderen gefundene Diffusion in die Tiefe auf den gleichen Mechanismus zurück (s.a. Kapitel V): die Metallverunreinigungen auf der porösen Oberfläche (in den Poren) katalysieren die Diffusion in die Tiefe. Pontau et al. [178] untersuchten speziell aus Limitern herausgeschnittene Proben. Die Limiter waren  $\sim 2700$  Entladungen bei hohen Leistungen in TFTR ausgesetzt und wiesen je nach Oberflächenposition metallische Verunreinigungen zwischen  $5 \times 10^{16}$  und  $3 \times 10^{18}$  D/cm<sup>2</sup> auf. Die geringe Deuteriumaufnahme in den Proben aus einem thermischen  $D_2$ -Gas ließ keinen signifikanten Anstieg in der Deuterium-Adsorption als metallinduzierten (katalytischen) Mechanismus erkennen.

Bei der Herstellung verschiedener Graphitmodifikationen entstehen bis zu  $10^9$  Poren/cm<sup>2</sup> [16] mit Durchmessern zwischen 1 nm und 1 mm. Solche Poren wurden auch auf der eigenen unbeschossenen Graphitprobe und den Proben aus der Plasmakammer mit Stahlwänden beobachtet (Bild 43 und 44). Nach McEnaney [179] können überlappende Kraftfelder gegenüberliegender Porenwände zu erhöhten Adsorptionspotentialen führen. Er berechnet eine kritische Spaltbreite von 0.55 nm, ab der die Diffusion von  $H_2$ -Gas in schlitzförmigen Modellporen aktiviert wird. Die unter dem Rasterelektronenmikroskop sichtbaren Oberflächenstrukturen der metallverunreinigten Proben (Bild 44) offenbaren allerdings eine zu Poren inverse Struktur: freistehende Nadeln. Adsorption und thermische Desorption (bei Raumtemperatur) kann nach den obigen Ausführungen mit dieser Oberflächenstruktur nicht begründet werden. Zudem ist die Adsorption und Desorption von  $H_2$  unter  $\sim 650$  K auf Graphit gering (Kapitel II.4). Die Aktivierungsenergie für eine Diffusion entlang innerer Grenzflächen beträgt nach Ashida und Watanabe [69] 2.6 eV ( $\sim 800 - 1000$  K). Ebenso wird absorbiertes atomares Wasserstoff thermisch nicht reemittiert (Hucks [110] u.a.). Adsorptionsmechanismen von Wasserstoff auf der vergrößerten Oberfläche der metallverunreinigten Proben können damit als Erklärung für ein *dynamisches* Wasserstoffinventar ausgeschlossen werden.

In dem Modell der lokalen Molekülbildung (Kapitel II.4) wird die Diffusion der freigesetzten Wasserstoffmoleküle zur Oberfläche als so schnell angesehen, daß der Anteil der diffundierenden Moleküle in den Ratengleichungen (3a) und (3b) nicht berücksichtigt wird. Wie in Kapitel III ausgeführt, verzögern Metalloxide die Wasserstoffdiffusion. Aus



der bisher beschriebenen Oberflächenstruktur geht allerdings hervor, daß die von Metalloxiden abgedeckte Graphitoberfläche klein zur Gesamtoberfläche ist: der Anteil der lokal im Graphit rekombinierten Wasserstoffmoleküle, deren Diffusion an die Oberfläche verzögert wird, ist damit ebenfalls klein.

Mit den obigen Ausführungen wird für die weitere Diskussion das dynamische Wasserstoffinventar einem transienten Wasserstoffanteil in den Metalloxiden gleichgesetzt. Diese Oberflächenverunreinigungen müssen dann auch die entsprechende Haftstellenkonzentration  $c_{\text{DYN}}$  für das transiente Wasserstoffinventar enthalten. Tabelle 9 listet eine untere und obere Abschätzung für die 130W\_Neu Meßreihe auf. Mit TRIM [22] wurden die projizierten Reichweiten von  $\text{H}^+$ -Ionen in der Kohlenstoff-Metalloxidschicht gemäß den RBS-Untersuchungen berechnet: C(77%), O(14%), Fe(0.6%) und Cr(0.3%) mit einer mittleren Dichte von  $\sim 2.6 \text{ g/cm}^3$  im Gegensatz zu  $1.85 \text{ g/cm}^3$  für EK98 wie in Tabelle 8. Die Anzahl der Haftstellen wird dann errechnet aus der Anzahl der Fremdatome, die bis zur Reichweite der Wasserstoffatome mit der mittleren Energie (76 eV) bzw. der maximalen Energie der  $\text{H}^+$ -Plasmaionen (300 eV) in der Schicht enthalten sind. Zum einen wird die entsprechende Haftstellenzahl auf die einzelnen Elemente umgerechnet, zum anderen werden die Oxidmoleküle als eigene Haftstellensorte aufgeführt. In der letzten Spalte steht die Gesamtzahl der Verunreinigungsatome nach Tabelle 8, in der letzten Zeile wird das dynamische Wasserstoffinventar der Meßreihe wiederholt.

Eine Bewertung der Tabelle kann nur vorgenommen werden, wenn die Anzahl der Wasserstoffatome bekannt ist, die die Metalle oder die Metalloxide aufnehmen können. Boszo et al. [83] finden auf Eisenoberflächen eine 1:1 Bedeckung unabhängig von der Oberflächenstruktur. Dagegen beobachtet Wampler [180] in seinen Untersuchungen

**Tabelle 9:** Die Anzahl der Haftstellen der W130\_Neu-Probe, die den Verunreinigungen gemäß der projizierten Reichweite für die mittlere Energie und der maximalen Energie der  $\text{H}^+$ -Ionen zugeordnet werden kann. In der vierten Spalte steht die Gesamtzahl der Verunreinigungen in der obersten Schicht nach Tabelle 8, jedoch mit einer Dichte von  $\sim 2.6 \text{ g/cm}^3$  berechnet.

Haftstellensorte (Anzahl in $10^{15}$ Atomen/ $\text{cm}^2$ )	$E_0(\text{H}^+)=76 \text{ eV}$ $\sim 17 \text{ \AA}$	$E_0(\text{H}^+)=300 \text{ eV}$ $\sim 48 \text{ \AA}$	Gesamt $550 \text{ \AA}$
Eisen	1.0	2.7	31.3
Chrom	0.5	1.3	14.8
Sauerstoff	2.3	6.5	74.2
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ - + $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kristalle	0.8	2.0	23.1
dyn. Wasserstoffinventar	8.2	8.2	8.2

hochreiner Eisenproben, daß 15 keV Heliumionen Gitterschäden mit bis zu 6 Bindungsplätzen pro Eisenatom erzeugen können. In dem Unterkapitel 2 wurde aus Clausings Experiment [163] eine Wasserstoffaufnahme von 1.2 - 2.9 H/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder 0.6 - 1.5 H/Fe abgeleitet. Die Spalte für  $E_0 = 76$  eV kann das dynamische Wasserstoffinventar nicht erklären: es sei denn, der Wert von 6 Wasserstoffatomen pro Metallatom von Wampler wird akzeptiert und das dynamische Inventar diesen Metallatomen zugeschrieben. Mit der maximalen H<sup>+</sup>-Ionenenergie (300 eV) beträgt die Anzahl der Oxidhaftstellen ungefähr die Hälfte des dynamischen Inventars. Eine Annahme von 2 H/Fe würde unter Berücksichtigung der Fehler zu den Werten von Clausing passen. Nicht berücksichtigt wurde hierbei die Möglichkeit, daß die Wasserstoffionen durch die oben beschriebene vergrößerte Oberfläche der Proben (Unterkapitel 1) wesentlich mehr Metalloxide erreichen können.

#### 4. Qualitative Beschreibung des dynamischen Wasserstoffinventars

Die in Kapitel VII.1 beobachtete Wasserstoffaufnahme und -freisetzung in den metallverunreinigten Proben kann nach den Ausführungen der Unterkapitel 2 und 3 in zwei Prozesse unterteilt werden, die unabhängig voneinander betrachtet werden können: der Aufbau des statischen Wasserstoffinventars betrifft nur das Graphitträgermaterial, das dynamische Inventar spielt sich in den Metallverunreinigungen ab.

Das statische Inventar kann damit analog zum Modell der lokalen Molekülbildung (Kapitel II.4) beschrieben werden. Mit steigender Plasma-Wasserstofffluenz nimmt der Wasserstoffgehalt in dem Graphitmaterial zu, bis das statische Wasserstoffinventar  $c_{\text{stat}}$  erreicht ist, welches von der Proben temperatur und der Ionenenergie (bzw. Verteilung) abhängig ist. Von einer möglichen (langsamen) Diffusion des Wasserstoffs in die Tiefe (Kapitel IV.1 und V.2: ionenstrahlgetriebenen oder entlang inneren Grenzflächen oder Poren) abgesehen, bleibt das statische Wasserstoffinventar über die Dauer der dynamischen Messungen konstant.

Ausgehend von  $c_{\text{stat}}$  steigt der Wasserstoffgehalt während eines Plasmaimplantationszyklus auf das Gesamtinventar  $c(x,t)$  (s. auch Gleichung 3) an, das sich aus der Summe des statischen und dynamischen Inventars zusammensetzt: es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen ionenstrahlinduzierter und thermischer Freisetzung auf der einen Seite und der Befüllung der Haftstellen auf der anderen Seite ein. In einer Recyclingsstudie mit SS304 (RF-Plasmaexperiment,  $E_0(\text{H}) = 100$  eV) erhalten Vepřek et al. [142,181] für Wandtemperaturen unter  $\sim 400$  K eine Abhängigkeit der Freisetzung von der Wasserstoffkonzentration gemäß  $c^1$  und führen dies auf einen athermischen Mechanismus wie ionenstrahlinduzierte oder auch 'aktivierte' Freisetzung an die Oberfläche durch

Diffusionskanäle [182], die durch Strahlenschäden entstanden sind, zurück. Nach Abschalten der Entladung fällt der Wasserstoffgehalt wieder auf das statische Wasserstoffinventar ab. Vepřek et al. [142] erhalten hierfür eine Abhängigkeit zweiter Ordnung, wie sie von der thermisch induzierten Rekombination von Wasserstoffatomen zu Wasserstoffmolekülen bekannt ist [183].

In eine Beschreibung des dynamischen Inventars muß auch der Einfang der Wasserstoffprojekte an den Haftstellen eingehen, die in zwei Anteile getrennt werden können: die Haftstellen für das statische Wasserstoffinventar konkurrieren nicht mit den Haftstellen für das dynamische Inventar. Letztere können, wie im Unterkapitel 3 ausgeführt, mit der Verteilung der metallischen Verunreinigungen (Metalloxide) gleichgesetzt werden. Aus ihren Messungen leiten Vepřek et al. [142] eine Bindungsenergie von 0.13 eV für mobilen Wasserstoff ab. Den Unterschied zu Literaturwerten (0.23 - 0.8 eV [78], je nach Defektart) schreiben sie (s.o.) der erhöhten Freisetzung [182] durch die Plasmaionenbeschuß zu.

In ihren Messungen beobachten sie auch eine Abhängigkeit des mobilen Wasserstoffinventars von dem Wasserstofffluß: mit zunehmendem Fluß steigt der Anteil des mobilen Wasserstoffs (*während* des Plasmabeschusses) in den Proben an, bis das Wasserstoffinventar über  $\sim 5 \times 10^{14}$  H/(cm<sup>2</sup>s) in Sättigung übergeht. Dieses Sättigungsinventar nimmt mit ansteigender Temperatur wieder ab: z.B. fällt es von  $4 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> bei  $\sim 335$  K Wandtemperatur auf  $3 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> bei 400 K ab. Der Anstieg des dynamischen Inventars von der Meßreihe mit 20 Watt zu 60 Watt kann damit auf die Zunahme des Wasserstoffflusses (schnellere Befüllung) mit steigender Senderleistung (Tabelle 2), die Abnahme zu 130 Watt Senderleistung auf eine erhöhte thermische Freisetzung durch die Erwärmung der Probe auf über 375 K zurückgeführt werden.

## 5. Das dynamische Wasserstoffinventar in Labor und Fusion

Mit den vorgestellten Ergebnissen werden die Experimente von Scherzer [12,14] bestätigt: wird eine Graphitprobe bei Raumtemperatur (hier: 300 - 370 K) mit Wasserstoff implantiert, so gibt es während des Ionenbeschusses (oder während einer Wasserstoffentladung) keine zusätzliche Wasserstoffaufnahme über das Sättigungsinventar hinaus. Nach Abschalten der Implantationsquelle ist der Wasserstoff immobil in Graphit, ein Ausgasen findet nicht statt. Damit sind auch die Messungen von Morita et al. [13] mit den vorgestellten Ergebnissen nicht vereinbar: ihr hoher Anteil an mobilen Wasserstoff kann mit einem dynamischen Inventar in Graphit bei niedrigen Temperaturen nicht begründet werden. Da sie eine Ionenstrahlquelle zur Implantation einsetzten, lassen sich ihre Messungen auch nicht mit Verunreinigungen der beschossenen Proben erklären.

Das Wandpumpen in Fusionsmaschinen lässt sich mit den Ausführungen der Diskussion II einfach deuten. So stellen z.B. Cohen et al. [3] die Frage, warum die Limiter und die innere Wand so verschieden in ihrem Wandpumpen sind, obwohl sie aus dem gleichen Graphitmaterial bestehen. Wie in Unterkapitel 1 beschrieben, ist die Oberflächenzusammensetzung von der Temperatur und der Chemie abhängig: auf dem Limiter, der einer höheren Hitzebelastung ausgesetzt ist, werden die Metallverunreinigungen einen größeren karbidischen Anteil aufweisen. Die kältere innere Wand wird vorwiegend mit Metalloxiden bedeckt sein. Zudem nimmt das dynamische Inventar nach Unterkapitel 3 mit der steigender Temperatur ab: die heißeren Limiter können weniger Wasserstoff pumpen als die innere Wand (wie von Cohen et al. beschrieben, s. Bild 5).

In den letzten Jahren wurde der Einfluß der Oberflächenstruktur und -zusammensetzung (Verunreinigungen) immer stärker von mehreren Autoren hervorgehoben. Ein Beispiel sind die in den Kapiteln II.2 - II.4 beschriebenen Simulationsrechnungen, in die verschiedene Ansätze eingehen, reale Oberflächen miteinzubeziehen (Fraktale, geometrische Näherungen wie Rechtecke, Zylinder, etc). So werden z.B. die Ergebnisse der Untersuchungen aus Kapitel V zum Wandpumpen und zur Diffusion in die Tiefe mit Blick auf poröse Oberflächen und Mikroporen diskutiert. Speziell für künftige Weiterentwicklungen der Tokamaktechnologie (ITER) werden ständig neue Modelle auf ihre Eignung getestet, Fusionsplasmaszenarien zu simulieren und aussagekräftige Vorhersagen zu treffen. In den Modellrechnungen wird das Wandpumpen und das dynamische Inventar mit einer Wandverweildauer  $\tau_w$  umschrieben [8,106]. Metallische Verunreinigungen werden meist nur hinsichtlich einer Änderung der Erosionsmechanismen betrachtet [184,185,186]: z.B. zeigen  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Filme auf Graphit eine gute Hitzebeständigkeit und eine niedrige Erosionsrate unter Wasserstoffbeschuß [187].

In einer zusammenfassenden Studie für ITER halten Federici und Wu [188] viele Experimente für unzulänglich interpretiert, da die untersuchten Oberflächen bezüglich ihrer Porosität nicht einwandfrei charakterisiert wurden. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit kann die Feststellung von Federici und Wu erweitert werden: viele Ergebnisse von Experimenten anderer Autoren konnten für die Belange der vorliegenden Arbeit nicht verwendet werden, da Angaben über Verunreinigung, Zusammensetzung und Oberflächenstruktur der Materialproben nicht ausreichend oder nicht vorhanden waren. Bei einigen Plasmaexperimenten (Fusion wie Labor) fehlen die vollständigen Angaben über Zusammensetzung und Energie-Massenverteilung des auf die Proben treffenden Teilchenflusses. Aber auch Federici und Wu beziehen die Wasserstoffaufnahme durch metallische Verunreinigungen nicht mit ein.

## X. Zusammenfassung

In einer RF-Gasentladungskammer wurden Graphitproben (EK98) einem Wasserstoffplasma ausgesetzt. Der Teilchenfluß aus dem Plasma auf die Proben wurde mit dem Energie-Masse-Analysator bestimmt: der Wasserstofffluß auf die Proben betrug je nach Senderleistung und Kammerwandmaterial  $4.2 \times 10^{14}$  bis  $1.7 \times 10^{15}$  H/(cm<sup>2</sup>s). Die mittlere Energie der Wasserstoffatome lag zwischen 16 und 76 eV, die Probertemperaturen im Bereich 300 K bis 370 K. Mit der Methode der elastischen Ionenrückstoßanalyse (ERD) und einer PC-gesteuerten Datenaufnahme wurde die Wasserstoffaufnahme und -freisetzung zeitaufgelöst untersucht.

In der ersten Meßreihe (Kapitel VII.1) wurden Graphitproben in der Plasmakammer mit Stahlwänden bis zum Erreichen eines statischen Wasserstoffinventars von  $2 - 4 \times 10^{16}$  H/cm<sup>2</sup> mit einem reinen Wasserstoffplasma implantiert. Anschließend wurde die Wasserstoffaufnahme der Proben über die Zeit bei ein- und ausgeschaltetem Plasma verfolgt. In Abhängigkeit von der mittleren Energie pro Wasserstoffatom wurde eine zusätzliche Wasserstoffaufnahme zwischen  $4.4$  und  $10.5 \times 10^{15}$  H/cm<sup>2</sup> mit einer Anstiegszeit  $\tau^{\uparrow}$  von ca. 40 s während des Plasmabeschusses gefunden. Nach Abschalten des Plasmas wird das *dynamische* Wasserstoffinventar mit einer Zeitkonstanten  $\tau_1 \sim 100$  s wieder freigesetzt.

Gleichartige Experimente wurden mit Graphitproben in derselben Plasmakammer und mit ähnlichen Parametern durchgeführt, jedoch wurden die Stahlwände vollständig mit Graphitbauteilen abgedeckt. Dadurch konnte das Plasma nicht in Wechselwirkung mit Metallflächen treten (Zerstäubung, Kapitel II.4.1). Bis zu einer Senderleistung von 80 Watt, entsprechend einer mittleren Energie pro Wasserstoffatom von ca. 50 eV, konnten keine Anzeichen für ein dynamisches Inventar in den Proben gefunden werden. Ein scheinbar mobiler Wasserstoffanteil bei 130 Watt konnte auf die höhere Freisetzungsrates in der weichen a-C:H-Schicht zurückgeführt werden, die durch Plasmakonditionierung bei Einschalten des RF-Senders gebildet wurde (nur bei 130 Watt).

Oberflächenuntersuchungen mit der Methode der Rutherford-Rückstreuung ergaben einen Verunreinigungsgehalt von ca. 9.5 % Metalle und 17 % Sauerstoff auf den Graphitproben mit Stahlwänden. Diese Verunreinigungen entstehen durch Zerstäubung der Stahlwände durch das Plasma und Redeposition auf der Probenoberfläche. Entsprechend der SS304-Zusammensetzung wurde ein großer Anteil an Eisen (~ 6 %) und Chrom (~ 3 %) nachgewiesen. Im Gegensatz dazu konnten auf den Graphitproben aus der Plasmakammer mit Graphitwänden keine metallischen Verunreinigungen gefunden werden. Der

Sauerstoffgehalt lag mit 10 - 13 % etwa im Bereich des Sauerstoffgehalts, der im Fall der Plasmakammer mit Stahlwänden gemessen wurde.

Das dynamische Wasserstoffinventar der Graphitproben mit Stahlwänden wird auf die Metallverunreinigungen der Probenoberflächen zurückgeführt. Aus dem Vergleich von Untersuchungen verschiedener Fachrichtungen, die sich speziell mit Metall-Kohlenstoff-Systemen befassen, wird abgeleitet, daß die oberste Schicht der metallverunreinigten Graphitproben zu einem großen Teil aus feinverteilten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Kristallen in Clusterform besteht. Ein Restanteil an Reineisenclustern oder Karbiden kann nicht ausgeschlossen werden. Die gemessenen Abfallzeiten  $\tau_1$  des dynamischen Wasserstoffinventars (Tabelle 5) stimmen gut mit den Zeitkonstanten überein, mit denen die Graphitbauteile in Fusionsmaschinen nach einer Entladung bei Wandtemperaturen zwischen 300 und  $\sim 670$  K ausgasen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können mit der Einschränkung, daß die gemessenen Wasserstoffflüsse mehrere Größenordnungen unter denen in Fusionsmaschinen liegen, auf Fusionsszenarien angewendet werden. Der Energiebereich (0 - 300 eV) und die Proben-temperaturen (300 - 370 K) sind mit typischen Daten der 'Ersten Wand' vergleichbar, Limiter- und Divertorelemente können dagegen einer wesentlich höheren Hitzebelastung ausgesetzt sein. Zusammen mit den bisherigen Untersuchungen anderer Autoren, die in reinem Graphit kein dynamisches Inventar bei Temperaturen unter  $\sim 650$  K finden konnten (außer Morita, s. Kapitel V.2), können folgenden Feststellungen hinsichtlich des Einsatzes von Graphitabschirmungen oder C:H-Beschichtungen der Innenbauteile (Erste Wand, Limiter, Divertoren) in Fusionmaschinen gemacht werden:

- In Fusionsmaschinen mit *reinen* Graphitwänden sollte kein dynamisches Wasserstoffinventar unter  $\sim 650$  K Wandtemperatur beobachtet werden. Allerdings müssen vorhandene Metallflächen auch während eines längeren Schußbetriebs vollkommen von der Plasma-Wand-Wechselwirkung abgeschirmt werden.
- Können durch das Fusionsplasma Metallatome zerstäubt und an anderen Stelle auf Graphit redeponiert werden, so nimmt diese verunreinigte Oberflächenschicht während einer Entladung zusätzliche Mengen an Wasserstoff auf, das *dynamische* Wasserstoffinventar. Dies sollte auch für andere Wandmaterialien gelten.
- Das *dynamische* Wasserstoffinventar wird während des Beschusses (durch das Plasma oder andere Implantationsquellen) schon bei Raumtemperatur freigesetzt und trägt zu erhöhtem Recycling bei. Nach Ende der Entladung gasst das *dynamische* Wasserstoffinventar rein thermisch aus.

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Waelbroeck, K.J. Dietz, P. Wienhold, J. Winter, I. Ali-Khan, H. Merkens, E. Rota, J. Nucl. Mat. 93&94 (1980) 839
- [2] K.H. Dippel und TEXTOR-Team/ALT-I-Group, J. Nucl. Mat. 145-147 (1987) 3
- [3] S.A. Cohen and JET-Team, JET-Report JET-P(87)39, 1987
- [4] U. Samm et al., Plasma Physics and Controlled Fusion, Vol.29 (1987) 1321
- [5] L. DeKock et al., J. Nucl. Mat. 145-147 (1987) 26
- [6] W. Möller, B.M.U. Scherzer, J. Appl. Phys. 64 (1988) 4860
- [7] F. Waelbroeck, Vacuum Vol. 39 (1989) 821
- [8] J. Ehrenberg et al., J. Nucl. Mat. 162-164 (1989) 63
- [9] H.F. Dylla, P.H. LaMarche, M. Ullrickson, R.J. Goldston, D.B. Heifetz, K.W. Hill, A.T. Ramsey, Nucl. Fusion 27/8 (1987) 1221
- [10] Y.G. Wang, W.P. Poschenrieder, G. Venus, J. Vac. Sci. Techn. A4 (1986) 2520
- [11] B.M.U. Scherzer, P. Børgesen, W. Möller, IPP-Jet Report No. 32 (1986)7
- [12] B.M.U. Scherzer, J. Wang, W. Möller, Nucl. Instr. Meth. B45 (1990) 54
- [13] K. Morita, K. Oktsuka, Y. Hasebe, J. Nucl. Mat. 162-164 (1989) 990
- [14] B.M.U. Scherzer, J. Nucl. Mat. 168 (1989) 121
- [15] *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion* (Ed. R.K. Janev), Nucl. Fusion, Special Issue, IAEA, Wien (1991)
- [16] B.T. Kelly, Physics of Graphite, Applied Science Publishers, London (1981)
- [17] W. Möller, J. Nucl. Mat. 162-164 (1989) 138
- [18] W. Möller, in *Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled Fusion Devices*, (Eds. D.E. Post, R. Behrisch), Plenum Press, New York (1986) 439
- [19] J.P. Biersack, U. Littmark, in *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, Vol.1, Pergamon Press, New York (1985)
- [20] H.H. Anderson, J.F. Ziegler, in *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, Vol.3, Pergamon Press, New York (1985)
- [21] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, Sputtering Data, IPP-Report 9/82 (1992)
- [22] J.P. Biersack, G. Cuomo, J.F. Ziegler, in *The Stopping and Range of Ions in Matter*, TRIM-89
- [23] W. Eckstein, J.P. Biersack, Appl. Phys A38 (1985) 471
- [24] M.I. Baskes, J. Nucl. Mat. 162-164 (1984) 910
- [25] R. Aratari, W. Eckstein, Nucl. Instr. Meth. B42 (1989) 11
- [26] R. Aratari, W. Eckstein, J. Nucl. Mat. 162-164 (1989) 910
- [27] M. Mayer, unveröffentlichte Ergebnisse (1992)

- [28] R. Becerra-Acevedo, B. Terrault, Nucl. Instr. Meth. B28 (1978) 1
- [29] W. Eckstein, in *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion*, Nucl. Fusion, Special Issue, IAEA, Wien (1991)
- [30] K. Hauffe, S.R. Morrison, *Adsorption*, de Gruyter Verlag, Berlin, New York (1974) 19
- [31] D.N. Ruzic, H.K. Chiu, Jour. Nucl. Mat. 162-164 (1989) 904
- [32] J. Bohdanský, Nucl. Instr. Meth. B2 (1984) 587
- [33] J. Roth, in *Atomic and Plasma-Material Interaction for Fusion*, Nucl. Fusion, Special Issue, IAEA, Wien (1991)
- [34] J. Roth, W. Eckstein, E. Gauthier, J. Laszlo, J. Nucl. Mat. 179-181 (1991) 73
- [35] A.A. Haasz, J.W. Davis, C.H. Wu, J. Nucl. Mat. 162-164 (1989) 915
- [36] R. Chodura, J. Nucl. Mat. 111&112 (1982) 420
- [37] J. Roth, J. Bohdanský, J. Nucl. Mat. 111&112 (1987) 549
- [38] J.W. Davis, A.A. Haasz, P.C. Stangeby, J. Nucl. Mat. 145-147 (1987) 417
- [39] S.K. Erents, C.M. Braganza, G.M. McCracken, J. Nucl. Mat. 63 (1976) 399
- [40] E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Phillipps, J. Nucl. Mat. 128&129 (1984) 545
- [41] K.Y. Yamada, J. Appl. Phys. 67 (1990) 4118
- [42] M. Baaloch, D.R. Olander, J. Chem. Phys. 63 (1975) 4772
- [43] S. Vepřek, M.R. Haque, H.R. Oswald, J. Nucl. Mat. 63 (1976) 405
- [44] J. Roth, J. Bohdanský, J. Nucl. Mat. 111&112 (1982) 775
- [45] V. Phillipps, K. Flaskamp, E. Vietzke, J. Nucl. Mat. 111&112 (1982) 781
- [46] E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Phillipps, Nucl. Instr. Meth. B2 (1984) 617
- [47] J. Roth, J. Bohdanský, W. Ottenberger, J. Nucl. Mat. 165 (1989) 193
- [48] K. Sone, G.M. McCracken, J. Nucl. Mat. 111&112 (1982) 606
- [49] R. Siegele, Dissertation, TU-München, (1991)
- [50] R.B. Wright, R. Varma, D.M. Gruen, J. Nucl. Mat. 63 (1976) 415
- [51] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, Phys. Rev. B29 (1984) 3482
- [52] K. Ashida, K. Kanamori, K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe, J. Nucl. Mat. 137 (1986) 288
- [53] K. Ashida, J. Vac. Sci. Techn. A1 (1983) 1465
- [54] K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe, J. Nucl. Mat. 128&129 (1984) 792
- [55] K. Ashida, J. Nucl. Mat. 111&112 (1982) 769
- [56] R. Dovesi, C. Pisani, E. Ricca, C. Roetti, J. Chem. Phys. 65 (1976) 3075
- [57] D.B. Kuzminov, S.L. Kanashenko, A.E. Gorodetsky, A.P. Zakharov, J. Nucl. Mat. 185 (1991) 123



- [58] B.M.U. Scherzer, R. Behrisch, W. Eckstein, U. Littmark, J. Roth, M.K. Sinha, *J. Nucl. Mat.* 63 (1979) 100
- [59] G. Staudenmaier, J. Roth, R. Behrisch, et al., *J. Nucl. Mat.* 84 (1979) 149
- [60] R.A. Langley, R.S. Blewer, J. Roth, *J. Nucl. Mat.* 76&77 (1978) 313
- [61] S.A. Cohen, G.M. McCracken, *J. Nucl. Mat.* 84 (1979) 157
- [62] B.L. Doyle, W.R. Wampler, D.K. Brice, S.T. Picraux, *J. Nucl. Mat.* 93&94 (1980) 551
- [64] B.L. Doyle, D.K. Brice, W.R. Wampler, *Rad. Eff. Lett.* 57 (1980) 81
- [64] R.S. Blewer, R. Behrisch, B.M.U. Scherzer, R. Schulz, *J. Nucl. Mat.* 76&77 (1978) 305
- [65] W. Möller, B.M.U. Scherzer, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 1870
- [66] G.W. Kaye, T.H. Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants*, Longman, London, New York (1978)
- [67] K.L. Wilson, in *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion*, Nucl. Fusion, Special Issue, IAEA, Wien (1991)
- [68] R.A. Causey, *J. Nucl. Mat.* 162-164 (1989) 151
- [69] K. Ashida, K. Watanabe, *J. Nucl. Mat.* 189 (1991) 89
- [70] I. Ali-Khan, K.J. Dietz, F.G. Waelbroeck, P. Wienhold, *J. Nucl. Mat.* 85&86 (1979) 1151
- [71] C.J. Altstetter, R. Behrisch, J. Böttiger, F. Pohl, B.M.U. Scherzer, *Nucl. Instr. Meth.* 149 (1978) 59
- [72] J. Bohdansky, K.L. Wilson, A.E. Pontau, L.G. Haggmark, M.I. Baskes, *J. Nucl. Mat.* 93&94 (1980) 594
- [73] A.E. Pontau, M.I. Baskes, K.L. Wilson, L.G. Haggmark, J. Bohdansky, J. Roth, B.M.U. Scherzer, *Journ. Nucl. Mat.* 111&112 (1982) 651
- [74] P.M. Richards, S.M. Myers, W.R. Wampler, D.M. Follstaedt, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 180
- [75] D. Stöver, H.P. Buchkremer, R. Hecker, H.J. Leyers, *J. Nucl. Mat.* 122&123 (1984) 1541
- [76] G. Farrell, S.E. Donnelly, *J. Nucl. Mat.* 76&77 (1978) 322
- [77] W. Möller, *Nucl. Instr. Meth.* 209/210 (1983) 773
- [78] S.T. Picraux, *Nucl. Instr. Meth. B* 182/183 (1981) 413
- [79] K.L. Wilson, *J. Nucl. Mat.* 103&104 (1981) 453
- [80] A.M. Baró, W. Erley, *Surf. Sci.* 112 (1981) L759
- [81] J. Völkl, G. Alefeld, in *Hydrogen in Metals* (Ed. G. Alefeld, J. Völkl), Springer Verlag, Berlin, New York, (1978)
- [82] S.M. Myers, S.T. Picraux, R.E. Stoltz, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 5710

- [83] F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, *Appl.Surf.Sci.* 1 (1977) 103
- [84] G. Wedler, K.P. Geuss, K.G. Colb, G.M. McEnaney, *Appl.Surf.Sci.* 1 (1978) 471
- [85] Y. Hirooka, D.M. Goebel, R.W. Conn, G.A. Campbell, W.K. Leung, K.L. Wilson, W. Bauer, R.A. Causey, D.H. Morse, J. Bohdansky, *Nucl. Instr. Meth. B23* (1987) 458
- [86] D.M. Goebel, J. Bohdansky, R.W. Conn, Y. Hirooka, B. LaBombard, W.K. Leing, R.E. Nygren, J. Roth, G.R. Tynan, *Nucl. Fusion Vol. 28* (1988) 1041
- [87] R.A. Causey, K.L. Wilson, *J. Nucl. Mat.* 138 (1986) 57
- [88] R.A. Causey, M.I. Baskes, K.L. Wilson, *J. Vac. Sci. Techn. A4* (1986) 1189
- [89] R.A. Langley, *J. Vac. Sci. Techn. A5* (1987)
- [90] H. Tsai, D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Techn. A5* (1987) 3287
- [91] C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H.J. Erler, B. Rau, G. Reisse, *Thin Solid Films* 96 (1982) 31
- [92] C. Weissmantel, E. Ackermann, K. Bewilogua, G. Hecht, H. Kupfer, B. Rau, *J. Vac. Sci. Techn. A4* (1986) 2892
- [93] J.C. Angus, P. Koidl, S. Domitz, in *Plasma Deposited Thin Films*, (Eds. J. Mort, F. Jansen), CRC Press, Boca Raton, Florida (1986) 89
- [94] G. Smolinsky, M.J. Vasile, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* 16 (1975) 137
- [95] D. Boutard, B.M.U. Scherzer, W. Möller, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3833
- [96] H. Minagawa, T. Hino, T. Yamashina, *Fusion Technology* (1988) 759
- [97] T. Mori, Y. Namba, *J. Vac. Sci. Techn. A1* (1983) 23
- [98] C. Weissmantel, *J. Vac. Sci. Techn.* 18 (1981) 179
- [99] Y. Namba, T. Mori, *J. Vac. Sci. Techn. A3* (1985) 319
- [100] J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3914
- [101] C. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 1506
- [102] J. Pillath, J. Winter, F. Waelbroeck, *J. Nucl. Mat.* 162-164 (1989) 1046
- [103] D. Boutard, W. Möller, B.M.U. Scherzer, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 163
- [104] D. Boutard, W. Möller, *J. Mat. Res.* 5 (1990) 2451
- [105] R.E. Clausing, L. Heatherly, ORNL/TM-10210, Oak Ridge, Tennessee, USA,
- [106] J. Ehrenberg, *J. Nucl. Mat.* 145-147 (1987) 551
- [107] A.E. Pontau, W.R. Wampler, B.E. Mills, B.L. Doyle, A.F. Wiggs, M.A. Ullrickson, P.H. LaMarche, H.F. Dylla, S. Fukuda, *J. Vac. Sci. Techn. A4* (1986) 1193
- [108] E.W. Thomas, M. Braun, *J. Nucl. Mat.* 111&112 (1982) 654
- [109] O. Petitpierre, W. Möller, B.M.U. Scherzer, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 1893
- [110] P. Hucks, K. Flaskamp, E. Vietzke, *J. Nucl. Mat.* 93&94 (1980) 558

- [111] J.W. Davis, A.A. Haasz, D.D. Walsh, *J. Nucl. Mat.* 176&177 (1990) 992
- [112] P. Franzen, *Hochtemperaturreemission von Wasserstoff in Graphit*, Dissertation, TU-München (1991)
- [113] P. Franzen, W. Möller, B.M.U. Scherzer, *J. Nucl. Mat.* 172 (1990) 293
- [114] P. Franzen, J.W. Davis, A.A. Haasz, E. Vietzke, V. Phillips, Proc. 10th Int. Conf. on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, März (1992), Monterey, CA, USA
- [116] P.C. Stangeby, in *Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled Fusion Devices*, (Eds. D.E. Post, R. Behrisch), Plenum Press, New York and London (1986)
- [117] J. Liebl, *Nucl. Instr. Meth.* A258 (1987) 323
- [118] R. Herzog, *ZS f. Phys.* 89 (1934) 447
- [119] J. Mattauch, R. Herzog, *ZS. f. Phys.* 89 (1934) 447
- [120] K. Köhler, J.W. Coburn, D.E. Horne, E. Kay, J.H. Keller, *J. Appl. Phys.* 57 (1985),
- [121] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, Chichester, Wiley Verlag (1980)
- [122] A. Kuypers, *High Flux Reactive-Ion Etching in a Magnetic Multipole Reactor*, Dissertation, Reichsuniversität Utrecht, Holland (1989)
- [123] D.B. Graves, K.F. Jensen, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. PS-14/2 (1986) 78
- [124] H.R. Koenig, L.I. Maissel, *IBM J. Res.Dev.* 14 (1970) 168
- [126] J. Bohdansky et al., *Nucl. Instr. Meth.* B23 (1987) 527
- [127] B.L. Doyle, P.S. Percy, *Appl. Phys. Lett.* 34/11 (1978) 811
- [128] B.M.U. Scherzer, H.L. Bay, R. Behrisch, W. Eckstein. P. Børgesen, J. Roth, *Nucl. Instr. Meth.* 157 (1978) 75
- [129] A. Turos, O. Meyer, *Nucl. Instr. Meth.* B4 (1984) 92
- [130] H. Cheng, Z. Zhou, F. Yang, Z. Xu, Y. Ren, *Nucl. Instr. Meth.* 218 (1983) 601
- [131] G. Götz, A. Dittmar, in *High Energy Ion Beam Analysis of Solids*, Eds. G. Götz, K. Gärtner, Akademie-Verlag Berlin (1988)
- [132] R.N. Varney, *Phys. Rev. Lett.* 5 (1960) 559
- [133] W.S. Barnes, D.W. Martin, E.W. McDaniell, *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 110
- [134] W.D. Davis, T.A. Vanderslice, *Phys. Rev.* 131 (1963) 219
- [135] Y.S. Gordeev, M.N. Panov, *Sov. Phys. Techn. Phys.* 9 (1964) 656
- [136] J.F. Williams, D.N. Dunbar, *Phys. Rev.* 149 (1966) 62
- [137] R.K. Janev, W.D. Langer, K. Evans, D.E. Post, *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas*, Springer Verlag, Berlin, 1987

- [138] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, *J. Phys. D Appl. Phys.* 17 (1984) 1727
- [139] R.A. Gottscho, M.L. Mandich, *J. Vac. Sci. Techn.* A3 (1985) 617
- [140] *Handbook of Chemistry and Physics*, 58. Edition, (Ed. R.C. Weast), CRC Press Inc., Ohio (1977-1978)
- [142] S. Vepřek, F. Mattenberger, M. Heintze, M. Wiggins, M. Kitajima, K. Yamashita, R. Gotthardt, *J. Vac. Sci. Techn.* A7/1 (1989) 69
- [143] Dipl. Ing. H. Kukral, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, (1992), Garching bei München
- [144] R. Baetzold, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3799
- [145] L.C. Emerson, R.E. Clausing, L. Heatherly, *J. Vac. Sci. Techn.* 16 (1979) 766
- [146] W.L. Hsu, R.A. Causey, *J. Vac. Sci. Techn.* A5 (1987) 2768
- [147] J.K. Gimzewski, S. Vepřek, F. Hofmann, Ch. Hollenstein, J.B. Lister, A. Pochelon, P. Groner, in 'Proceedings of the 11th European Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics', Aachen 1983, Vol. 7D, Part II, 463
- [148] R. Behrisch et al., *J. Nucl. Mat.* 145-147 (1987) 731
- [149] K. Behringer und ASDEX-Team, in 'Proceedings of the 11th European Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics', Aachen 1983, Vol. 7D, Part II, 467
- [150] J.K. Gimzewski, S. Vepřek, *J. Nucl. Mat.* 128&129 (1984) 703
- [151] J.K. Gimzewski, S. Vepřek, F. Hofmann, Ch. Hollenstein, J.B. Lister, A. Pochelon, P. Groner, *J. Vac. Sci. Techn.* A4 (1986) 90
- [152] M-A. Vannice, *J. Catal.* 50 (1977) 228
- [153] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, F. Rodriguez-Reinoso, C. Moreno-Castilla, J.D. López-González, *Carbon* 26 (1988) 417
- [154] M. Ron, in *Applications of Mössbauerspektroskopie*, Vol. II, (Ed. R.L. Cohen), Academic Press, New York (1980)
- [155] F.J. Berry, in *Spektroskopische Charakterisierung of Heterogeneous Catalysts*, Part A, (Ed. J.L.G. Fierro), Elsevier-Verlag, Amsterdam (1990)
- [156] C.W.B. Grigson, D.B. Dove, *J. Vac. Sci. Techn.* 3 (1966) 120
- [157] A. Santaniello, J. Roth, F.E. Wagner, *Nucl. Instr. Meth.* B48 (1990) 499
- [158] B. Goranchev, K. Reichelt, J. Chevallier, P. Grünberg, W. Vach, *Thin Solid Films* 100 (1983) 257
- [159] R.A. Langley, *J. Nucl. Mat.* 128&129 (1984) 622
- [160] R.O. Adams, *J. Vac. Sci. Techn.* A1 (1983) 12
- [161] I. Obefjord, *Mater. Sci. and Eng.* 42 (1980) 161
- [162] R.L. Park, J.E. Houston, D.G. Schreiner, *J. Vac. Sci. Techn.* 9 (1972) 1023
- [163] R.E. Clausing, L.C. Emerson, L. Heatherly, R.J. Colchin, *Proc. Int. Symp. on Plasma-Wall-Interaction*, Jülich, Pergamon Press, London (1977) 573

- [164] B.D. Sawicka, J.A. Sawicki, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 4853
- [165] P.H. Staib, H.F. Dylla, S.M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Techn.* 17 (1980) 291
- [166] L.C. Beavis, *J. Vac. Sci. Techn.* 10 (1973) 386
- [167] R. Behrisch, *Nucl. Instr. Meth.* B19 (1987) 67
- [168] B.D. Sawicka, J.A. Sawicki, R. Behrisch, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 4844
- [169] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, *Surf. Sci.* 40 (1974) 311
- [170] A. Fontell, E. Arminen, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2405
- [171] A. Santaniello, J. Bohdansky, J. Roth, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 356
- [172] A. Santaniello, W. Möller, J. Roth, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3400
- [173] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kaupilla, *Phys. Rev.* B25 (1982) 762
- [174] F. Waelbroeck, K.J. Dietz, J. Winter, P. Wienhold, I. Ali-Khan, H. Merkens, E. Rota, *J. Nucl. Mat.* 93&94 (1980) 839
- [175] S. Fukuda, T. Hino, T. Yamashina, *J. Nucl. Mat.* 162-164 (1989) 997
- [176] R.E. Clausing, L.C. Emerson, L. Heatherly, *J. Nucl. Mat.* 76&77 (1978) 267
- [177] D. Presinger, P. Børgesen, W. Möller, B.M.U. Scherzer, *Nucl. Instr. Meth.* B9 (1985) 270
- [178] A.E. Pontau, R.A. Causey, J. Bohdansky, *J. Nucl. Mat.* 145-147 (1987) 775
- [179] B. McEnaney, *Carbon* 25 (1988) 267
- [180] W.R. Wampler, *J. Nucl. Mat.* 145-147 (1987) 313
- [181] S. Vepřek, M. Kitajima, K. Yamashita, P. Groner, *J. Nucl. Mat.* 128&129 (1984) 636
- [182] T. Tanabe, N. Saitoh, S. Imoto, *J. Nucl. Mat.* 103&104 (1981) 483
- [184] V. Phillips, F. Flaskamp, E. Vietzke, *J. Nucl. Mat.* 122&123 (1984) 1440
- [185] J. Roth, J. Bohdansky, J.B. Roberto, *J. Nucl. Mat.* 128&129 (1984) 534
- [186] J. Roth, *J. Nucl. Mat.* 176&177 (1990) 132
- [187] T. Hino, T. Miyzaki, S. Fukuda, T. Yamashina, *Fusion Technology* (1988) 754
- [188] G. Federici, C.H. Wu, *J. Nucl. Mat.* 186 (1992) 131

## DANKSAGUNG

Während des dreijährigen Experimentierbetriebs haben eine Vielzahl von Personen zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen. Der größte Teil kam aus der näheren Umgebung der Abteilung Oberflächenphysik, aber einige Arbeiten und Hilfestellungen wurden außerhalb der eigenen Abteilung durchgeführt. Deshalb möchte ich an dieser Stelle den anderen Abteilungen und Werkstätten, sowie der Sozialabteilung, dem Betriebsrat und den Männern an der Pforte für ihre freundliche Hilfsbereitschaft danken.

Prof. Dr. Dose und allen Mitarbeitern danke ich für die freundliche Aufnahme in der Abteilung Oberflächenphysik bzw. Plasma-Wand-Wechselwirkung

Meinen Betreuern Prof. Dr. Möller und Dr. Scherzer bin ich dankbar für das gewünscht konstruktiv-experimentelle Thema und ihren instruktiven und geduldigen Hilfestellungen bei der Ausarbeitung.

Unterhaltungen mit Herrn Dr. Roth und Dr. Behrisch brachten oft neue Gesichtspunkte und Denkansätze hervor.

Herrn Schmid's Fachkunde in allen Arbeiten, die den Beschleuniger und elektronische Schaltungen betrafen, wurden nur noch durch seine Meisterschaft übertroffen, auch schwierige Weltanschauungen auf einen einfachen Nenner zu bringen.

In dieser Kunst stand Herr Wacker lediglich einige Alphabetbuchstaben zurück. Ohne die persönliche Begeisterung von ihm und Herrn Beck für die Apparatur sowie dem Willen, meine mm-Fehler auszugleichen, wäre die Arbeit nicht so erfolgreich geworden.

Der Werkstattmannschaft möchte ich ein Lob aussprechen für ihre Geduld und Hilfsbereitschaft, wenn es um Personalmangel oder mangelnde Technik bzw. Motorik ging.

Es war immer ein kurzweilige Freude, sich aus der Elektronikabteilung Rat und Tat zu holen. Einige Schaltungen von Herrn Ben Hamdane haben bisher alle RF-Senderleistungen überlebt. Der RF-Sender selbst jedoch nicht, weswegen ich Herrn Auer aus der Elektronikwerkstatt für seine schnelle Reparaturen dankbar bin.

Herr Linsmeier war mir in seinem literarischen Schaffen und Organisationstalent ein großes Vorbild. Seine kritischen Anmerkungen hoben unbestreitbar das chemische Niveau der Arbeit.

## Lebenslauf

Name: Clemens Bert Roger Jandl

Geburtstag und -ort: 8. Januar 1961, 8900 Augsburg

Eltern: Walter Jandl, Handelsvertreter  
Christie Jandl, geb. Roubiczek

1967 - 1971 Volksschule Leitershofen bei Augsburg

1971 - 1980 Holbein-Gymnasium Augsburg

1980 - 1988 Ludwig-Maximilian-Universität München,  
Studiengang Diplom-Physik

1987 - 1988 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Kernphysik,  
Ludwig-Maximilian-Universität München

1988 - 1992 Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik,  
8046 Garching bei München