

Matthias Reinelt

**Untersuchungen zur Erosion ultradünner Kohlenstoffschichten
und Wasserstoffrückhaltung in Beryllium**

**Erosion behavior of ultra-thin carbon layers and hydrogen
retention in beryllium**

**IPP 17/7
Juni, 2008**

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

Untersuchungen zur Erosion ultradünner Kohlenstoffschichten und Wasserstoffrückhaltung in Beryllium

Erosion behavior of ultra-thin carbon layers and
hydrogen retention in beryllium

Matthias Reinelt

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

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

Zusammenfassung

Im Rahmen der Plasma-Wand-Wechselwirkung, die einen wichtigen Themenkreis auf dem Weg zur technischen Umsetzung eines Fusionsreaktors darstellt, wurde das Erosionsverhalten von wenige Nanometer dünnen amorphen Kohlenstoffschichten auf verschiedenen metallischen Substraten durch energetische Deuterium- und Heliumionen untersucht. Durch XPS-Messungen konnten verschiedene Aspekte der Wechselwirkung unterschieden werden. Die ioneninduzierte Carbidbildung findet durch kinematische Durchmischung von Kohlenstoff und Metallsubstrat statt. Die Entwicklung und die Diskussion verschiedener Methoden zur Quantifizierung von XPS Messungen zeigt im Vergleich mit NRA-Messungen und SDTrim.SP-Rechnungen, dass sowohl Rauigkeit, als auch die Implantation von Teilchen in die Kohlenstoffschicht und die Durchmischungszone die XPS-Messungen entscheidend beeinflussen, da Parameter wie die Materialdichte verändert werden.

Die Rückhaltung von 1 keV Deuteriumionen, implantiert in einkristallines und gereinigtes Beryllium bei Raumtemperatur, wurde mittels TPD untersucht. Die Restbedeckung an BeO betrug 0.2 ML. Die Rückhaltung beträgt bei geringen Fluenzen 78% und sättigt bei einer Beschussfluenz von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Die maximal rückgehaltene Deuterium-Flächendichte beträgt $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Über 900 K wird kein Deuterium mehr rückgehalten. Bei dieser Temperatur setzt die Selbstdiffusion von Beryllium ein und metallisches Beryllium aus dem Volumen segregiert durch dünne Oberflächenoxidschichten an die Oberfläche.

Aus dem Desorptionsverhalten wurden die Rückhalte Mechanismen abgeleitet. Die gemessenen TPD-Spektren wurden mit TMAP7 und einfachen Ratengleichungen modelliert und daraus Aktivierungsenergien für die Freisetzung ermittelt. Daraus wurden Bindungsenergien von Deuterium im System Be-D abgeleitet. Bis zu einer Beschussfluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ wird Deuterium in ioneninduzierten Defekten im Berylliumgitter, mit Bindungsenergien von 1.69 eV und 1.86 eV und Freisetzungstemperaturen von 770 K und 840 K, festgesetzt. Die Besetzung dieser Zustände zeigt unterschiedliches Isotopenverhalten zwischen ^1H und ^2H . Die Zustände werden durch Diffusion von Deuterium am Ende der Implantationstrajektorie besetzt. Ab einer Beschussfluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ führt die lokale Übersättigung und Destabilisierung des Berylliumgitters zur Ausbildung von strukturellen Modifikationen. In diesen Bereichen liegt Deuterium adsorbiert auf nanoskaligen inneren geschlossenen Oberflächen vor. Energetische Überlegungen zeigen, dass es unter diesen Umständen nicht zur Ausbildung von molekularem Deuterium kommt. Die Bindungsenergien dieser Zustände liegen bei 1.06 eV und 1.14 eV mit Freisetzungstemperaturen von 440 K und 470 K. Implantation bei Substrattemperaturen über 300 K führt zur vermehrten Bildung von BeD_2 , welches bei 570 K wieder zersetzt wird. Dieser Prozess verändert den Rückhalte Mechanismus und verändert dadurch die Rückhaltung. Der Einfluss einer geringen Oberflächenoxidbedeckung (1 - 3 Monolagen) auf das Desorptionsverhalten wurde untersucht und zeigte, dass keiner der gefundenen Zustände rekombinationslimitiert ist. Deuterium, welches an Oberflächenoxid gebunden ist, wird bei einer Temperatur von 680 K freigesetzt.

*Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Oktober 2007 bei der Technischen Universität München eingereicht wurde.

Erosion behavior of ultra-thin carbon layers and hydrogen retention in beryllium*

June 2008

Abstract

Plasma-wall-interaction plays an important role on the way to technical feasibility of thermonuclear fusion. In this context, the erosion behavior of few nanometer thin amorphous carbon layers on different metallic substrates by energetic deuterium and helium ions is investigated. Several aspects of the interaction are distinguishable by XPS. Ion induced carbide formation is governed by kinematic intermixing of carbon and metal substrate. Several methods of quantification of XPS measurements are developed and discussed. Comparison of results from these methods with NRA measurements show that surface roughness and implantation of particles into the carbon layer and intermixing zone influence the XPS measurements, which are sensitive to parameters such as material density.

The retention of 1 keV deuterium ions implanted into single crystalline and cleaned beryllium at room temperature is investigated by temperature programmed desorption (TPD). The residual BeO coverage was 0.2 ML. The retention is 78% at low fluences and saturates above a bombardment with a fluence of $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. The retained maximum areal density is $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Above 900 K, no deuterium is retained in the sample. An onset of self diffusion is observed at this temperature and metallic beryllium from the bulk segregates through thin BeO layers on the surface.

From deuterium desorption traces, retention mechanisms are obtained. The measured TPD-spectra are modeled by TMAP7 and rate equations to obtain activation energies for the release processes. From these, binding energies for the system Be-D are derived. Up to a implantation fluence of $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, deuterium is trapped in ion induced defects in the beryllium lattice with binding energies of 1.69 eV and 1.86 eV and release temperatures of 770 K and 840 K, respectively. The occupation of these states shows a different isotope behavior for ^1H and ^2H . The states are filled by diffusion of deuterium at the end of its implantation trajectory. Above a implantation fluence of $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, local supersaturation and destabilization of the beryllium lattice leads to the formation of structural modifications. Deuterium is adsorbed on the surface of nanoscaled, closes voids in these areas. Energetic considerations show, that no molecular deuterium is formed under such circumstances. The binding energies of these states are 1.06 eV and 1.14 eV with release temperatures of 440 K and 470 K respectively. Implantation at substrate temperatures above 300 K lead to the formation of increasing amounts of BeD_2 , which decomposes at 570 K. The influence of a thin surface oxide coverage (1-3 ML BeO) is investigated. This shows, that none of the above mentioned binding states is limited by deuterium recombination. Deuterium bound to surface oxide is released at 680 K.

* This report is identical to a PhD thesis of the same title which was submitted to the Technische Universität München in October 2007.

"In theory, there is no difference between theory and practice.
But, in practice, there is."
Jan L. A. van de Snepscheut

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
1.1	Fusion und Plasma-Wand-Wechselwirkung	11
1.2	Motivation	12
2	Grundlagen und Methoden	15
2.1	Aufdampfen dünner Kohlenstoffschichten	15
2.2	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	16
2.2.1	Grundlagen	16
2.2.2	Informationstiefe von XPS	19
2.2.3	Quantifizierung von XPS	20
2.2.4	Winkelabhängige röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (ARXPS)	23
2.3	Beschuss mit energetischen Ionen	23
2.3.1	Implantation von keV-Ionen	23
2.3.2	Ionenstreu-spektroskopische Methoden (LEIS,RBS,NRA)	26
2.3.3	Das Programm SDTrim.SP	28
2.4	Temperatur-Programmierte Desorption (TPD)	31
2.4.1	Temperaturmessung und Probenheizung	31
2.4.2	Desorptionsexperiment	32
2.4.3	Das Programm TMAP7	34
3	Erosion ultradünner Kohlenstoffschichten	37
3.1	Charakterisierung von dünnen Kohlenstoffschichten	39
3.2	Beschuss mit Deuteriumionen	41
3.3	Ioneninduzierte Carbidbildung	44
3.4	Zerstäubungsprozesse	48
3.4.1	Bestimmung der Kohlenstoffmenge mit Grenzsicht	49
3.4.2	Berechnung von XPS-Intensitätsverhältnissen	50
3.4.3	Vergleich der XPS-Quantifizierungsmethoden	53
3.5	Zusammenfassung	54
4	Wasserstoffrückhaltung in Beryllium	57
4.1	Präparation und Experimentführung	58
4.1.1	Präparation einer sauberen Berylliumoberfläche	58
4.1.2	Implantation von Deuterium	59
4.1.3	Temperaturbedingte Substratveränderungen	59
4.2	Deuteriumrückhaltung in reinem Beryllium	64
4.3	Desorptionscharakteristik von Deuterium	67
4.3.1	Hochtemperaturstufe	69
4.3.2	Modellierung mit TMAP7	71
4.3.3	Niedertemperaturstufe	74

Inhaltsverzeichnis

4.3.4	Modellierung nach Polanyi-Wigner	76
4.3.5	Einfluss einer BeO-Oberfläche auf die Desorption	80
4.3.6	Implantation bei erhöhter Substrattemperatur	82
4.3.7	Implantation von Wasserstoff und Deuterium	85
4.4	Energiediagramm des Systems Be-D	89
4.5	Zusammenfassung	92
5	Schlussbetrachtung	95

Abbildungsverzeichnis

1.1	Querschnitt durch das Fusionsexperiment ITER mit den Materialien der ersten Wand.	12
2.1	XPS-Spektrum eines Kohlenstofffilms auf Tantal.	17
2.2	Universelle Kurve mittlerer freier Weglängen von Photoelektronen	20
2.3	Bestimmung von λ für amorphen Kohlenstoff durch NRA	22
2.4	Schematische Darstellung eines ARXPS-Experiments	24
2.5	Intensitätsprofile des keV-Ionenstrahls	25
2.6	Vergleich eines LEIS- und RBS/NRA-Spektrums der gleich Probenoberfläche. . .	27
2.7	Geometrie eines Stoßereignisses	29
2.8	Dreidimensionale Darstellung einiger mit SDTrim.SP berechneter Trajektorien durch einen Festkörper.	30
2.9	Druck- und Temperaturverläufe mit geregelter und vorprogrammierter Elektronenstoßheizung.	33
3.1	Statische SDTrim.SP-Rechnungen der Tiefenprofile von gestopptem Deuterium (C auf Be,Ti und Ta).	38
3.2	Spektren der C1s-Bindungsenergieregion und Anpassung der Kohlenstoffzustände.	40
3.3	C 1s XPS-Spektren mit Variation der Photonenenergie (Synchrotron-Messung)	41
3.4	XPS Spektrenserien (C 1s) mit steigender Deuteriumfluenz (C auf Be, Ti, Ta, W)	43
3.5	Mit SDTrim.SP berechnete Kohlenstofftiefenprofile durch Deuteriumbeschuss	44
3.6	ARXPS-Messungen des Deuteriumbeschusses einer Kohlenstoffschicht auf Titan	45
3.7	Vergleich von ioneninduzierter Carbidisierung und Durchmischung (SDTrim.SP).	47
3.8	Vergleich der Carbidisierung aus XPS-Messung und SDTrim.SP-Rechnung unter 45° Beschusswinkel.	48
3.9	REM-Bilder einer aufgedampften und mit Deuteriumionen beschossenen Kohlenstoffschicht auf Beryllium	49
3.10	Bestimmung der Abnahme der Kohlenstoffmenge aus XPS-Messungen unter Berücksichtigung der Ausbildung einer carbidischen Zwischenschicht.	51
3.11	Berechnetes Tiefenprofil der Intensitätsbeiträge der Elemente zu einem XPS-Spektrum einer Kohlenstoffschicht auf Titan.	52
3.12	Erosionsmessung einer 5.1 nm Kohlenstoffschicht auf Titan durch Deuteriumbeschuss mit NRA und XPS	54
4.1	XPS-Übersichtsspektren des Berylliums während der Reinigung.	58
4.2	Fotos der Berylliumprobe (<i>in vacuo</i>)	60
4.3	Kristallstruktur von Beryllium	61
4.4	REM-Aufnahmen verschiedener Oberflächenbereiche der Berylliumprobe	62
4.5	AFM-Aufnahme der mit Deuterium beschossenen Berylliumoberfläche	63
4.6	LEIS und XPS der Be-Oberfläche bei steigender Temperatur	64
4.7	O 1s Bindungsenergieregion bei verschiedenen Substrattemperaturen	65

4.8	Rückgehaltene Deuteriumfluenz	66
4.9	Vergleich der Rückhaltung mit SDTrim.Sp-Berechnungen	66
4.10	Thermisches Desorptionsspektrum	67
4.11	Fluenzabhängigkeit der Desorptionszustände	69
4.12	Schema des TMAP7-Modells	71
4.13	Ergebnis der Anpassung der TMAP7-Rechnungen and die experimentellen Daten	74
4.14	Vergleich von experimentellen Desorptionsspektren mit TMAP7-Rechnungen . . .	75
4.15	Bestimmung der Oberflächenrauigkeit der Berylliumprobe durch Triangulation . .	76
4.16	Anteil der Niedertemperaturstufe an der Rückhaltung	77
4.17	Modellierung der Niedertemperaturstufe durch die Polanyi-Wigner-Gleichung . .	78
4.18	Einfluss einer BeO-Oberflächenschicht auf die Desorption von Deuterium	81
4.19	Rückhaltung bei verschiedenen Bedeckungen mit Oberflächenoxid.	82
4.20	Implantation bei erhöhter Substrattemperatur	83
4.21	Stufenweises TPD-Experiment	84
4.22	Desorptionsspektren von D ₂ und HD.	86
4.23	Implantation von H und D.	88
4.24	Schematisches Energiediagramm des Systems Be-D	91

Tabellenverzeichnis

2.1	Bindungsenergiestandardwerte für die Kalibrierung der XPS-Energieskala.	18
2.2	Empfindlichkeitsfaktoren für XPS.	21
2.3	Masse/Ladungs-Verhältnisse für TPD-Messungen mit zugeordneten Moleküllionen.	34
3.1	Ausgewählte Eigenschaften der Carbide.	39
4.1	Parameterübersicht des TMAP7-Modells	72
4.2	Aktivierungsenergien der Deuteriumfreisetzung nach verschiedenen Modellen.	89

1 Einleitung

1.1 Fusion und Plasma-Wand-Wechselwirkung

Durch die thermonukleare Fusion leichter Atomkerne zu schwereren Elementen (bis ^{56}Fe) lassen sich aus dem Massendefekt der Kerne direkt große Mengen Energie gewinnen. Die Kernreaktion $^2\text{H} + ^3\text{H} \rightarrow ^4\text{He} (+3.5 \text{ MeV}) + \text{n} (+14.1 \text{ MeV})$, also die Fusion der Wasserstoffisotope Deuterium (D) und Tritium (T) zu Helium (He), hat einen hohen Wirkungsquerschnitt und einen großen relativen Energiegewinn (pro atomarer Masseneinheit), da der Heliumkern ^4He ($E_B/M = 7.074 \text{ MeV/amu}$) besonders stabil ist. Für eine solche Umsetzung müssen sich die Kerne der Edukte nahe genug kommen, damit die attraktive, aber sehr kurzreichweitige starke Kernkraft die schwache, aber langreichweitige Coulombabstoßung der Kerne überwinden kann. Dazu können zunächst die Elektronen vom Kern gelöst, also ein Plasma erzeugt werden. Eine Kernreaktion kann daraufhin im Plasma durch einen Stoß von zwei (vollständig ionisierten) Kernen erfolgen. Im Gegensatz zur stellaren Fusion, bei der v.a. die eigene Gravitation des Sterns für eine hohe Plasmadichte und daher eine entsprechende Umsetzungsrate und guten Einschluss des Plasmas sorgt, kann in einem technischen Fusionsreaktor das Plasma nur magnetisch eingeschlossen werden. Weil die erreichbare Plasmadichte dabei viel geringer ist, muss die Umsetzungsrate durch eine hohe Plasmatemperatur 10^8 K effizient im Vergleich zur Einschlusszeit gesteigert werden. Eine so hohe Plasmatemperatur erfordert zunächst einen großen Aufwand an verschiedenen Heizmethoden (z.B. Mikrowelleneinkopplung, Plasmastromheizung, Neutralteilcheninjektion) und einen beträchtlichen Energieaufwand, bevor die Umsetzungsraten der Kernreaktion hoch genug sind, um mehr Energie in Form der schnellen Neutronen zu liefern, als investiert wurde.

In einem Typus von Einschlusskonzept, dem "Tokamak", wird durch toroidale Magnetspulen ein Plasmaring erzeugt (Abb. 1.1 links). Dieses Konzept soll auch in dem im Bau befindlichen Experimentalreaktor ITER [86, 93] realisiert werden, der das Ziel hat, die (Netto-) Energiegewinnung aus einem brennenden D-T-Plasma zu demonstrieren. Die bei der Fusionsreaktion freiwerdenden schnellen Neutronen werden vom magnetischen Einschlussfeld nicht beeinflusst und können zur Energiegewinnung genutzt werden. Ionisiertes Helium, das Endprodukt der Reaktion, wird durch einen Divertor aus dem Einschluss entfernt, auf den ein Teil des Plasmas gezielt gelenkt wird. Das Material des Divertors ist dabei extremen Teilchen- und Wärmeflüssen bis zu 20 MWm^{-2} ausgesetzt.

Der magnetische Einschluss eines Plasmas ist nicht perfekt, weshalb energetische Ionen aus dem Plasma entkommen können. Aber vor allem schnelle Neutralteilchen (aus Neutralisierungsreaktionen von Ionen) können das Einschlussfeld des Plasmarings ungehindert verlassen. Die kinetischen Energien dieser Teilchen liegen im Bereich von 10^{-3} (thermisch) bis 10^4 eV mit einem Maximum bei einigen 100 eV . Deshalb müssen alle Materialien des umschließenden Gefäßes, die dem Plasma direkt zugewandt sind, starken Belastungen durch Teilchenbeschuss standhalten. Je nach Anforderungen an die Bauteile einer Fusionsmaschine, werden verschiedene Materialien für die plasmabelastete "erste Wand" (plasma facing component, PFC) eingesetzt. Für ITER (Abb. 1.1 rechts) sollen dies Beryllium (Be, Hauptraum), Wolfram (W, Divertor) und Kohlenstoff (C,

1 Einleitung

Strikepoints im Divertor, Auftreffpunkte des Plasmas) sein. Die Vorgänge, die ablaufen, wenn energetische Teilchen (eV bis keV) auf einen Festkörper auftreffen, werden unter der Bezeichnung "Plasma-Wand-Wechselwirkung" zusammengefasst. Ein möglichst gutes Verständnis dieser Vorgänge spielt eine wichtige Rolle bei der technischen Realisierung eines Fusionsreaktors.

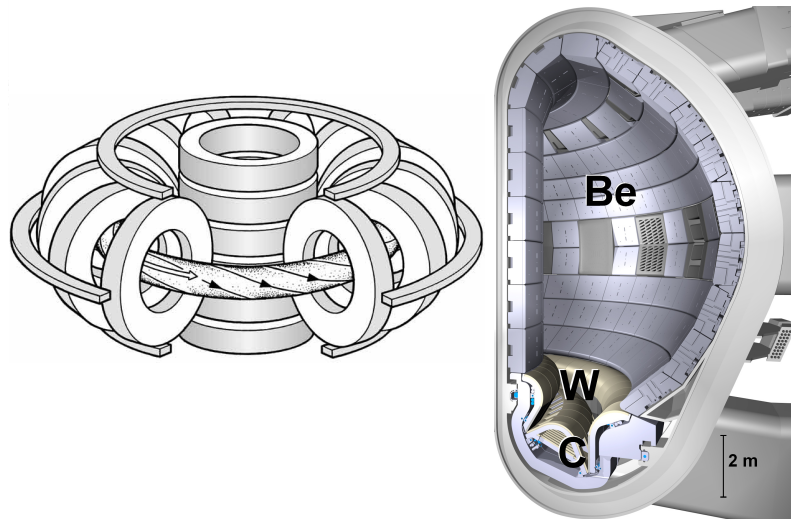


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Spulenordnung im Tokamak-Einschlussprinzip (links). Die toroidale Anordnung formt einen Plasmaring. Die rechte Abbildung zeigt einen Querschnitt durch das im Bau befindliche Fusionsexperiment ITER. Die unterschiedlichen Anforderungen an die jeweiligen Wandelemente sollen durch verschiedene Materialien erfüllt werden. Nach dem aktuellen Design besteht die direkt dem Plasma zugewandte "erste Wand" des Hauptraumes aus Beryllium, der Divertor (unten) besteht aus Wolfram. Die am stärksten belasteten "strikepoints", in denen das Plasma direkt auf das Material gelenkt wird, bestehen aus Kohlenstoff [1].

1.2 Motivation

Der Beschuss eines Festkörpers mit energetischen Teilchen führt zur Durchmischung und zum Abtrag von Festkörpermateriale. Letzteres wird als Zerstäubung bezeichnet. Zerstäubte Atome können im Plasma ionisiert werden. Dadurch wechselwirken sie mit den elektromagnetischen Feldern und werden entlang der Feldlinien transportiert. An anderer Stelle kann Re-Deponierung stattfinden, indem diese energetischen Teilchen wieder auf einen Festkörper treffen. Dadurch findet ein Transport von Wandmaterial statt. Werden unterschiedliche Elemente verwendet, bedeutet solch ein Prozess die Ausbildung von Mischmaterialien in Form von Oberflächenschichten [68]. Unter Teilchenbeschuss dieser Mischmaterialien findet eine weitere Durchmischung der Elemente innerhalb des Festkörpers statt. Parallel führt die erhöhte Temperatur des Wandmaterials zu Diffusionsprozessen und Phasenbildungen. Die fusionsrelevanten Eigenschaften dieser komplexen Oberflächen sind gegenüber den ursprünglich verwendeten Materialien verändert. In Kapitel 3 soll ein Aspekt dieser komplexen Prozesse, nämlich die Durchmischung und Zerstäubung dünner amorpher, reiner Kohlenstoffschichten auf Metallsubstraten durch energetische Wasserstoff- und Heliumionen, untersucht werden. Kohlenstoffmaterial kann unter Wasserstoffbeschuss sowohl durch Zerstäubung, als auch durch chemische Mechanismen erodiert werden, was zur Bildung von flüchtigen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen führt. Daraus resultierend erfolgt die Re-

Deponierung von Kohlenstoff durch Plasma-Wand-Wechselwirkung meist in Form von amorphen Kohlenwasserstoffschichten [79]. Die Kohlenstoffschichten dieser Experimente repräsentieren also nur einen Teilaspekt der fusionsrelevanten Verhältnisse, ermöglichen aber, unterschiedliche Elementarprozesse der Mechanismen zu untersuchen und so ein tieferes Verständnis zu gewinnen. Anhand von Erosionsuntersuchungen von Kohlenstoffschichten auf verschiedenen Metallsubstraten mit XPS soll die ioneneinduzierte Durchmischung und die Carbidisierung im Grenzbereich zwischen Metallsubstrat und elementarem Kohlenstoff untersucht werden. Quantifizierte XPS-Messungen, im Vergleich mit kinetischen Monte-Carlo-Simulationen, sollen schließlich Hinweise auf die beteiligten Erosionsvorgänge und die Materialveränderungen durch den Übergang von einfachen Schichtsystemen zu Mischmaterialien liefern.

Parallel zur Zerstäubung und Durchmischung von Festkörpermaterial wird ein Teil der Beschussteilchen auch im Festkörpermaterial aufgenommen. Dieser Prozess wird als Implantation bezeichnet. Die Implantation kann ebenso wie die Durchmischung, die Materialeigenschaften des Festkörpers drastisch verändern. Handelt es sich bei den Beschussteilchen aus dem Plasma um das Wasserstoffisotop Tritium, ist die Rückhaltung, also die stationäre Konzentration an Tritium, die sich im Festkörper durch Implantation ansammelt, von besonderem Interesse [28]. Tritium ist radioaktiv (β -Zerfall) mit einer Halbwertszeit von 12.32 Jahren. Deshalb darf sich aus sicherheitstechnischen Gründen nur eine bestimmte Menge Tritium in den Komponenten eines Fusionsreaktors ansammeln. In Kapitel 4 soll die Rückhaltung von Wasserstoff in Beryllium untersucht werden. Da Beryllium das Erste-Wand-Material des ITER-Haupttraumes werden soll [24, 33], spielt die Rückhaltung hier eine besondere Rolle. Im folgenden soll die Bezeichnung "Wasserstoff" synonym für alle Wasserstoffisotope, also ^1H , ^2H (Deuterium) und ^3H (Tritium) verwendet werden. Weil PFCs auch wechselnden (starken) thermischen Belastungen ausgesetzt sind, ist die thermisch aktivierte Freisetzung von rückgehaltenem Wasserstoff ebenso von Relevanz. Simulationsrechnungen, die den gesamten Wasserstoffhaushalt für Grossexperimente wie ITER abschätzen sollen, benötigen zuverlässige Parameter wie Diffusivitäten, Fest- und Freisetzungsraten von Wasserstoff, etc. und die Kenntniss der aktiven Rückhalte-mechanismen. Obwohl in der Literatur bereits viele experimentelle Daten und Modellierungen zu dieser Thematik existieren, sind die Details der Vorgänge noch immer unklar. Dies zeigt sich in divergenten Ergebnissen der Interpretation der Experimente (siehe z.B. [10]). Ein möglicher Grund könnte eine undefinierte Oxidbedeckung mit BeO der untersuchten Berylliumproben sein. Beryllium ist selbst unter guten Vakuumbedingungen gegenüber Oberflächenoxidation äusserst reaktiv. Da Rückhaltung und Freisetzung, je nach aktiven Mechanismen, stark von der Oberflächenzusammensetzung abhängen können, soll in dieser Arbeit besonderes Augenmerk auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche gerichtet werden. Dazu kommen oberflächenempfindliche analytische Methoden wie XPS und LEIS zum Einsatz. Da die Kristallstruktur ebenfalls großen Einfluss hat, werden die Experimente mit einkristallinem Beryllium durchgeführt und die strukturellen Veränderungen durch Ionenbeschuss und Temperaturbehandlung untersucht. Aus definierten Laborexperimenten sollen in Kapitel 4 für das System Be-D (sauber und mit kontrollierter Oxidbedeckung) die Rückhaltungsmechanismen abgeleitet werden. Da die Freisetzung von Wasserstoff, implantiert in Festkörper, nicht nur über Oberflächenprozesse, sondern auch über Volumenprozesse wie Diffusion bestimmt wird, müssen zur Modellierung der Vorgänge Simulationsprogramme wie TMAP7 eingesetzt werden. Durch Modellierung der Experimente sollen schließlich Bindungsenergien von Deuterium in Beryllium bestimmt werden. Diese Daten sollen zum besseren Verständnis der Plasma-Wand-Wechselwirkung zwischen Beryllium und Wasserstoff beitragen.

2 Grundlagen und Methoden

Zunächst soll in diesem Kapitel eine Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden, Präparationstechniken und Grundlagen der Experimente, sowie die verwendeten Simulationsprogramme vorgestellt werden. Bis auf Lauebeugung, AFM und REM (Abschnitte 4.1.3 und 3.1), sowie XPS mit variabler Photonenenergie (Abschnitt 3.1), werden alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente *in situ* in der UHV-Apparatur ARTOSS durchgeführt. Der Aufbau und die Möglichkeiten der Apparatur sind in [67] und [46] im Detail beschrieben. An dieser Stelle sollen nur einige für diese Arbeit relevante Eigenschaften und Möglichkeiten erörtert werden. Grundlagen und Details der Experimentführung werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

Das Experiment ARTOSS bietet mit röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, **XPS**) und niederenergetischer Ionenstreu-spektroskopie (low energy ion spectroscopy, **LEIS**), sowie den beschleunigerbasierten Techniken Rutherforddrückstreu-spektroskopie (Rutherford backscattering spectroscopy, **RBS**) und Kernreaktionsanalyse (nuclear reaction analysis, **NRA**) Methoden zur Untersuchung von Oberflächen und oberflächen-nahen Bereichen in Tiefen von einer Monolage bis zu mehreren Mikrometern. Temperatur-programmierte Desorption (temperature programmed desorption, **TPD**) ermöglicht die Unter-suchung von Desorptionsvorgängen, vor allem von Wasserstoff.

Präparativ beinhaltet die Apparatur eine massenseparierte Ionenquelle ("IQ1"), die in dieser Arbeit v.a. für den definierten Beschuss von Proben mit Wasserstoff- und Heliumionen benutzt wird. Eine zweite Ionenquelle ("IQ2"), SPECS Modell IQE 12/38, wird für die Reinigung von Oberflächen durch Zerstäuben mit energetischen Edelgasionen (Argon) sowie für LEIS-Messungen mit Helium verwendet. Ein UHV-Verdampfer ermöglicht die Präparation von dünnen Oberflächenschichten.

Das Vakuumsystem der voll ausheizbaren Hauptkammer ist speziell für eine hohe Wasserstoff-pumpleistung ausgelegt (mehrere Turbomolekularpumpen und eine mit Flüssigstickstoff gekühlte Titansublimationspumpe) und ermöglicht einen Basisdruck von $2 \cdot 10^{-11}$ mbar in der Hauptkammer. Damit sind auch Experimente mit atomar wohldefinierten Oberflächen möglich.

Die Probe (Durchmesser < 1.5 cm, Dicke < 2 mm) wird elektrisch isoliert in einem Halter montiert, der auch ein Heizelement (Elektronenstoß) enthält. Ein Thermoelementanschluss ermöglicht die Bestimmung der Temperatur der Probenoberfläche. Ein zusätzlicher Anschluss wird für Ionenstrommessungen an der Probe verwendet. Der Probenhalter ist an einem 4-Achsen Manipulator (x, y, z, φ) mit Schrittmotoren (Schrittweiten 0.1 mm / 0.1°) und Positionsdeko-dern befestigt. Unter der Probe sind Eichproben aus hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG), Cu, Ag und Au mit eigenem Anschluss zur Strommessung angebracht. Ein Farada-yauffänger mit kleiner Öffnung am Manipulator wird für die Positionierung der Ionenstrahlen und Fluenzbestimmungen verwendet.

2.1 Aufdampfen dünner Kohlenstoffschichten

Die in Kapitel 3 untersuchten dünnen Kohlenstoffschichten werden in der Apparatur ARTOSS *in situ* mit einem UHV-Elektronenstrahlverdampfer (Omikron Modell EFM-3) hergestellt. Der

Verdampfer ist mit einem hochreinen Kohlenstoffstab (99.999%, Goodfellow) beladen. Der Stab (Durchmesser 2 mm) ist ringförmig von einem heißen Wolframfilament umgeben. Zwischen dem Stab und dem Filament wird eine Hochspannung von +1300 V (am Stab) angelegt, was mit einem Emissionsstrom des Filaments von 80 mA eine Heizleistung von über 100 W im Idealfall auf der Spitze des Stabes konzentriert. Kohlenstoff wird durch Elektronenstoßbeheizung eines sehr kleinen Kohlenstoffvolumens auf über 4000 K in alle Richtungen verdampft. Durch die Elektronen wird auch ein geringer Anteil des verdampften Kohlenstoffs oder der Restgasatome (positiv) ionisiert und daraufhin vom elektrischen Feld des Stabes abgestoßen. Der Fluß thermischer Kohlenstoffatome enthält deshalb einen geringen Anteil energetischer Ionen. Der Ionenstrom vom Verdampfer auf die Probe beträgt weniger als ein Nanoampere, lässt sich aber unter konstanten Einstellungen (Filamentstrom, Heizleistung, usw.) als Maß für die Depositionsrates verwenden. Ein Kohlenstofffluß von etwa $5 \cdot 10^{13} \text{ C cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ist mit den hier genannten Parametern zu erreichen. Der Anteil der Ionen am Teilchenfluß beträgt weniger als 0.02% und soll daher vernachlässigt werden. Der Verdampfer ist von einem wassergekühlten Kupferzylinder mit einer kleinen Öffnung in direkter Sichtlinie der Spitze des Kohlenstoffstabs umgeben. Das Filament ist abgeschattet. Zum Aufdampfen wird die Probe mit dem Manipulator wenige Zentimeter vor der Öffnung positioniert. Die Fläche des aufgedampften Kohlenstoffflecks auf der Probe ist etwa 1 cm^2 . Der Druck in der Hauptkammer steigt während des Betriebs des Verdampfers nicht über $5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. XPS-Spektren der Kohlenstoffschichten zeigen keine Verunreinigungen (Abb. 2.1) Das initiale Wachstum der Kohlenstoffschichten ist in [72] und [46] genauer untersucht. Die Bestimmung der aufgedampften Schichtdicken ist in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Die qualitative Charakterisierung der Schichten erfolgt in Abschnitt 3.1.

2.2 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

2.2.1 Grundlagen

Wird ein metallischer Leiter mit Licht bestrahlt, kann dessen Oberfläche Elektronen emittieren. Ob überhaupt Photoelektronen austreten und die kinetische Energie dieser Photoelektronen hängt von der Frequenz des Lichtes ab, nicht jedoch von dessen Intensität. Die theoretische Erklärung dieses meist als "Photoelektrischen Effekt" bezeichneten Phänomens lieferte Einstein [41], wofür ihm 1921 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde. Einige analytische Methoden unter der Sammelbezeichnung "Photoelektronenspektroskopie" basieren auf dem photoelektrischen Effekt. Wird zur Erzeugung der Photoelektronen Röntgenstrahlung verwendet, ist die ionisierende Energie hoch genug, um Photoelektronen aus kernnahen Energieniveaus der Atome herauszuschlagen. Diese Niveaus sind, im Gegensatz zu Valenz- oder Molekülniveaus, energetisch scharf definiert. Die Technik wird als "X-ray photoelectron spectroscopy" (XPS) bezeichnet. Die kinetische Energie der Photoelektronen steht in Beziehung zur Bindungsenergie der Elektronen im Atom. Die Bindungsenergie ist charakteristisch für jedes Niveau eines jeden Elements. In einem Spektrum der kinetischen Energie der Photoelektronen aus einer Probe erscheinen daher Signale bei bestimmten Energien, die so eine einfache chemische Analyse der Probe ermöglichen. Der zu XPS oft synonym verwendete Begriff ist deshalb "Electron spectroscopy for chemical analysis" (ESCA). Die Beziehung zwischen der Bindungsenergie E_B eines Elektrons und der kinetischen Energie E_{Kin} des entsprechenden Photoelektrons, sowie der Anregungsstrahlung $h\nu$ und der Austrittsarbeit der Oberfläche Φ_P ist:

$$E_{Kin} = h\nu - \Phi_P - E_B + E_R \quad (2.1)$$

Wegen der Relaxation der Orbitale im "final state", also dem Zustand des Atomrumpfs nach dem Austritt des Elektrons und dem (freien) Photoelektron, kann der kinetischen Energie des Photoelektrons noch der Energiebeitrag E_R hinzugefügt werden, der für die hier durchgeführten Betrachtungen aber vernachlässigt werden soll. Je nach verwendeter Röntgenstrahlung $h\nu$ werden nach Gleichung 2.1 unterschiedliche kinetische Energien der Photoelektronen gemessen. Die hier gezeigten XPS-Spektren sind mit Mg $K\alpha$ -Strahlung ($h\nu = 1253.6\text{ eV}$) einer (nicht monochromatischen) Röntgenröhre gemessen. Im Gegensatz zu den übliche Laborröntgenquellen erlaubt die intensive (weiße) Strahlung eines Synchrotrons durch den Einsatz von Monochromatoren eine Variation von $h\nu$ (Siehe XPS-Spektren in Abb. 3.3). Die XPS-Messungen dieser Arbeit mit variabler Photonenenergie wurden am BESSY-Synchrotron (Berlin) an der Beamline RG-PGM, Endstation "Mustang" gemessen.

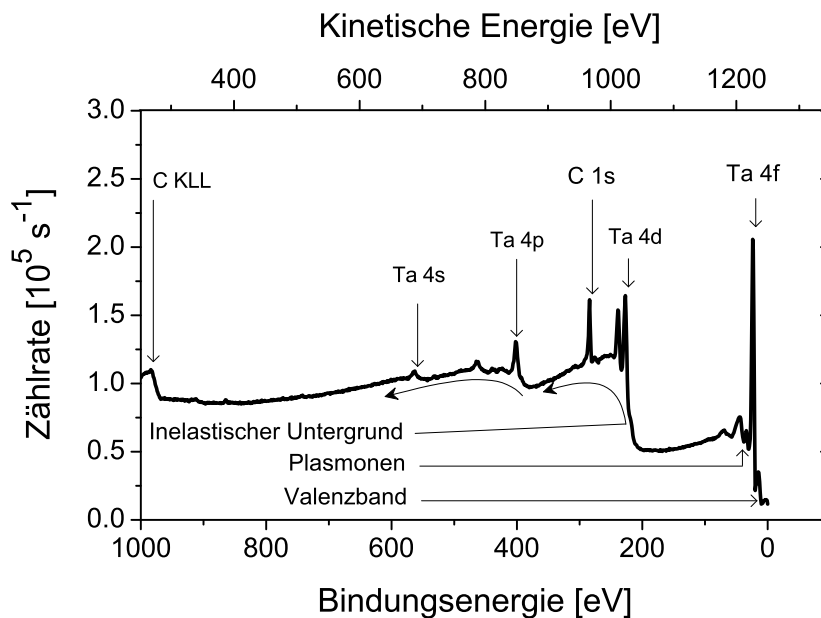


Abbildung 2.1: Ein XPS-Übersichtsspektrum einer ultradünnen Kohlenstoffschicht auf Tantal. Einige Merkmale des Spektrums sind eingezeichnet. Die Elemente der Probenoberfläche sind an den charakteristischen Bindungsenergien der entsprechenden Niveaus (z.B. C 1s bei 285 eV) zu erkennen.

Wegen der besseren Vergleichbarkeit wird in Spektren meist die Bindungsenergie, statt der kinetischen Energie, gegen die Intensität aufgetragen. Die energiedispersive Detektion der Photoelektronen erfolgt üblicherweise durch elektrostatische Analysatoren. In das Experiment ARTOSS ist ein 180° -Halbkugelanalyzer (Modell Physical Electronics 10-360, Durchmesser 280 mm, Energieauflösung $\Delta E = 0.015 \cdot E_{pass}$) mit einer "Omni Focus III"-Optik integriert. Die Detektion der Photoelektronen bzw. Ionen (bei LEIS, siehe Abschnitt 2.3.2) nach der Separation erfolgt mittels eines 16-Kanal-Verstärkers (Channeltrons). Das elektrostatische Feld zwischen den Halbkugeln wird in dem hier verwendeten Betriebsmodus (fixed analyser transmission, FAT) konstant gehalten, während die elektrostatische Optik vor dem Einlass (durch Abbremsen oder Beschleunigen) die kinetische Energie der Photoelektronen selektiert. Nur Photoelektronen, deren kinetische Energie nach der Selektion der "pass energy" E_{pass} entsprechen, können die Halbkugeln passieren

und werden detektiert. Bei einem konstanten Feld zwischen den beiden Halbkugeln ist die Auflösung des Analysators über ein Spektrum konstant. Die Transmission skaliert zwischen E^0 und E^{-1} . Eine geringere E_{pass} entspricht einer besseren Energieauflösung ΔE bei geringerer Transmission (also Zählrate im Detektor). Als Kompromiss zwischen Auflösung und Zählrate werden die Übersichtsspektren in dieser Arbeit mit einer pass energy von 114 eV ($\Delta E = 1.7$ eV), die hochaufgelösten Spektren einzelner Bindungsenergieregionen mit einer pass energy von 23.5 eV ($\Delta E = 0.35$ eV) aufgezeichnet. Da die Photoelektronen von der Probe in den Analysator und im Analysator lange Flugstrecken überwinden müssen, ist XPS nur unter UHV-Bedingungen möglich. Die elektrostatische Optik mit einer Apertur erlaubt weiterhin eine scharfe Fokussierung des Analyseflecks. Dieser wird konstant auf 0.8 mm Durchmesser gesetzt. Für die Spektrenserien in Kapitel 3 muss zwischen den Messungen die Position der Probe für die Implantation verändert werden. Damit die Messungen immer an der gleichen Stelle auf der Probe erfolgen können, wird die Positionierung der Probe vor dem Analysator mit einem Mikroskop mit CCD-Kamera (Vergrößerung bis 800x) kontrolliert. Dieses Mikroskop wird auch benutzt, um die Positionen des Ionenbeschusses, der RBS/NRA- und LEIS-Messstrahlen mit der XPS-Messposition auf der Probe abzugleichen. Außer für die ARXPS-Messungen (Abschnitt 2.2.4) ist der Winkel zwischen Analysator und der Oberflächennormalen der Probe 0° , was einer maximalen Informationstiefe entspricht.

Element	Au	Ag	Cu
Niveau	$4f_{7/2}$	$3d_{5/2}$	$2p_{3/2}$
Bindungsenergie	83.95 eV	368.22 eV	932.62 eV

Tabelle 2.1: Standardwerte einiger Bindungsenergien für die Kalibrierung der Skalierung und Linearität der Bindungsenergie für XPS-Messungen. Die Messungen werden regelmäßig mit den gereinigten Metalloberflächen durchgeführt.

Die Austrittsarbeit der Probe Φ_P in Gleichung 2.1 ist normalerweise nicht bekannt. Ist die untersuchte Probe aber selbst leitend, und leitend mit dem Analysator verbunden, kann Φ_P (Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und Fermi-niveau) der Probe in Gleichung 2.1 durch die (als konstant angenommene) "Austrittsarbeit" Φ_A des Analysators ersetzt werden, da durch die elektrische Verbindung die Höhe der Fermi-niveaus von Probe und Analysator gleich sind. Für die Bestimmung von Φ_A (typischerweise 3 bis 5 eV) werden vor jeder längeren Messreihe XPS-Spektren eines gereinigten Gold- Silber und Kupferblechs gemessen und nach Tabelle 2.1 die Skalierung der Bindungsenergie und die Linearität der Skala überprüft bzw. kalibriert. Abb. 2.1 zeigt ein typisches Übersichtsspektrum einer dünnen Kohlenstoffschicht auf Tantal. Da die (eigentlich gemessene) kinetische Energie im Spektrum von links nach rechts ansteigt, ist die Bindungsenergieskala nach Gleichung 2.1 gegenläufig (untere Skala). Durch die Bindungsenergien sind die gezeigten Signalspitzen im Spektrum bestimmten Niveaus, z.B. Ta 4f oder C 1s zuzuordnen. Das Signal mit der Bezeichnung "C KLL" ist ein Auger-Übergang, bei dem ein Elektron der L-Schale in eine (durch einen XPS-Prozess erzeugte) Leerstelle eines Kernniveaus (K-Schale) innerhalb des selben Kohlenstoffatoms springt. Die dabei freiwerdende Energie nimmt ein zweites Elektron der L-Schale auf und verlässt in einem Sekundärprozess das Atom (Auger-Elektron). Da Augerspektroskopie also auf sekundären Prozessen beruht, ist eine Auswertung schwieriger als bei XPS [65]. Wasserstoff bzw. Helium können mit XPS nicht direkt nachgewiesen werden. Dies liegt unter anderem an den sehr geringen Photoionisationsquerschnitten dieser Elemente [90] und daran, dass sie keine energetisch klar definierten Kernniveaus besitzen.

Die Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons kann durch die Elektronendichte am Atom

(durch Abschirmung) beeinflusst werden, ist also z.B. vom Bindungszustand des Atoms abhängig. Je nach Elektronegativität der Bindungspartner kann es dabei zu Bindungsenergieverschiebungen bis zu einigen eV kommen, die als chemische Verschiebungen bezeichnet werden. In Abschnitt 3.1 zeigen die XPS-Messungen von elementarem Kohlenstoff (graphitisch) und carbidischem Kohlenstoff (WC, TiC) chemische Bindungsenergieverschiebungen von 0.8 bis 2.5 eV. Die C 1s-Elektronen von Graphit in der Form von HOPG (praktisch nur sp^2 -Kohlenstoff) haben eine Bindungsenergie von 284.47 eV [72]. In Diamant (ausschließlich sp^3 -Kohlenstoff) beträgt die Bindungsenergie 285.5 eV [97], ist also auch um 1.0 eV verschoben. Die beiden Materialien unterscheiden sich aber nur durch die Struktur und den Hybridisierungszustand der Valenzorbitale von Kohlenstoff. In diesem Fall bedingt die unterschiedliche Koordination des Atoms, sowie die Bindungsart der Valenzorbitale die Verschiebung. Im Umkehrschluss bedeutet eine Verschiebung der Bindungsenergie also eine Veränderung der Wechselwirkung des Atoms mit seiner ersten Koordinationssphäre über die Valenzorbitale, die stark genug ist, eine Veränderung der Abschirmung der kernnahen Orbitale (und dadurch der Bindungsenergie) zu bewirken. Eine Verschiebung in der Bindungsenergie kann also sowohl chemische, als auch strukturelle Informationen enthalten.

Die Anpassung von Spektren einzelner Bindungsenergieregionen erfolgt mit dem Programm Multipak [85]. Die Signale der O 1s-, C 1s und Be 1s-Niveaus werden mit Gauß-Lorentz-Funktionen (gewichtete Produkte aus einer Gauß- und einer Lorentzfunktion) mit einem Gauß-Anteil von typischerweise 80% angepasst. Ein Shirley-Untergrund [94] wird abgezogen. Für die Betrachtungen der Erosionsvorgänge dünner Kohlenstoffschichten in Kapitel 3 wird auf eine Anpassung der schwereren metallischen Substratsignale (2p- und 4f-Niveaus) verzichtet, da eine eindeutige Trennung der Substrat- und Mischmaterialzustände (Metallcarbide) in diesen Signalen wegen der Energiebreite der (nicht monochromatischen) Röntgenquelle nicht möglich ist.

2.2.2 Informationstiefe von XPS

Obwohl die Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in Festkörpern sehr groß werden kann (Mikrometerbereich und mehr, je nach Material), haben freie Elektronen in einem Festkörper eine nur geringe mittlere freie Weglänge von wenigen Nanometern [54]. Dieser Umstand macht XPS zu einer sehr oberflächenempfindlichen Analysemethode. Die mittlere freie Weglänge λ [nm] der Photoelektronen ist dabei abhängig von ihrer kinetischen Energie, was die "universelle Kurve" in Abb.2.2 zeigt. Sie basiert auf einer Anpassung vieler experimentell bestimmter mittlerer freier Weglängen und ist ein Ergebnis eines semiempirischen Modells (*SD*-Modell), das Seah und Dench [91] für die Berechnung von λ entwickelt haben. Weiterhin ist die freie Weglänge aber auch eine Eigenschaft des Materials, in dem sich die Elektronen bewegen. Eine genauere Betrachtung und Bestimmung der freien Weglänge erfolgt in Abschnitt 2.2.3. Mikroskopisch gesehen bewegen sich freie energetische Elektronen (im Mittel) nur wenige Nanometer durch den Festkörper, bevor wieder ein Absorptionsereignis eintritt. Dabei wird das freie Elektron entweder vollständig absorbiert, trägt also nicht mehr zur beobachteten Intensität der Photoelektronen bei, oder es verliert in einem inelastischen Stoß einen Teil seiner kinetischen Energie. Diese Photoelektronen bilden den im Spektrum (Abb. 2.1) eingezeichneten inelastischen Untergrund vor jeder (dazugehörigen) Intensitätsspitze. Ein Teil der kinetischen Energie kann dabei auch in Schwingungen der delokalisierten Elektronen, v.a. in Metallen, übertragen werden (Plasmonen). Da die Intensitätsabschwächung (durch Stöße) exponentiell ist (siehe Gleichung 2.3), fällt die Intensität nach der Durchquerung eines Materials der Dicke λ auf $1/e \approx 0.367$ des ursprünglichen Wertes ab. Die letztliche Informationstiefe von XPS hängt also nicht unwesentlich vom Signal/Rauschverhältnis der Messung ab.

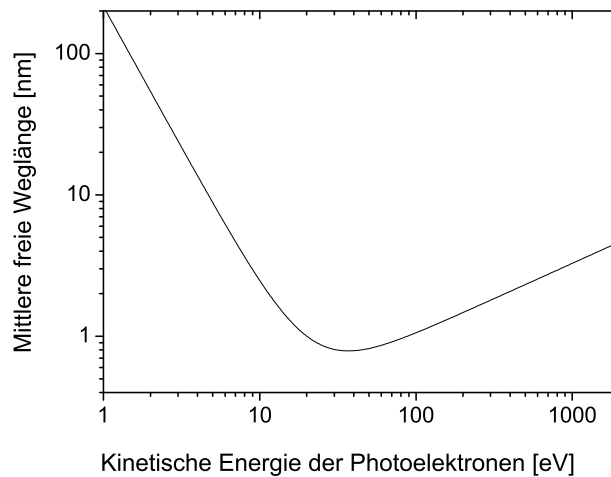


Abbildung 2.2: Empirisch gefundene "Universelle Kurve" der mittleren freien Weglänge von Photoelektronen in Abhängigkeit von deren kinetischer Energie (doppelt logarithmische Auftragung) [91, 55]. Je nach Material kann der echte Wert aber signifikant davon abweichen.

2.2.3 Quantifizierung von XPS

XPS liefert eine Reihe von Informationen über die qualitative Zusammensetzung von Oberflächen, bietet jedoch keine intrinsische Möglichkeit zur Quantifizierung. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass eine Tiefenverteilung der Elemente in der Probe angenommen werden muss, um die korrekten Mengen aus den gemessenen Signalen der jeweiligen Zustände extrahieren zu können. Sind z.B. die gemessenen Elemente $i = A, B$ gleichmäßig in der Probe verteilt, können aus den Verhältnissen der Flächen der Signale I_i und den (empirisch bestimmten) Empfindlichkeitsfaktoren X_i [101] direkt Konzentrationsverhältnisse $\frac{C_A}{C_B}$ bestimmt werden:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A X_A}{I_B X_B} \quad (2.2)$$

Tabelle 2.2 zeigt eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Empfindlichkeitsfaktoren X_i [83]. Dieser Ansatz [85] ist ungültig für Proben, in denen die Elemente eine ungleichmäßige Tiefenverteilung aufweisen. Soll z.B. die Dicke von aufgedampften Kohlenstoffschichten ermittelt werden, muss ein anderer Ansatz gewählt werden. Im folgenden sollen eine Methode zur Quantifizierung von XPS-Messungen solcher Proben beschrieben werden. Der Ansatz beruht auf der Annahme einer Schichtstruktur und der exponentiellen Abschwächung der Photoelektronenintensitäten bei der Durchdringung eines Materials. Als Eingangsparameter wird die mittlere freie Weglänge für die betrachteten Photoelektronen mit den entsprechenden kinetischen Energien durch die entsprechenden Materialien benötigt.

Element i	Be	C	O	Ti	Ta	W
Niveau	1s	1s	1s	2p	4f	4f
X_i	0.074	0.296	0.711	2.001	3.082	3.523

Tabelle 2.2: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten element- und apparaturabhängigen Empfindlichkeitsfaktoren X_i für XPS [83, 101].

Für eine direkte Quantifizierung von XPS-Spektren soll die Struktur der Probe durch einen einfachen Schichtaufbau angenähert werden. Dies gilt in guter Näherung direkt nach der Deponierung von mehreren Nanometern Kohlenstoff auf dem Substrat (bei Raumtemperatur). Der Kohlenstoff bildet dabei, unabhängig vom Wachstumsmodus, eine geschlossene Schicht auf dem Metall. Vergleicht man die mit XPS gemessene Intensität des Substratsignals S vor (I_S^0) und nach der Deponierung (I_S) stellt man eine Abnahme fest. Diese beruht auf dem Verlust von Photoelektronen aus dem Substrat durch Stöße und Absorption beim Durchdringen einer Kohlenstoffschicht auf dem Substrat der Dicke d (Abschnitt 2.2.2). Makroskopisch kann diese Intensitätsabschwächung aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz abgeleitet werden und beschrieben werden durch

$$I_S = I_S^0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_S \cos \Theta}\right) \quad (2.3)$$

mit dem Winkel Θ zwischen Analysator und Oberflächennormalen und der mittleren freien Weglänge λ_S der Photoelektronen aus dem Substrat in dem abschwächenden Material (hier der Kohlenstoffschicht) [26]. Für eine Schicht F aus Kohlenstoff an der Oberfläche gilt entsprechend:

$$I_F = I_F^0 - I_F^0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_F \cos \Theta}\right) = I_F^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_F \cos \Theta}\right)\right] \quad (2.4)$$

Diese Gleichungen enthalten mit $\lambda_S, \lambda_F, I_F^0$ und I_S^0 vier Unbekannte. Eine verlässliche Messung von I^0 ist nicht möglich, da geringe Änderungen der experimentellen Anordnung (z.B. der Abstand der Röntgenquelle zur Probe) großen Einfluss auf die gemessene Zählraten und damit auf I haben. Jedoch können Intensitätsverhältnisse von reinen Materialien ersetzt werden durch die Empfindlichkeitsfaktoren X_i :

$$\frac{I_S^0}{I_F^0} = \frac{X_S}{X_F} \quad (2.5)$$

Gleichung 2.5, zusammen mit dem Quotienten aus Gleichung 2.3 und 2.4, liefert:

$$\frac{I_F}{I_S} \cdot \frac{X_S}{X_F} = \left[\exp\left(\frac{1}{\lambda_S \cos \Theta}\right)\right]^d - \left[\exp\left(\frac{1}{\lambda_S \cos \Theta} - \frac{1}{\lambda_F \cos \Theta}\right)\right]^d \quad (2.6)$$

Damit lässt sich aus dem gemessenen Verhältnis zwischen Substratintensität I_S und Filmintensität I_F (aus einem Spektrum) die Dicke d der Kohlenstoffschicht numerisch ermitteln [104]. Die freien Weglängen λ_S und λ_F sind jedoch weiterhin unbestimmt.

Um λ für die aufgedampften Kohlenstoffschichten zu bestimmen, wird die Kohlenstoffmenge *in situ* mit NRA (Kernreaktion $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$) und XPS gemessen. Dazu wird Kohlenstoff auf gereinigtes Titan aufgedampft. Die Kernreaktionsmessung (Abschnitt 2.3.2) ergibt eine Flächendichte von $4.6 \pm 0.4 \cdot 10^{16} \text{ C cm}^{-2}$. Die experimentell ermittelte typische Dichte der aufgedampften Kohlenstoffschichten liegt bei 1.80 g cm^{-3} [48]. Damit ergibt sich eine Schichtdicke von $5.1 \pm 0.44 \text{ nm}$.

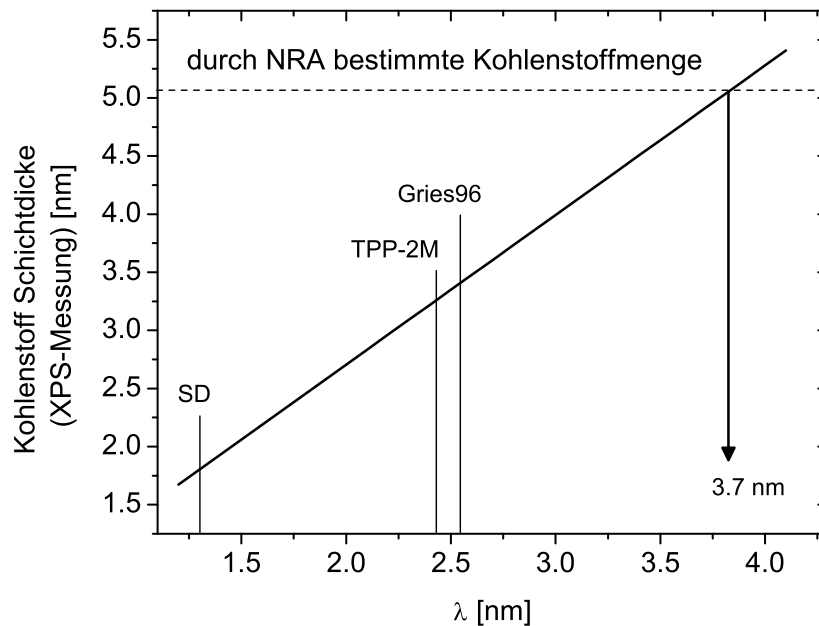


Abbildung 2.3: Bestimmung der Mittleren Freien Weglänge λ_S durch NRA. Die (gemessene) Flächendichte des aufgedampften Kohlenstoffs auf Titansubstrat entspricht einer Schichtdicke von 5.1 nm (gestrichelten Linie). Die Schichtdicke aus der XPS-Messung ist in Abhängigkeit von λ_S (für Ti 2p-Photoelektronen) berechnet. Eingezeichnet sind auch λ -Werte aus verschiedenen semiempirischen Modellen. Für $\lambda_S = 3.7$ nm stimmen die NRA- und XPS-Messungen überein.

Abb.2.3 zeigt die Berechnung der Kohlenstoffschichtdicke nach Gleichung 2.6 aus der XPS-Messung als Variation von λ_S . Für eine mittlere freie Weglänge von $\lambda_S = 3.7 \pm 0.3$ nm reproduziert die Quantifizierung der XPS-Messung die mit NRA gemessene Schichtdicke. Dieser Wert weicht deutlich von den Vorhersagen einiger semiempirischer Modelle ab (siehe auch [65]). Berechnungen nach *Gries96* [50] und *TPP-2M* [99] ergeben eine freie Weglänge von etwa 2.5 nm, nach *SD* [91] sogar nur 1.6 nm (siehe auch Abschnitt 2.2). Die freie Weglänge λ_F der C 1s-Photoelektronen aus der Kohlenstoffschicht in der Schicht selbst ist nach der universellen Kurve nur geringfügig größer, da die kinetische Energie von C 1s-Photoelektronen mit 970 eV etwas größer ist als die der Ti 2p-Photoelektronen mit 800 eV. λ_F kann demnach auf etwa 3.9 nm geschätzt werden.

Die Bestimmung der mittleren freien Weglänge nach der hier durchgeführten Methode basiert auf der Dichte des deponierten Kohlenstoffs, den Empfindlichkeitsfaktoren X_i , sowie dem Wirkungsquerschnitt der verwendeten Kernreaktion. Da die Materialdichte sowohl in die experimentelle Bestimmung als auch in die semiempirischen Modelle eingeht, könnte der Grund für die Abweichung in den anderen beiden Parametern, bzw. in den Materialklassen-Parametern der Modellrechnungen (bei *Gries96* und *TPP-2M*) liegen. Eine exakte Identifizierung der Gründe für die Abweichungen ist an dieser Stelle nicht möglich. Im weiteren soll die hier experimentell bestimmte mittlere freie Weglänge von 3.7 nm verwendet werden.

2.2.4 Winkelabhängige röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (ARXPS)

Gleichungen 2.3 und 2.4 (Lambert-Beersches Gesetz) zeigen eine Abhängigkeit der Photoelektronenintensitäten vom Detektorwinkel Θ , wenn eine inhomogene Tiefenverteilung der Elemente vorliegt. Diese Abhängigkeit lässt sich für eine Messmethode, "angle-resolved XPS" (ARXPS), ausnutzen. Synonym wird die Methode auch als "angle-dependent XPS" (ADXPS) bezeichnet. Abb. 2.4 soll das Prinzip verdeutlichen. Im linken Schema (a) ist ein Tiefenprofil der Intensitätsbeiträge eines Substrates, ähnlich zu Abb. 3.11, skizziert. Das XPS-Signal entspricht der blauen Fläche unter dieser Kurve. Wird eine Schicht (rot) auf das Substrat aufgebracht (Schema b), verringert sich die Substratintensität durch Abschwächung beim Durchqueren dieser Schicht. Wird der Detektorwinkel Θ verändert (Schema c), verändern sich die Intensitätsverhältnisse. Für den Fall einer gleich bleibenden Informationstiefe nimmt auch die Oberflächenempfindlichkeit zu. Der Verlauf der Änderung des Intensitätsverhältnisses ist abhängig vom Tiefenprofil. Liegt ein homogenes Tiefenprofil vor, verschwindet die Winkelabhängigkeit. Für ein Schichtsystem ist die Änderung der Intensitätsverhältnisse von Substrat und Schicht mit steigendem Winkel am größten. Experimentell muss darauf geachtet werden, daß die Drehachse der Probe möglichst genau im Fokus des Analysators liegt, da der Analysefleck sich sonst verschiebt. Weiterhin kann es bei lateral sehr inhomogenen Proben zusätzlich zu einer Veränderung der Intensitätsverhältnisse durch die Aufweitung des Analyseflecks durch die Winkeländerung kommen. Die Veränderungen durch diese Fehlerquellen können in der gleichen Größenordnung liegen wie der eigentliche Effekt durch die Winkelabhängigkeit. Wegen räumlicher Beschränkungen im Experiment ARTOSS kann die Probe nur bis zu einem Winkel von etwa 50° gedreht werden.

2.3 Beschuss mit energetischen Ionen

Der Beschuss eines Festkörpers mit energetischen Teilchen wird im Rahmen dieser Arbeit sowohl für präparative (Abschnitt 2.3.1), als auch für analytische Zwecke (Abschnitt 2.3.2) genutzt. Die dabei ablaufenden mikroskopischen Vorgänge können mit dem Programm SDTrim.SP (Abschnitt 2.3.3) nachgebildet werden.

2.3.1 Implantation von keV-Ionen

Für den definierten präparativen Beschuss von Proben mit Helium- und Wasserstoffionen wird die Ionenquelle IQ1 des Experiments ARTOSS verwendet. Die Quelle arbeitet nach dem Colutron-Prinzip [13]. Die Ionisation des gasförmigen Ausgangsmaterials erfolgt dabei durch Elektronenstoß. Als Elektronenquelle dienen zwei thorierte Wolframfilamente (Durchmesser je 0.5 mm), welche durch 20-40 A beheizt werden. Die kinetische Energie der Ionen wird durch Anlegen einer positiven Hochspannung E_0 an die gesamte Quelle definiert. Der durch eine Blende extrahierte Ionenstrahl wird über zwei Einzellinsen fokussiert und durch mehrere horizontale und vertikale elektrostatische Ablenkplattenpaare über eine Strecke von etwa 1.5 m in die Hauptkammer geführt. Für die in den Abschnitten 3.2 und 4.1.2 beschriebenen Experimente ist ein möglichst definierter Ionenbeschuss nötig. Vor allem muss der Ionenfluss bekannt sein. Für die Fluenzserien in Kapitel 3 ist zusätzlich eine möglichst genaue Positionierung des Ionenstrahls nötig, sodass der Beschuss jedes Fluenzschrittes an der selben Stelle der Probe erfolgen kann. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, muss der Strahl zunächst massen- bzw. ladungssepariert werden, weil dieser Typ von Ionenquelle v.a. bei Wasserstoff eine Reihe von Spezies (D^+ , D_2^+ und D_3^+) in

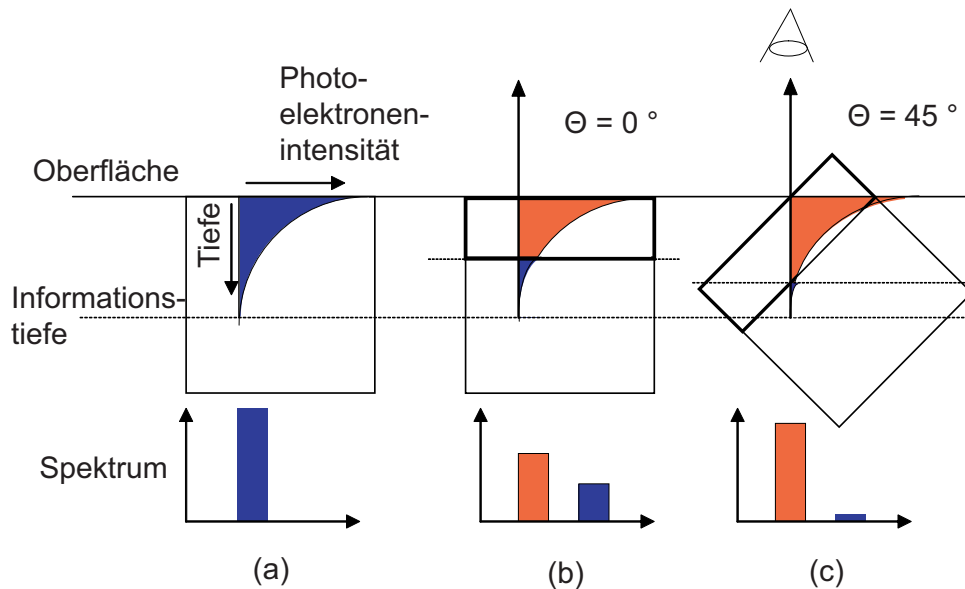


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines ARXPS-Experiments. Die unter einem bestimmten Detektorwinkel Θ beobachteten Intensitäten hängen von der Tiefenverteilung der Elemente oder Zustände ab. Die graue Fläche in (a) verdeutlicht die Tiefenverteilung der Beiträge (Kurve) zur gemessenen Photoelektronenintensität (die Fläche unter der Kurve). Eine Oberflächenschicht (b, schwarz) schwächt die beobachtete PE-Intensität des Substrats. Die Schicht erscheint dicker, wenn der Analysatorwinkel verändert wird. Gleichzeitig wird die Substratintensität (grau) schwächer (c). Der Verlauf der Intensitätsverhältnisse hängt von der Tiefenverteilung der Elemente oder Zustände ab.

unbekannten Anteilen erzeugt, sowie alle als Verunreinigungen im Restgas in der Quelle vorhandenen Elemente ebenfalls ionisieren kann. Je nach Wasserstoffspezies entspricht dies einer Ionenenergie von E_0 , $\frac{1}{2}E_0$ oder $\frac{1}{3}E_0$ und Fluenzen von F , $2F$ und $3F$. Nach der Separation muss eine Bestimmung des Ionenflusses sowie die Positionierung des Stahls bzw. der Probe erfolgen. Diese Definitionen des Strahls müssen während eines Experiments konstant bleiben. Je nach gewünschter Fluenz und Ionenfluss kann die Implantation eines Fluenzschrittes mehrere Stunden dauern.

Das zugeführte Gas wird durch eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle geleitet, um bereits einige Verunreinigungen aus den Stahlzuleitungen (Wasser, Sauerstoff,...) auszufrieren. Dadurch wird auch die Lebensdauer des Filaments entscheidend verlängert. Im Betrieb wird der Druck in der Quelle über ein geregeltes Feindosierventil bei $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ mbar konstant gehalten. Dies ist besonders kritisch, da der Ionenstrom stark von der Filamenttemperatur und dem Gasdruck abhängt. Die Quelle ist ausgelegt für einen Energiebereich von 1 bis 20 kV. Es kann ein Ionenstrahl von $2 \mu\text{A}$ Deuteriumionen (3 kV) ohne Massenseparation extrahiert werden. Zwischen der Ionenquelle und der Hauptkammer mit der Probe befindet sich ein differentiell gepumpter 80° -Ablenkmagnet mit fokussierenden Polschuhen. Durch diese Anordnung kann eine Druckdifferenz von 4-5 Größenordnungen (10^{-10} mbar in der Hauptkammer) während des Beschusses erreicht werden. Ein Massenspektrum der Ionenquelle findet sich in [59] und zeigt eine scharfe Trennung der einzelnen Massen/Ladungsverhältnisse. Die für den Beschuss mit Deuterium selekt-

tierte Spezies des Ionenstrahls ist D_3^+ ($m/q=6$). Sie bildet mit etwa 70% den größten Anteil im Strahl und hat weiterhin den Vorteil, dass keine der üblichen Verunreinigungen, sowie die H/D-Mischmoleküle, dieses Masse/Ladungsverhältnis haben kann. 3 keV D_3^+ -Ionen entsprechen einer kinetischen Ionenenergie von 1 keV pro Deuterium unter der Annahme, dass das Molekül nach dem Einschlag in die Probe sofort dissoziiert. Für den Beschuss mit H wird ebenfalls H_3^+ ($m/q=3$) selektiert, und die Quelle/Gaszufuhr längere Zeit abgepumpt, um eine Mischung mit HD^+ zu minimieren. Bei Heliumbeschuss wird nur He^+ ($m/q=4$) in der Quelle gebildet. Damit sind alle Voraussetzungen für energetisch definierte Implantationen ausgewählter Spezies gegeben.

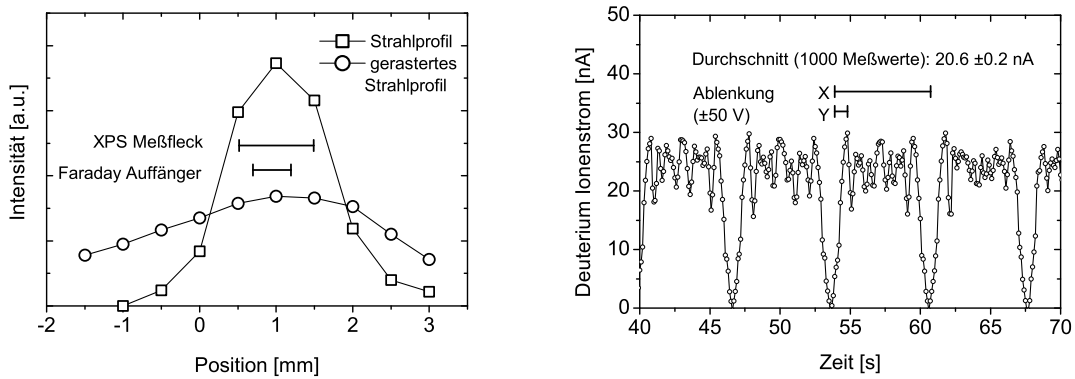


Abbildung 2.5: Mit einem Faraday-Auffänger angefertigte Intensitätsprofile eines massenseparierten 3 keV D_3^+ -Ionenstrahls (links). Der Durchmesser des XPS-Messflecks und des Auffängers sind eingezeichnet. Das rechte Diagramm zeigt die regelmäßigen Stromschwankungen, die durch das horizontale und vertikale Rastern des Ionenstrahls über den Auffänger entstehen. Die Rasterfrequenzen X und Y (Ablenkspannungen ± 50 V) sind unterschiedlich. Im Mittel ergibt sich dadurch eine Abflachung und Verbreiterung des Strahlprofils (links, flaches Profil).

Mit einem Faraday-Auffänger, der unterhalb der Probe am Manipulator der Hauptkammer angebracht ist, kann ein zweidimensionales Profil des Ionenstrahls bestimmt werden. Der Auffänger ist ein beidseitig geschlossener Hohlzylinder mit einer kleinen runden Öffnung mit einem Durchmesser von 0.5 mm und abgeschrägten Kanten. Um die Erzeugung und Freisetzung von Sekundärelektronen durch den Ionenbeschuss und damit eine Verfälschung der Strommessungen zu minimieren, wird der Auffänger +14 V gegenüber Masse vorgespannt. Abb. 2.5 (links) zeigt das Profil des (massenseparierten) Ionenstrahls. Die Halbwertsbreite des Ionenstrahls liegt im Bereich des XPS-Messflecks (Durchmesser 0.8 mm), sodass eine quantitativ kontrollierte Implantation sehr schwierig wäre. Geringe Positionsänderungen des Ionisationsmaximum in der Quelle selbst führen durch die Ionenoptik zu Positionsschwankungen des Ionenstrahls auf der Probe, wodurch sich auch der Implantationsfluss ändert. Um diesen Einfluss zu minimieren, wird der Ionenstrahl periodisch horizontal und vertikal durch zwei elektrostatische Plattenpaare kurz vor der Probe abgelenkt ("Rastern"). Dies führt zu der gewünschten Verbreiterung des Strahlprofils, aber auch zu einer Verminderung des erreichbaren Ionenflusses (Abb. 2.5, links, flaches Profil), was wiederum die Implantationszeiten verlängert. Dies verstärkt den Einfluss von langfristigen Schwankungen der Ionenquelle (z.B. Abbrennen des Filaments). Eine Ablenkspannung von ± 50 V reicht aus um das Strahlmaximum mehrere Millimeter weit zu versetzen. Diese Ablenkspannung

wurde für die Experimente als Kompromiss zwischen Strahlverbreiterung und Intensitätsverlust gewählt. Abb. 2.5 (rechts) zeigt die durch das Rastern verursachten Stromschwankungen im Faraday-Auffänger in der Hauptkammer. Zur Bestimmung der Fluenz an einem bestimmten Punkt des Strahlprofils wird der so gemessene Strom (Abtastrate 10 Hz) über 1000 Messpunkte gemittelt und über die bekannte Fläche der Öffnung des Faraday-Auffängers der Teilchenfluss (bei bekanntem Teilchen/Ladungsverhältnis) in Einheiten von $[\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$ bestimmt. Der Fluenzfehler durch die Mittelung und die Strommessung selbst ist kleiner als 1%, plus höchstens 5% Sekundärelektronenverluste. Es kann nach dieser Methode ein (etwa glockenförmiges) Fluenzprofil einer Implantation erstellt werden. Das Rastern über eine probennahe Blende zur Erzeugung eines schärferen Rechteckprofils ist nicht möglich, da durch Zerstäubung von Blendenmaterial die Oberfläche der Probe kontaminiert wird [46].

Für die Erosionsmessungen in Fluenzschritten in Kapitel 3 wird vor jeder Implantation die Position des Maximums des (ungerasterten) Strahls mit dem Faraday-Auffänger bestimmt. Der Teilchenfluss bei gerastertem Strahl (symmetrisch zu dieser Position) wird nach der oben beschriebenen Prozedur bestimmt. Die Probe wird in die so definierte Position im Strahlprofil bewegt und mit einer definierten Fluenz implantiert. Wegen der Abflachung des Profils durch die Rastern kann die Fluenz über die Größe des Lochs des Faraday-Auffängers (0.0196 cm^2) als homogen angenommen werden. Der XPS-Messfleck wird auf diese Stelle ausgerichtet. Die Positionsbestimmung des RBS/NRA-Ionenstrahls (Abschnitt 2.3.2) erfolgt auf ähnliche Weise. Damit sind positionsdefinierte und reproduzierbare Implantationen, sowie NRA- RBS- und XPS-Messungen möglich.

Für die Implantationen bei den Desorptionmessungen in Kapitel 4 wird die Probe nach dem selben Verfahren mit Wasserstoff beladen. Die Ablenkspannungen für das Rastern sind so gewählt, dass keine Stromschwankungen auf der Probe zu messen sind, um zu verhindern, dass Wasserstoff in den Probenhalter implantiert wird. Dies würde sonst zu einer Verfälschung der Desorptionmessungen führen. Teilweise wird deshalb auf ein Rastern des Strahls für diese Experimente ganz verzichtet. Die in Kapitel 4 angegebenen Implantationsfluenzen sind die durch die Messung mit dem Faraday-Auffänger bestimmten Fluenzen im Maximum des Ionenstrahls.

2.3.2 Ionenstreuungsspektroskopische Methoden (LEIS,RBS,NRA)

Neben der präparativen Anwendung (Abschnitt 2.3.1) lässt sich der Beschuss einer Probe mit Ionen auch für analytische Zwecke nutzen. Je nach Energiebereich der Ionen unterscheidet man zwischen LEIS (eV bis 10^3 eV, siehe z.B. [21]), RBS (10^5 eV und mehr) bzw. NRA bei Betrachtung von Kernreaktionen und MEIS (mittlerer Energiebereich). Bei monoenergetischem Beschuss werden Projektilteilchen je nach Probenzusammensetzung mit unterschiedlicher kinetischer Energie gestreut. Aus der energiedispersiven Detektion der gestreuten Teilchen lässt sich ein Spektrum aufzeichnen. Für RBS/NRA kommen üblicherweise Halbleiter-Sperrschichtzähler zum Einsatz, für LEIS bzw. synonym "Ionenstreuungsspektroskopie" (ISS) werden in der Regel elektrostatische Analysatoren wie z.B. der in Abschnitt 2.2 beschriebene Halbkugelanalysator. Bei den Hochenergiemethoden werden daher auch alle rückgestreuten energetischen Teilchen (auch Neutralteilchen) detektiert, bei LEIS hingegen nur rückgestreute Ionen. Der Energiebereich, der Streuwinkel und die Detektionsart bestimmen die Informationstiefe der Methode. Bei geringerer kinetischer Energie wird die Methode immer oberflächenempfindlicher. Wird bei LEIS als Projektil ein Edelgasion wie He^+ verwendet, führt die hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit zusammen mit dem großen Wirkungsquerschnitt durch die niedrige kinetische Energie dazu, dass schon nach einem zweiten Stoß (z.B. an einer abgeschatteten zweiten Monolage der Probenoberfläche) praktisch nur Neutralteilchen rückgestreut werden, die elektrostatisch nicht detektiert

werden.. Daher kann bei einer Energie von mehreren Hundert eV davon ausgegangen werden, das ein LEIS-Spektrum praktisch nur Information über die direkt freiliegende erste Monolage enthält. Bei RBS hingegen können Informationstiefen im Mikrometerbereich erreicht werden. Dort zeigt sich das Volumen der Probe in einer (scharfen) Kante der von der Oberfläche elastisch rückgesteuerten Teilchen und einem Plateau bei niedrigerer Energie aus Teilchen, die durch Stöße im Volumen der Probe zusätzlich Energie verloren haben. Der Energieverlust eines Projektils der Masse M_1 und der Energie E_0 bei einem Stoß mit einem Teilchen der Masse M_2 unter dem Streuwinkel θ für $M_1 < M_2$ kann in einer elastischen Näherung beschrieben werden als:

$$\frac{E}{E_0} = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (2.7)$$

Die Lage einer Kante wird also im wesentlichen durch das Massenverhältnis von Projektil zu Probenelement bestimmt, was sich für Elementanalysen nutzen lässt. In einem LEIS-Spektrum lässt sich mit Gleichung 2.7 ebenfalls die Lage der Signalspitzen der Elemente abschätzen.

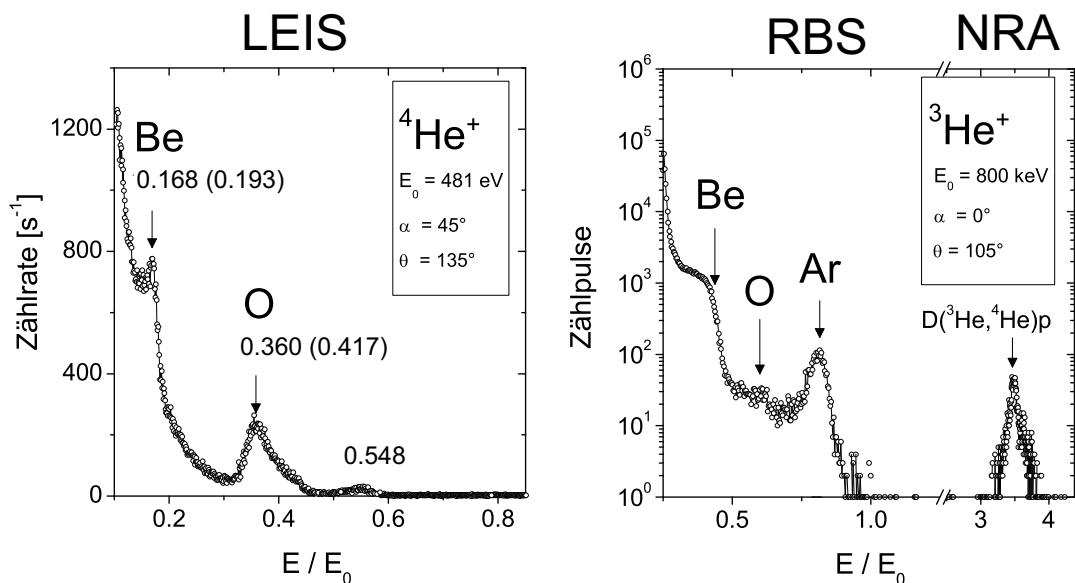


Abbildung 2.6: Vergleich eines LEIS- und RBS(NRA)-Spektrums der gleichen Probenoberfläche (Beryllium). Die Experimentparameter sind jeweils in der Legende angegeben (Ionenenergie E_0 , Beschusswinkel α und Streuwinkel θ). Das LEIS-Spektrum (links) zeigt qualitativ eine BeO-Zusammensetzung der ersten Monolage der Probe. Der RBS-Spektrenbereich (rechts) zeigt das Berylliumvolumen mit Restsauerstoff und Argon (durch die Reinigungsprozedur der Probe). Das Spektrum zeigt außerdem die α -Teilchen bei 2.8 MeV ($E/E_0 = 3.5$) aus der Kernreaktion $\text{D}(^3\text{He}, ^4\text{He})\text{p}$ des Projektils $^3\text{He}^+$ mit implantiertem Deuterium. Daraus lässt sich die Flächendichte von Deuterium bestimmen.

Abbildung 2.6 zeigt ein LEIS- und RBS/NRA-Spektrum der gleichen Probenoberfläche im Vergleich. Die Probe ist ein Berylliumeinkristall (siehe Kapitel 4) mit einer dünnen Oberflächenoxidschicht (BeO). Die Probe ist mit Deuterium beschossen (siehe Abschnitt 2.3.1). Die erste Monolage der Oxidbedeckung aus Be und O ist direkt im LEIS-Spektrum zu sehen. Die nach Gleichung 2.7 berechneten Lagen der Signale sind in Klammern angegeben. Da die Energieskala verzerrt ist, könnte das Signal bei $E/E_0 = 0.548$ Argon zuzuordnen sein (0.710 nach Gleichung

2.7). RBS liefert eine Oxidmenge von etwa $2 \cdot 10^{15} \text{O cm}^{-2}$ und zeigt zusätzlich durch die Reinigungsprozedur implantiertes Argon (etwa $1 \cdot 10^{15} \text{Ar cm}^{-2}$). Die Kante des Berylliumsubstrats liegt bei $E/E_0 = 0.421$. Als Projektil für RBS wird ${}^3\text{He}^+$ verwendet, was mit Deuterium eine Kernreaktion mit einem Maximum im Wirkungsquerschnitt bei 650 keV zeigt [25]. Bei bestimmten (hohen) Energien des Projektils kann es bei einem Stoßereignis zur resonanten Bildung eines angeregten Verbundkernes kommen, der schnell in charakteristische Produkte mit scharf definierten Energien zerfällt. Da die Zerfallsprodukte in der Regel höhere kinetische Energien als die rückgestreuten Teilchen haben (aus dem Massendefekt der Transmutation) und die Signale vom RBS-Spektrum nicht überlagert werden, können solche Kernreaktionen zum Nachweis geringer Konzentrationen, auch leichter Elemente, verwendet werden. Damit ist auch der Nachweis und die Quantifizierung von Wasserstoffisotopen möglich, was mit RBS in Rückstreugeometrie nicht möglich ist. Im mit "NRA" bezeichneten Bereich des Spektrums ist das Signal der α -Teilchen der Kernreaktion $\text{D}({}^3\text{He}, {}^4\text{He})\text{p}$ [5] bei 2.8 MeV ($E/E_0 = 3.5$) zu sehen. Aus diesem Signal kann, bei bekanntem Reaktionsquerschnitt, die rückgehaltene Menge Deuterium quantifiziert werden. In Abschnitt 2.2.3 wird die Kernreaktion ${}^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p}){}^{13}\text{C}$, die bei einer Deuteriumenergie von 1 MeV ein Plateau im Reaktionsquerschnitt zeigt [58], zur Bestimmung geringer Kohlenstoffmengen (wenige Nanometer) auf einem schwereren Substrat (Ti) verwendet. In einem RBS-Spektrum verschwindet das kleine Rückstreusignal des Kohlenstoffs im Rauschen unter dem Plateau des Titansubstrats.

Die RBS/NRA-Messungen werden mit einem 3 MeV Tandem-Beschleuniger durchgeführt, der über ein Strahlrohr mit dem Experiment ARTOSS verbunden ist. Der Beschusswinkel α zwischen Analysestrahl und Oberflächennormalen der Probe ist 0° . Sperrschichtzähler sind in Streuwinkeln von $\theta = 105^\circ$ und $\theta = 165^\circ$ angebracht. Um die Sekundärelektronenproduktion zu minimieren, ist die Probe mit +250 V vorgespannt. Die Messungen werden durch Anpassung mit SimNRA 6.0 [77] berechneter Spektren quantifiziert. Das für die Quantifizierung nötige Produkt aus (Projektil-) Teilchenmenge und Detektorraumwinkel wird wegen möglicher Unsicherheiten in der Strommessung aus den jeweiligen Höhen der Substratkanten ermittelt. Für die LEIS-Messungen wird Ionenquelle IQ2 verwendet, die mit dem Halbkugelanalysator (siehe Abschnitt 2.2) einen Winkel von 45° einschließt und auf den Fokus des Analysators ausgerichtet ist. Die Position des Strahlflecks ist über den Faraday-Auffänger am Probenmanipulator geeicht. Der Streuwinkel ist $\theta = 135^\circ$, der Beschusswinkel $\alpha = 45^\circ$. Weil der Ionenstrom nur wenige Nanoampere beträgt und die für ein Spektrum nötige Ladung weit unter einem Mikroculomb liegt, kann davon ausgegangen werden, dass LEIS praktisch zerstörungsfrei ist. Auf eine Quantifizierung der LEIS-Spektren wird wegen unbekannter Neutralisationsquerschnitte verzichtet.

2.3.3 Das Programm SDTrim.SP

Einige Wechselwirkungen von energetischen Teilchen mit einem Festkörper durch Stöße können mit dem kinetischen "Monte-Carlo"-Programm SDTrim.SP [40] beschrieben werden, um die beobachtbaren makroskopischen Effekte der Interaktion (Implantation, Zerstäubung, Durchmischung, usw.) mit mikroskopischen Parametern und Vorgängen zu korrelieren. SDTrim.SP vereint den statischen Code TRIM.SP [39, 38] mit der dynamischen Erweiterung TRIDYN [82]. Der Code verfolgt die (dreidimensionale) Trajektorie eines Pseudoprojektils (im folgenden nur als Projektil bezeichnet) und der angestoßenen Atome durch den (eindimensional angenäherten) Festkörper. Der Festkörper kann in Schichten unterteilt werden. Ein Projektil wird einer Fluenz zugeordnet. Kleinere Fluenzen pro Projektil verringern die statistischen Schwankungen (Rauschen) der abgeleiteten makroskopischen Größen, bedeuten aber bei vorgegebener Gesamtfluenz eine entsprechend längere Rechenzeit. Die Rechnungen in dieser Arbeit sind, je nach Zielsetzung,

mit 10^4 bis 10^6 Projektilen durchgeführt. Es wird angenommen, dass das Projektil eine mittlere freie Weglänge

$$\lambda = N^{-\frac{1}{3}} \quad (2.8)$$

im Volumen des Festkörpers mit der Atomdichte N des Festkörpers zurücklegt [38]. Danach erfolgt ein als unabhängig betrachteter Stoß mit einem Zielatom, der durch das binäre Stoßmodell beschrieben wird.

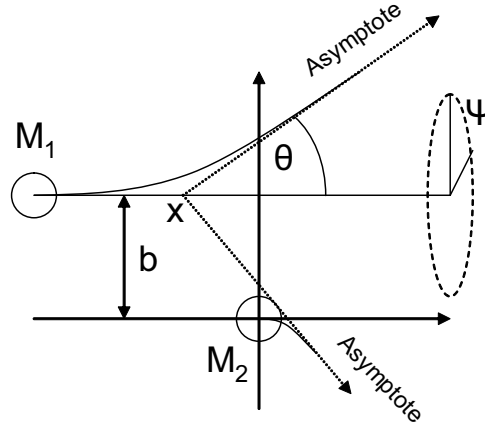


Abbildung 2.7: Geometrie eines Stoßereignisses zwischen einem Projektil M_1 und einem Zielatom M_2 mit dem Stoßparameter b , dem Streuwinkel θ , dem Azimutwinkel Ψ , und dem Ort des Stoßes x , der sich aus dem Schnittpunkt der Asymptoten an die Flugbahnen ergibt.

Für den Stoß zwischen einem Projektil M_1 und einem Zielatom M_2 wird der azimutale Ablenkungswinkel Ψ zufällig gewählt (Abb. 2.7). Der Stoßparameter b , der den Streuwinkel θ bestimmt, wird ebenfalls aus einer Zufallszahl R [0...1] bestimmt nach:

$$b = \sqrt{\frac{R}{\pi\lambda N}} \quad (2.9)$$

Über eine Reihe von Näherungen [23] wird für ein jedes Stoßereignis der Streuwinkel, sowie der elektronische und der nukleare Energieverlust des Projektils ermittelt und gegebenenfalls ein neues Projektil aus dem angestoßenen Atom erzeugt. Die Richtung der Trajektorie und die kinetische Energie des Projektils sind nach dem Stoß entsprechend verändert. Als Ort der Streuung x wird der Kreuzungspunkt der Asymptoten an die Flugbahnen vor und nach der Streuung angenommen. Die Verbindungslinien zwischen den Streuorten bildet die Trajektorie. Als Potential, welches die Wechselwirkungsstärke zwischen Projektil und Zielatom beschreibt, wird Kr-C [103] verwendet. Die Weiterverfolgung einer Trajektorie wird beendet, wenn die kinetische Energie eines Projektils durch die Energieverluste bei Stoßereignissen unter 2 eV gefallen ist. Ein solches Atom wird als implantiert betrachtet. Abb. 2.8 zeigt einige dreidimensionale Trajektorien von 1 keV Deuteriumatomen unter 0° Beschusswinkel durch ein Wolframsubstrat, welches von einer dünnen Kohlenstoffschicht bedeckt ist. Der Festkörper ist eindimensional angenähert, weil das Volumen (in die Tiefe) in 0.1 nm dicke Schichten aufgeteilt ist, welche lateral homogen sind. An der Grenzfläche der Kohlenstoffschicht ist außerdem die Trajektorie eines angestoßenen Kohlenstoffatoms eingezeichnet, welches durch Vorwärtsstreuung in das Wolfram implantiert wird.

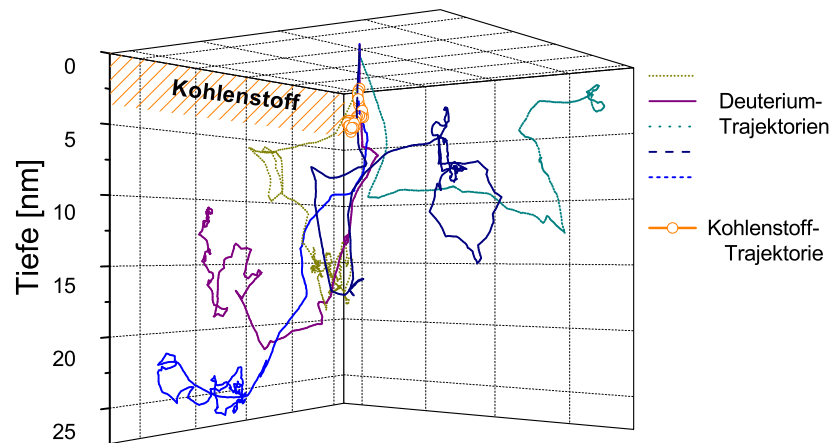


Abbildung 2.8: Mit SDTrim.SP gerechnete dreidimensionale Trajektorien von 1 keV Deuteriumionen (0° Beschusswinkel) in Wolfram mit einer 4 nm dicken Kohlenstoffschicht. Die Oberfläche des Festkörpers ist oben. Jeder Richtungswechsel der Trajektorien deutet ein Stoßereignis an, welches weitere Projektile erzeugen kann. Insgesamt ergibt sich so ein "Baum" aus Trajektorien, der auch als Kollisionaskaskade bezeichnet wird. An der Grenzfläche der Kohlenstoffschicht ist die Trajektorie eines angestoßenen Kohlenstoffatoms eingezeichnet.

In einer dynamischen Rechnung erhöht ein implantiertes Atom die Konzentration des entsprechenden Elements der Schicht, in der seine kinetische Energie unter die Schwellenenergie von 2 eV gefallen ist. Entsprechend verringert ein Atom die Konzentration, welches eine Schicht verlässt. Bekommt ein Atom der Oberfläche bei einem Stoßereignis eine kinetische Energie, die größer ist als die Oberflächenbindungsenergie, wird es als zerstäubt betrachtet, also aus der Oberflächenschicht und damit aus dem Festkörper entfernt. Diese Atome tragen zur Zerstäubungsausbeute bei. Die Oberflächenbindungsenergien werden aus den Sublimationsenthalpien der Reinelemente angenähert. Die Schichtdicken des Festkörpers werden dynamisch aus den Elementkonzentrationen ermittelt. Wird eine Schicht zu dünn, wird sie mit einer angrenzenden Schicht zusammengelegt. Wird eine Schicht zu dick, wird sie in zwei neue Schichten aufgeteilt. Die ursprüngliche Diskretisierung des Festkörpers bleibt so erhalten und kinematische Zerstäubungs-, Durchmischungs- und Deponierungsprozesse können nachgebildet werden.

Wegen der zufälligen Wahl von Stoßparameter und Ablenkwinkel gilt SDTrim.SP nur für amorphe Materialien. Auch diffusive Prozesse, die Oberflächenmorphologie des Festkörpers, chemische Reaktionen, sowie Effekte in einkristallinen Festkörpern (channelling) bleiben von SDTrim.SP unberücksichtigt. Einige Aspekte der in dieser Arbeit studierten Prozesse in Kapitel 3 und 4 können mit SDTrim.SP aber nachgebildet werden.

2.4 Temperatur-Programmierte Desorption (TPD)

Das Prinzip der thermischen Desorption oberflächenadsorbierter Substanzen wurde 1916 von Langmuir [64] eingeführt. Ist die zugeführte thermische Energie groß genug, kann ein Adsorbat eine Festkörperoberfläche wieder verlassen. Die Temperatur, bei der dieser Vorgang abläuft, wird als Desorptionstemperatur bezeichnet. Wird die Temperatur einer gasbeladenen Probe, wie in Abschnitt 2.4.1 erläutert, kontrolliert erhöht, lässt sich die Desorptionsrate $R(t, T)$ als Funktion der Temperatur T darstellen. Im Idealfall ist die Temperaturrampe $\beta = \frac{dT}{dt}$ linear. Ein solches Diagramm wird als Desorptionsspektrum bezeichnet. Aufgrund einfacher Überlegungen [87, 57], kann aus der Desorptionstemperatur auf Bindungsenergien zwischen Adsorbat und Substrat geschlossen werden. Wird das Experiment unter Vakuumbedingungen durchgeführt und werden desorbierende Spezies massenspektrographisch (durch Restgasanalyse) erfasst, wird die Technik traditionell als thermische Desorptionsspektroskopie (thermal desorption spectroscopy, TDS) bezeichnet. Da es sich dabei um keine spektroskopische Methode im engeren Sinn handelt, wird synonym oft der allgemeinere Begriff temperatur-programmierte Desorption (temperature programmed desorption, TPD) verwendet. Bei den Abschnitt 4.3 diskutierten Desorptionsexperimenten von implantiertem Wasserstoff findet die Freisetzung aber nicht von Oberflächen statt, sondern aus dem Substratvolumen über die Oberfläche der Probe. Deshalb können die bei TDS üblicherweise angewendeten Analysemethoden [57] der Oberflächendesorption nicht angewendet werden. Aus den Desorptionmessungen lassen sich prinzipiell zwei Informationsarten gewinnen. Das Integral $\int R(t)dt$ liefert Informationen über die Rückhaltung des Substrates für Wasserstoff (Abschnitt 4.2). Der Verlauf der Desorptionsrate $R(t, T)$ enthält Hinweise auf Desorptions- bzw. Rückhalte-mechanismen (Abschnitt 4.3). Aus den Desorptionstemperaturen lassen sich Aktivierungsenergien und daraus Bindungsenergien ermitteln (Abschnitt 4.4). Dazu müssen aber sowohl die Vorgänge auf der Oberfläche der Probe, als auch die Vorgänge im Probenvolumen (z.B. Diffusion) berücksichtigt werden [98]. Die Modellierung wird deshalb teilweise mit dem in Abschnitt 2.4.3 vorgestellten und in Abschnitt 4.3.2 angewendeten Programmcode TMAP7 durchgeführt.

2.4.1 Temperaturmessung und Probenheizung

Die Temperatur der Probe wird über ein am Rand der Probenoberfläche angeschweißtes Thermoelementpaar vom Typ K (Chromel/Alumel) gemessen. Die gesamte Signalleitung aus dem Experiment besteht aus Thermoelement-Drähten bzw. -Steckkontakten. Das Signal ist über eine galvanische Trennung mit dem Messwerteingang eines PID-Reglers (Modell Eurotherm 902S) verbunden.

Die Rückseite der Probe kann über Elektronenstoß geheizt werden. Weil die Probe für die Ionenstrommessungen (Abschnitt 2.3.1) über ein Strommessgerät geerdet ist, wird das Filament der Elektronenstoßheizung negativ vorgespannt. Das Filament liegt auf einem Potential von konstant -1000V. Die Heizleistung wird nur über den Filamentstrom verändert (gesteuert über den Ausgang des PID-Reglers), um keine Feldschwankungen zu erzeugen, die die QMS-Messungen (Abschnitt 2.4.2) stören würden. Das Filament, ein dünner Wolframdraht, ist von einem Tantalbecher auf gleichem Potential umgeben, der den Emissionsstrom auf die Rückseite der Probe lenkt. Die Heizleistung ist das Produkt aus Hochspannung und Emissionsstrom des Filaments auf die Probe (und dem Beitrag durch Strahlungsheizung). Mit einer Heizleistung von nur 25 W kann eine Proben-temperatur von 1300 K erreicht werden. Zwischen gewünschter Proben-temperatur und Filamentstrom (der Regelgröße) besteht ein komplexer, nicht linearer Zusammenhang. Erschwerend kommt noch hinzu, dass für die Desorptionsexperimente nicht auf eine konstante Proben-temperatur geregelt werden soll, sondern auf eine konstante lineare Veränderung

dieser Temperatur. Ist die Temperaturrampe nicht linear, können Desorptionsspitzen verzerrt werden oder durch Ansteigen und Absinken des Untergrunddrucks sogar künstliche Spitzen erzeugt werden. Eine zweite wichtige Anforderung an die Heizung ist ein möglichst glatter Verlauf der Filamenttemperatur, da der Hintergrunddruck während des Experiments von der Filamenttemperatur stark beeinflusst wird, was die eigentlichen Desorptionssignale der TPD-Messungen überlagern kann. Um vollständige Desorptionen zu gewährleisten, wird von einem erforderlichen Regelbereich von Raumtemperatur bis 1300 K ausgegangen. Es zeigt sich, dass eine konventionelle PID-Regelung des Filamentstromes der Heizung nicht ausreicht, um alle Anforderungen zu erfüllen, da der gewünschte Regelbereich zu groß ist für einen festen Satz von Regelparametern. Die Konsequenz ist ein stark oszillierendes Ausgangssignal des PID-Reglers außerhalb des Gültigkeitsbereichs der eingestellten Regelparameter, was zu starken Druckschwankungen in der Vakuumkammer führt (Abb. 2.9). Um dieses unerwünschte Verhalten zu umgehen, wird das PID-geregelte Ausgangssignal aufgezeichnet, numerisch geglättet und eine Polynom-Funktion (Ausgangssignal als Funktion der Zeit) angepasst. Eine PC-Software, die per serieller Schnittstelle mit dem PID-Regler kommuniziert, kann die so vorprogrammierten (optimierten) Steuersignale wieder ablaufen lassen und simultan die Temperatur als auch die QMS-Messungen (Abschnitt 2.4.2) aufzeichnen. Es werden Programme für Rampen von etwa 0.5, 1 und 4 K/s erstellt. Der Vorteil dieser Methode sind geringe und stetige Veränderungen des Filamentstromes, was erstens die Druckschwankungen verhindert und nur zu einem leichten Anstieg des Hintergrunddrucks führt. Zweitens wird die Lebensdauer des Filaments verlängert. Nachteilig ist, dass die Rampen weniger linear sind und sich mit der Zeit auch leicht verändern. Dies liegt vermutlich an einer langsamen Degeneration des Filaments. Die generelle Reproduzierbarkeit der Temperaturrampen lässt sich aber z.B. in Abb. 4.18 erkennen.

2.4.2 Desorptionsexperiment

Wird die Temperatur einer gasbeladenen Probe, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, in kontrollierter Weise unter UHV-Bedingungen erhöht, können die desorbierenden Gasspezies massenspektrographisch aufgezeichnet werden und so Desorptionsspektren erhalten werden. Zwei wichtige Voraussetzungen sind dabei zu erfüllen:

1. Die erreichbare Auflösung der Spektren, also die Breite von Desorptionsspitzen, hängt von der Pumpleistung des Vakuumsystems ab. Kann die desorbierte Gasmenge nicht schnell abgepumpt werden, kommt es zu einer Verbreiterung der Spitzen zu höheren Temperaturen, was die beobachteten Desorptionstemperaturen verändern kann. Zweitens werden energetisch getrennte Zustände nicht mehr als solche erkannt, sondern u.U. als ein Zustand mit einem anderen Freisetzungsmechanismus interpretiert. Drittens kann es bei lokal sehr hohen Partialdrücken zu Re-Adsorption kommen. Viertens kann ein hoher Untergrunddruck während eines Experiments Spitzen überlagern. Um diese Effekte zu vermeiden muss die Pumpleistung, im Fall der hier durchgeführten Experimente speziell für Wasserstoff, möglichst groß sein.
2. Die nach einer Implantation desorbierende Gasmenge ist sehr gering (wenige 10^{15} Teilchen). Eine hohe Pumpleistung verringert den Anstieg des entsprechenden Partialdrucks, der nicht unwesentlich zum Gesamtsignal beiträgt. Langsame Temperaturraten bedeuten also zwar eine verbesserte Auflösung der Spektren, aber auch eine um so geringere Desorptionsrate. Wegen dieser Gründe muss die Detektionsmethode sehr empfindlich sein.

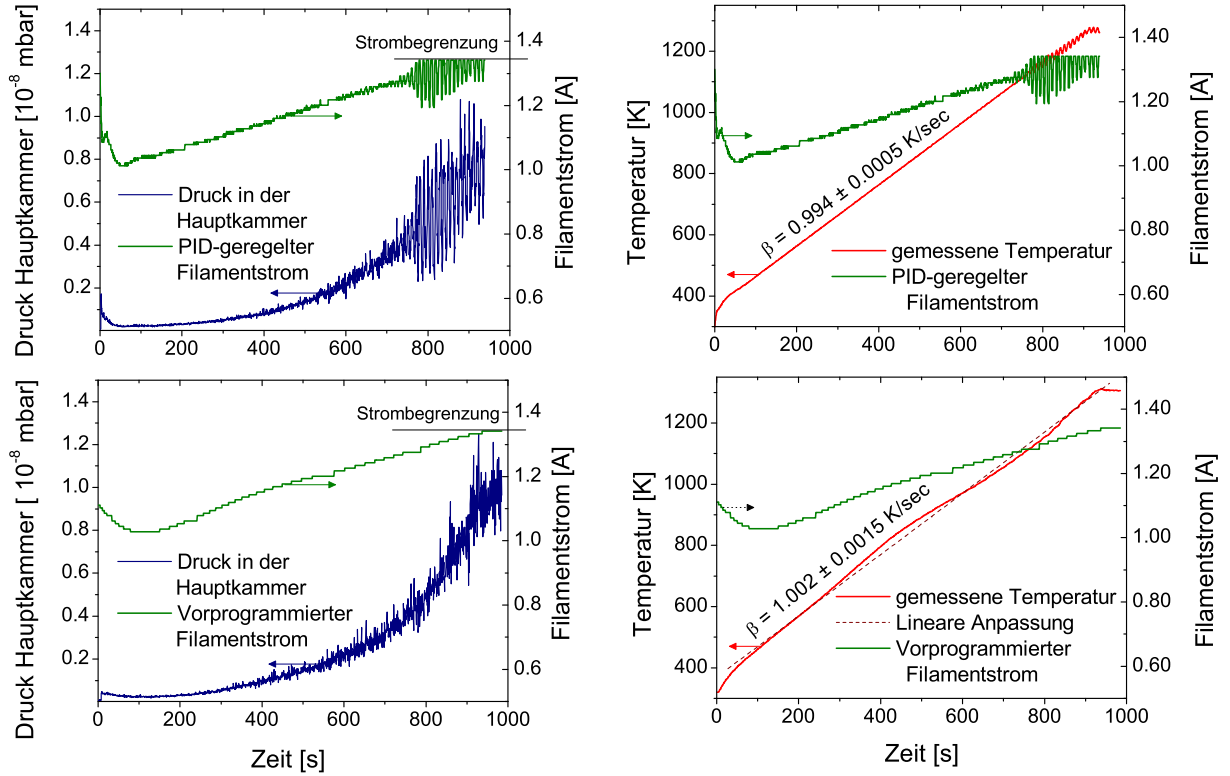


Abbildung 2.9: Charakteristische Temperaturverläufe der Probe (rechts) und Druckverläufe der Hauptkammer (links) während eines TPD-Experiments mit Elektronenstoßheizung. Die obere Reihe zeigt die Verläufe des PID-geregelten Filamentstromes. Ab 1000 K kommt es zu starken Oszillationen der Heizleistung. Die untere Reihe zeigt eine beispielhafte vorprogrammierte Temperaturrampe ohne Oszillationen, aber dafür mit geringerer Linearität.

Innerhalb der Apparatur ARTOSS kann die Probe samt Heizung vor ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) bewegt werden. Das QMS ist ein modifiziertes Balzers QMG 422 mit Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron). Die offene Gitterionenquelle des QMS wird von einem goldbeschichteten und differentiell gepumpten Trichter umgeben. Die Probe kann vor der Öffnung des Trichters positioniert werden, sodass sich eine direkte Sichtlinie zwischen Probenoberfläche und Ionenquelle (wenige Zentimeter Abstand) ergibt. Das QMS ist dadurch sehr empfindlich auf den desorbierenden Gasstrom. Im Druckbereich der Molekularströmung (UHV) kann das kleine Volumen, welches von dem Trichter und der Probe umschlossen wird, als abgeschlossen betrachtet werden. Durch die Anordnung der differentiellen Pumpen hinter dem QMS ist lokal eine sehr hohe Pumpleistung innerhalb der Apparatur möglich. Vor jedem Experiment wird eine frische Titanoberfläche in der Sublimationspumpe aufgedampft, um die Pumpleistung der gesamten Hauptkammer für Wasserstoff noch weiter zu erhöhen. Damit sind die beiden apparativen Voraussetzungen, hohe Pumpleistung und empfindliche Detektion, erfüllt.

Ein TPD-Spektrum wird aufgezeichnet, indem die Temperatur der Probe erhöht wird und die Raten der desorbierenden Gasspezies Masse/Ladungs-separiert (m/q) mit dem QMS im MID-Modus (multiple ion detection) aufgezeichnet werden. Es werden 6 m/q -Kanäle gleichzeitig mit einer Abtastfrequenz von 0.5 Hz verfolgt. Pro Kanal stehen dadurch etwa 80 ms zur Signalstabilisierung und Messwertmittelung zur Verfügung, was einen Kompromiss zwischen den verwendeten Heizraten und einem guten Signal/Rauschverhältnis bildet. Einige der verwendeten m/q -Werte

und mögliche Molekülonen sind in Tabelle 2.3 dargestellt. Je nach Experiment wird für ein Spektrum eine Auswahl von 6 m/q -Werten getroffen. Um $m/q=1$ aufzeichnen zu können, ist die m/q -Skalierung des QMS verschoben, weshalb die verwendeten (geeichten) Werte in Klammern angegeben sind.

m/q	1(1.50)	2(2.40)	3(3.40)	4(4.35)	18(18.20)	19(19.10)	20(20.10)	40(40)	44(44)
Ion	H^+	H_2^+	HD^+	D_2^+	H_2O^+	HDO^+	Ar^{2+}	Ar^+	CO_2^+
		D^+		He^+			D_2O^+		

Tabelle 2.3: Masse/Ladungs-Verhältnisse (m/q) einiger für die TPD-Messungen detektierter Molekülonen. Die geeichten Skalenwerte sind in Klammern angegeben.

Der Detektor eines QMS liefert einen Strom, der proportional zur Anzahl der ionisierten Moleküle ist. Die Ionenquelle des QMS erfasst einen (unbekannten) kleinen Raumwinkel des desorbierenden Gasstromes mit einem (unbekannten) Ionisationsquerschnitt. Zur Quantifizierung der Messungen kann aber die Kalibrierung des QMS-Ausgangssignals auf eine Desorptionsrate *in situ* über NRA (siehe Abschnitt 2.3.2) erfolgen. Dazu wird zunächst das Profil der Flächendichte von durch Implantation rückgehaltenem Deuterium in einem Berylliumsubstrat mit NRA (Reaktion $D(^3He, ^4He)p$), sowie das Messstrahlprofil (800 keV $^3He^+$) bestimmt, und daraus die rückgehaltene Gesamtmenge abgeschätzt. Da das Integral $\int R(t)dt$ eines anschließenden TPD-Experiments aller Deuteriumspezies dieser Deuteriummenge entspricht, kann unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs ein Proportionalitätsfaktor bestimmt werden, der das Ausgangssignal des QMS in eine Desorptionsrate überführt. Damit sind Rückhaltungsmessungen durch quantifizierte TPD-Experimente für Deuterium, jedoch nicht für andere Moleküle, möglich.

Aus quantifizierten TPD-Messungen kann unter der Annahme, dass die Rückhaltung lokal am Ort der Implantation erfolgt (Abschnitt 4.2) umgekehrt ein laterales Rückhaltungsprofil abgeschätzt werden. Dazu wird das gemessene Strahlprofil der Implantation mit einer symmetrischen 2D-Glockenkurve angenähert und die Halbwertsbreite der Funktion bestimmt. Wegen der oben genannten Annahme entspricht die Halbwertsbreite des Ionenstrahls der Halbwertsbreite des Rückhaltungsprofils. Die gemessene desorbierte Menge entspricht dem Volumenintegral der Glockenkurve (der rückgehaltenen Flächendichte). Aus den beiden Größen lässt sich die Höhe der Glockenkurve im Zentrum, also die maximale rückgehaltene Flächendichte, bestimmen. Die in Abschnitt 4.2 diskutierte Rückhaltung wird durch diese Flächendichte bestimmt.

2.4.3 Das Programm TMAP7

1988 wurde von Merril et al. [80] der Code TMAP (tritium migration analysis program) für die Tritium-Sicherheitsanalyse entwickelt. Der Code kann einige Wechselwirkungen von Gasen mit Festkörpern und deren Oberflächen, wie sie in einem TPD-Experiment ablaufen, modellieren. Die Weiterentwicklung, TMAP4, wurde bereits einige Male zur Modellierung von Permeations- und Desorptionsexperimenten verwendet, z.B. in [107, 70, 35, 22]. Die aktuelle Version, TMAP7 [9], wird im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um die thermisch aktivierte Desorption von in Beryllium implantiertem Deuterium bei niedrigen Fluenzen zu modellieren (Abschnitt 4.3). Es sollen an dieser Stelle nur einige grundlegende Möglichkeiten und Prinzipien des Codes skizziert werden. Zur Modellierung der Wechselwirkung von Gasen mit Festkörpern und Gasvolumen benutzt TMAP7 drei verschiedene Objektgruppen:

1. Mobile Spezies (z.B. Wasserstoff, aber auch andere Gase).

2. Einen eindimensionalen Festkörper (z.B. Beryllium) und dessen Oberflächen (z.B. Beryllium oder Berylliumoxid).
3. Gasvolumina (z.B. eine Vakuumapparatur).

Die Wechselwirkungen der drei Gruppen untereinander basieren auf verschiedenen Berechnungsmethoden. Die Partialdrücke gasförmiger Stoffe in verschiedenen (verbundenen) Gasvolumina können dynamisch über Gasflüsse berechnet werden (Flussgleichgewichte). So kann z.B. ein Vakuumssystem modelliert werden. Über Oberflächenreaktionen können diese Partialdrücke (z.B. molekulares D_2) an Konzentrationen mobiler Spezies (z.B. gelöstes atomares D) im Festkörpervolumen gekoppelt werden. Die Interaktion einer mobilen Spezies A mit dem Festkörper wird über eine erweiterte Form der Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz) modelliert:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC_A}{dx} \right) + S_A - \sum \frac{dC_A^{trap}}{dt} \quad (2.10)$$

Gleichung 2.10 stellt nur eine Auswahl der in TMAP7 verwendeten Terme dar. Die Differentialgleichung beschreibt die zeitliche Entwicklung der Konzentration $C_A(x, t)$ in einer Tiefe x mit einer Diffusivität D . Über den Term S_A (source term) kann eine lokale Konzentrationszunahme (z.B. durch Implantation) modelliert werden. Der Summenterm beschreibt den Konzentrationsverlust aus den mobilen Zuständen von A durch Festsetzung in frei definierbaren Fehlstellen C_A^{trap} . Es wird angenommen, dass aus diesen Fehlstellen erst eine erneute Freisetzung (mit einer definierbaren Ratengleichung) in einen mobilen Zustand (C_A) erfolgen muss, bevor die Spezies nach Gleichung 2.10 wieder diffundieren kann. Die Gleichung wird numerisch innerhalb eines Festkörperabschnitts mit homogenen Eigenschaften gelöst. Die Randbedingungen bilden Flussgleichgewichte, entweder zu einem weiteren Festkörperabschnitt (mit anderen Eigenschaften) unter Berücksichtigung der Löslichkeiten, oder zu einer Oberfläche. Die Modellierung der Oberflächenvorgänge kann dabei vernachlässigt werden, sodass Partialdrücke des mit der Oberfläche verbundenen Gasvolumens direkt mit Konzentrationen der zugeordneten mobilen Spezies korreliert werden. Es können aber auch Oberflächenreaktionen wie Rekombination mit definierten Ratengleichungen dazwischengeschaltet werden. Dies ist in Abschnitt 4.3.2 in dem dort beschriebenen Modell realisiert. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der betrachteten Vorgänge wird der Wärmetransport innerhalb des Festkörpers simultan modelliert. An verschiedenen Stellen des Modells lassen sich beliebige Gleichungen integrieren, z.B. kann die Diffusivität innerhalb eines Festkörperabschnitts definiert werden als:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_D}{kT} \right) \quad (2.11)$$

oder dessen Löslichkeit als:

$$S = S_0 \exp \left(- \frac{E_S}{kT} \right) \quad (2.12)$$

mit $S_0, D_0 = \text{const.}$, $k = 8.617343 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{eV}}{\text{K}} \right]$ (Boltzmannkonstante), E_S : Löslichkeitsenergie [eV] (Erläuterung siehe Abschnitt 4.4) und E_D : Diffusionsbarriere [eV].

Diese Flexibilität ermöglicht die Modellierung eines TPD-Experiments (Abb. 4.12) und, aus der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten, die Gewinnung charakteristischer Kenngrößen. Ein Nachteil ist jedoch, dass nur ein vollständiges System aus dem Vakuumvolumen, den beteiligten Gasspezies mit den entsprechenden Reaktionen und der gesamten Probe, berechnet werden kann. Der Grund dafür sind vor allem die Flussgleichgewichte der Randbedingungen. Das Modell benötigt daher auch viele, teils wenig gesicherte, Eingangsparameter (Tab. 4.1), die eine schlüssige Anpassung erschweren.

3 Erosion ultradünner Kohlenstoffschichten

Momentan wird Kohlenstoff wegen seiner besonderen Eigenschaften als plasmabelastetes Material für die erste Wand (PFC) in vielen Fusionsexperimenten eingesetzt (JET, Tore Supra, DIII-D, Textor, ...). Zu den vorstehendsten Vorteilen zählt die extrem hohe Temperaturbeständigkeit. Der Tripelpunkt von Kohlenstoff liegt bei 10 MPa, weshalb Kohlenstoff unterhalb dieses Drucks nicht schmilzt, sondern bei Erreichen von 4000 K direkt sublimiert [52]. Dies sichert, praktisch unabhängig von thermischen Belastungen, eine Formstabilität der plasmabelasteten Bauteile. Ein weiteres Vorteil, der besonders relevant für den Einsatz in Fusionsexperimenten ist, ist die niedrige Kernladungszahl Z , was eine hohe Verunreinigungstoleranz von Plasmen gegenüber Kohlenstoff bedeutet. Verunreinigungen durch Hoch- Z -Materialien, wie Wolfram, führen zu einer starken Strahlungskühlung des Plasmas ($\propto Z^6$). Die Konzentrationstoleranz für Wolfram liegt daher bei nur 0.001%. Für Kohlenstoff oder Beryllium beträgt die Toleranz um 1% [36]. Wird Kohlenstoff zu Kohlefaserkompositen (carbon fiber composites, CFC) verarbeitet, gewinnt das Material eine höhere mechanische Festigkeit und eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit entlang der Fasern. Ein großer Nachteil von Kohlenstoff liegt jedoch in den vielfältigen möglichen chemischen Reaktionen mit Wasserstoff. Produkte der Reaktionen sind Kohlenwasserstoffe. Da in der Fusion hauptsächlich mit wasserstoffreichen Plasmen gearbeitet wird, bedeutet diese Reaktivität ein schwer zu interpretierendes und vorauszusehendes Verhalten der Kohlenstoff-Wandmaterialien.

In einem Plasma-Wand-System eines Fusionsexperiments mit Kohlenstoff lassen sich zwei prinzipielle Bereiche unterscheiden:

1. Erosionsdominierte Bereiche

In der äußeren Divertorregion oder auf Limiteroberflächen ist der Fluss von energetischen Teilchen aus dem Plasma so hoch, dass Kohlenstoff dort effektiv erodiert werden kann. Vor allem thermische, d.h. "langsame", Wasserstoffatome führen zu chemischer Erosion durch Bildung von flüchtigen Spezies wie Methan, was zu einem sehr raschen Abtrag von Material führen kann [61]. Zusätzlich findet, wie bei anderen Materialien auch, eine physikalische Zerstäubung durch energetische Teilchen statt (siehe Abschnitt 2.3.3), die wegen der niedrigen Masse von Kohlenstoff entsprechend höher ist als z.B. von Wolfram.

2. Depositionsdominierte Bereiche

In Spalten, der inneren Divertorregion und Regionen mit nur geringer Plasmabelastung kann es zur Deponierung von Kohlenstoff kommen, was zum Aufwachsen von dicken, wasserstoffhaltigen Schichten führt [79]. Besonders kritisch ist in diesem Zusammenhang eine Co-Deponierung mit Tritium, was ein erhöhtes Sicherheitsrisiko darstellt. Die Quelle für den deponierten Kohlenstoff sind v.a. die erosionsdominierten Bereiche innerhalb des Experiments, was zu einem Netto-Materialtransport führt. Je nach der Energie der Kohlenstoffteilchen erfolgt die Re-Deponierung von Kohlenstoff als Oberflächenschicht (thermische Teilchen mit meV kinetischer Energie) oder durch Implantation ($>eV$) von Kohlenstoff unter die Oberfläche von PFCs. Ein zweiter besonderer Aspekt der depositionsdominierten Bereiche ist die Bildung von Mischmaterialien, vor allem, wenn unterschiedliche Elemente als PFCs verwendet werden. Die erste Phase des Fusionsexperiments ITER z.B. soll mit Wandmaterial aus Kohlenstoff und den Metallen Wolfram und Beryllium durchgeführt werden (Abb. 1.1). Der gesamte Teilchenfluss auf ein Wandelement setzt

sich aus verschiedenen Spezies mit unterschiedlichen Energien zusammen. Prinzipiell können alle als Wandmaterial verwendeten Elemente plus die Komponenten des Plasmas, also Wasserstoff (-isotope) und die Bestandteile des Restgases wie Sauerstoff, Wasser und Stickstoff, in diesem Teilchenfluss vertreten sein. Mischmaterialien können in diesem Kontext Bauteile mit Oberflächenschichten sein, die Kohlenstoff, Metalle, Wasserstoff, Sauerstoff etc. enthalten, die sich auf den ursprünglichen Wandmaterialien bilden. Die fusionsrelevanten Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Wärmeleitfähigkeit, Wasserstoffrückhaltung, mechanische Stabilität usw. solch komplexer Materialien sind nur sehr schwer vorherzusagen bzw. zu kontrollieren.

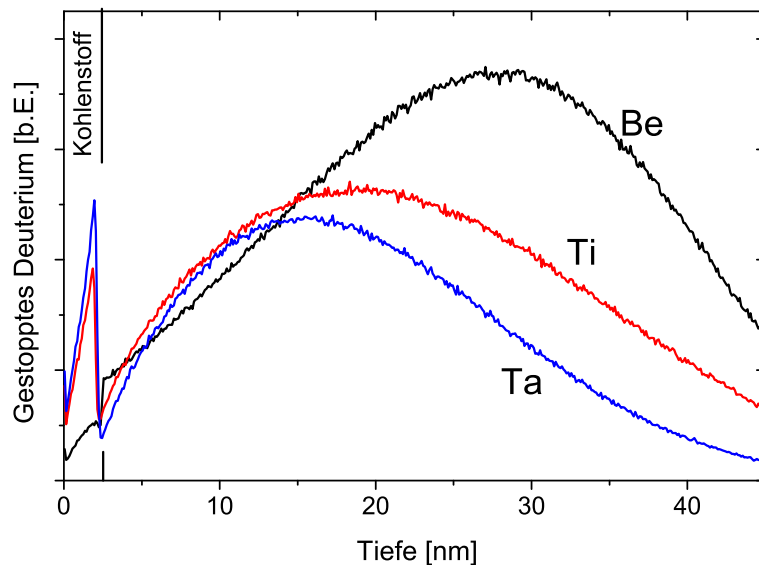


Abbildung 3.1: Statische SDTrim.SP-Rechnungen der Tiefenprofile von gestopptem Deuterium für den Beschuss von Kohlenstoffschichten auf Be, Ti und Ta mit 1 keV D-Ionen (0° Winkel, 0-Fluenz-Näherung). Je nach Substrat sind die Kollisionenkaskaden verschoben. Damit kann das Substratmaterial die Erosionsprozesse der dünnen Kohlenstoffschicht entscheidend beeinflussen.

Einem tieferen Verständnis der komplexen Plasma-Wand-Wechselwirkung kann man sich prinzipiell aus zwei Richtungen annähern. In einem "top-down"-Ansatz werden plasmabelastete Materialien aus Fusionsexperimenten analysiert und so das Verhalten des Gesamtsystems studiert. In dem in dieser Arbeit angewendeten "bottom-up"-Ansatz sollen einzelne Teilaspekte des Gesamtsystems unter möglichst gut definierten Bedingungen nachgebildet werden, um ein besseres Verständnis der Einzelvorgänge zu gewinnen. Ein solcher Einzelvorgang ist die Wechselwirkung von dünnen Kohlenstoffschichten mit Metallsubstraten durch den Beschuss mit energetischem Deuterium, also ein ternäres System der Form "Metall-C-D". Anhand dieses Modellsystems lassen sich einige erste Schritte der Bildung von Mischmaterialien studieren. Binäre Systeme der Form "Metall-C" wurden bereits auf ihr temperaturbedingtes Verhalten im Detail untersucht [46, 72, 104]. Dabei spielt die Bildung von carbidischen Grenzflächen und deren Wachstumsmodi eine entscheidende Rolle. Ähnliche Umsetzungen lassen sich auch durch den Beschuss mit energetischen Ionen erzeugen [74]. Neben dieser ioneninduzierten Carbiddbildung und Grenzflächenveränderung zwischen Metallsubstrat und Kohlenstoffoberflächenschicht kommt es zur Abnahme der Kohlenstoffmenge durch Erosionsprozesse. In diesem Kapitel sollen vor allem diese

3.1 Charakterisierung von dünnen Kohlenstoffschichten

Substrat	Beryllium	Titan	Tantal	Wolfram
Masse (Ordnungszahl)	leicht (4)	mittel (22)	schwer (73)	schwer (74)
Gitter Metallatome	hcp	hcp	bcc	bcc
Atomgewicht Metall [g/mol]	9.012	47.88	180.9	183.8
Dichte Metall [g/cm ³]	1.85	4.50	16.6	19.2
Art des Carbids	ionisch	metallisch	metallisch	metallisch
Molekulargewicht Carbid [g/mol]	33.03	59.89	192.9	195.8
Dichte Carbid [g/cm ³]	1.90	4.92	13.90	15.63
Stöchiometrien	Be ₂ C	TiC, (TiC _{<1})	TaC	W ₂ C, (WC)
Teilgitter Metall im Carbid	cub. prim.	fcc	hcp/fcc*	bcc
Hydrid	(Ja, ⇒Abs. 4.3.6)	Ja	Ja	Nein
ΔH_f^0 Carbid [14, 19]	-1.87 eV	-1.36 eV	-1.67 eV	-0.37 eV
C 1s Bindungsenergie Carbid	282.5 eV [47]	281.7 eV [81]	282.8 eV	283.4 eV [72]

Tabelle 3.1: Einige ausgewählte physikalische und thermodynamische Eigenschaften der verwendeten Substrate und deren Carbide. (*: Das Teilgitter von Ta in TaC ist hcp mit fcc-Stapelfehlern.)

beiden Aspekte der ternären Systeme untersucht werden. Die Substrattemperatur (300 K) und Ionenenergie (1 keV) werden konstant gehalten, um exklusiv ioneninduzierte Effekte studieren zu können. Bei dieser Ionenenergie liegt das Maximum der Kollisionskaskaden mit mehreren zehn Nanometern unterhalb der Dicke der hier untersuchten Kohlenstoffschichten, sodass ein Einfluss des Substrats auf die Prozesse zu erwarten ist. Die mit SDTrim.SP (statisch) berechneten Deuterium-Tiefenprofile in Abb. 3.1 verdeutlichen, dass die Implantation der Projektilen zwar hauptsächlich im Substrat stattfindet, das Substratmaterial aber die Erosionsprozesse der Kohlenstoffschicht entscheidend beeinflusst. Eine detaillierte Betrachtung der kinematischen Prozesse der Implantation erfolgt in Abschnitt 3.4. Die Experimente werden mit unterschiedlichen metallischen Substraten durchgeführt, die ein breites Spektrum von Eigenschaften aufweisen. Tabelle 3.1 fasst einige ausgewählte Eigenschaften der Substrate und deren Carbide zusammen.

3.1 Charakterisierung von dünnen Kohlenstoffschichten

Die verwendeten spiegelnd polierten polykristallinen (PC) und einkristallinen (SC) Substrate Beryllium (SC), Titan (PC), Gold (PC), Tantal (PC) und Wolfram (PC) werden nach dem Einschleusen in die UHV-Apparatur ARTOSS (siehe Kapitel 2) durch Zerstäubung mit 3 keV Ar⁺-Ionen unter 45° Beschusswinkel gereinigt, um Oberflächenoxide und adsorbierte Gase zu entfernen. Die Reinigungsprozedur für Beryllium ist in Abschnitt 4.1.1 im Detail erläutert. Im Gegensatz dazu erfordert die Reinigung der anderen Metallsubstrate deutlich geringere Ar-Fluenzen. Weil dabei auch nur geringe Flächendichten Argon in die Substrate implantiert und rückgehalten werden, wird auf ein Austreiben des Argons durch thermische Desorption verzichtet. Die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Bereiche wird mit XPS kontrolliert und unter 1% Fremdelemente gehalten (nur Sauerstoff in Form von Metalloxid). Auf diese gereinigten Oberflächen wird Kohlenstoff aufgedampft (Details siehe Abschnitt 2.1). Die Substrate sind während des Aufdampfens auf Raumtemperatur. Für jede Präparation wird eine frische präparierte Substratoberfläche verwendet. Untersuchungen zum Wachstum so präparierter Kohlenstoffschichten finden sich auch in [46, 72, 104]. Die Dicke der Kohlenstoffschichten liegt typischerweise bei einigen Nanometern (siehe Abschnitt 2.2.3). Damit können mit XPS auch detaillierte Untersuchungen der

Grenzflächen zwischen Metall und Kohlenstoff durchgeführt werden. XPS-Messungen in [73] zeigen, dass sich das C 1s- Signal des aufgedampften (elementaren) Kohlenstoffs aus zwei Komponenten zusammensetzt. Diese werden als eine ungeordnete und eine graphitische Komponente beschrieben, die im weitesten Sinne die Struktur des elementaren Kohlenstoffs widerspiegeln. Die C 1s-Bindungsenergien sind 285.1 eV für die ungeordnete und 284.2 eV für die graphitische Komponente. Abb. 3.2 zeigt eine Anpassung der gesamten C 1s-Bindungsenergieregion einer Kohlenstoffschicht auf Tantal mit dem Programm Multipak [85]. Die Signalstruktur lässt sich mit drei Gauß-Lorentz-Funktionen (u: ungeordnet), (g: graphitisch) und (c: carbidisch) und einem Shirley-Untergrund [94] anpassen. Der Gauß-Anteil der Funktionen liegt bei 80%. Die Separation der Bindungsenergien von ungeordnetem und graphitischem elementarem Kohlenstoff wird bei 0.9 bis 1 eV festgehalten. Die Anpassungen der Zustände in den verschiedenen Experimenten sind gut reproduzierbar (Halbwertsbreiten, Bindungsenergie, Gauß-Anteile). Für unterschiedlich dicke Schichten ist die Höhe der Funktionen der freie Parameter. Der carbidische Kohlenstoff stammt aus der Grenzschicht zwischen Metall und elementarem Kohlenstoff.

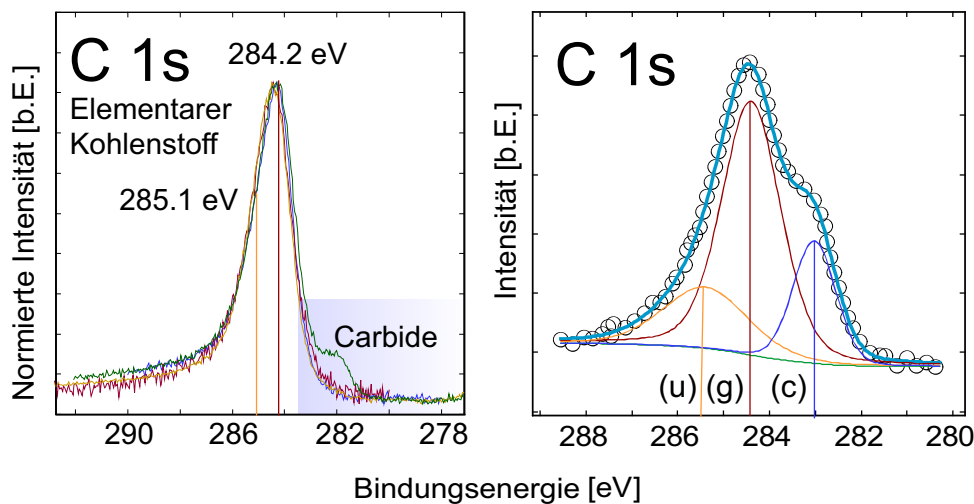


Abbildung 3.2: Anpassung der C 1s Bindungsenergieregion einer aufgedampften Kohlenstoffschicht auf Tantal (rechts). Drei unterschiedliche Zustände sind nötig, um die Struktur anzupassen. Die Bindungsenergieverschiebungen geben Auskunft über die Art des chemischen Zustand. Sie können (u) einem ungeordneten, (g) einer graphitischen Form des elementaren Kohlenstoffs der Oberflächenschicht und (c) carbidischem Kohlenstoff an der Grenzfläche zum Metallsubstrat zugewiesen werden. Im linken Spektrum sind die normierten C 1s-Signale von Kohlenstoffschichten unterschiedlicher Dicke (2 bis 8 nm) auf Be, Ti (gestrichelt), Au und W übereinandergezeichnet. Die Signalformen der elementaren Kohlenstoffkomponenten (284.2 und 285.1 eV) sind unabhängig von diesen Variationen.

Ein Vergleich der Signalformen der C 1s Bindungsenergieregion von Kohlenstoffschichten unterschiedlicher Dicken auf unterschiedlichen Substraten (Abb. 3.2 links) zeigt keine Variationen im Bereich des elementaren Kohlenstoffs. Geht man davon aus, dass das Verhältnis von ungeordnetem zu graphitischem Kohlenstoff die Signalform vollständig bestimmt und weiterhin ein charakteristisches Merkmal der Struktur ist [32], bedeutet dies, dass die Struktur der Kohlenstoffschicht nach dem Aufdampfen weitestgehend unabhängig vom Substrat ist. Unterschiedliche Wachstumsmodi des Kohlenstoffs, je nach Substrat, spielen also keine Rolle für die hier untersuchten Schichtdicken von 2 bis 8 nm. Der grau unterlegte Bereich in Abb. 3.2 zeigt die Bindungsenergien der Carbide der Grenzfläche zwischen elementarem Kohlenstoff und metal-

lichem Substrat. Je nach Dicke der Kohlenstoffschicht erscheint bei Bindungsenergien unter 284.2 eV ein Signal bereits nach dem Aufdampfen des Kohlenstoffs. Die chemische Verschiebung der C 1s-Bindungsenergie dieser Kohlenstoffatome ist charakteristisch für das gebildete Carbid. Messreihen zum initialen Wachstum der Schichten zeigen, dass sich zuerst etwa eine ML Carbid ausbildet, auf die im Folgenden elementarer Kohlenstoff deponiert wird [73].

Eine Variation der Anregungsenergie $h\nu$ wie in Abb. 3.3 (*ex situ* Synchrotron-Messung) zeigt eine Zunahme der Carbidintensität mit erhöhter Photonenenergie, weil mit steigender kinetischer Energie der Photoelektronen die freie Weglänge größer wird und sich daher auch die Informationstiefe erhöht. Die niedrigste Photonenenergie $h\nu = 350$ eV entspricht einer kinetischen Energie E_{Kin} der Photoelektronen von 66 eV was dem (kinetischen) Minimum der mittleren freien Weglänge entspricht. Bei $h\nu = 900$ eV ist $E_{Kin} = 616$ eV und die mittlere freie Weglänge nach der universellen Kurve mehr als verdoppelt. Die Spektrenserie in Abb. 3.3 stellt daher eine Art von Tiefenprofil dar, weil mit steigender Photonenenergie mehr Grenzflächeninformation zwischen Kohlenstoff und Metall zum Spektrum beiträgt.

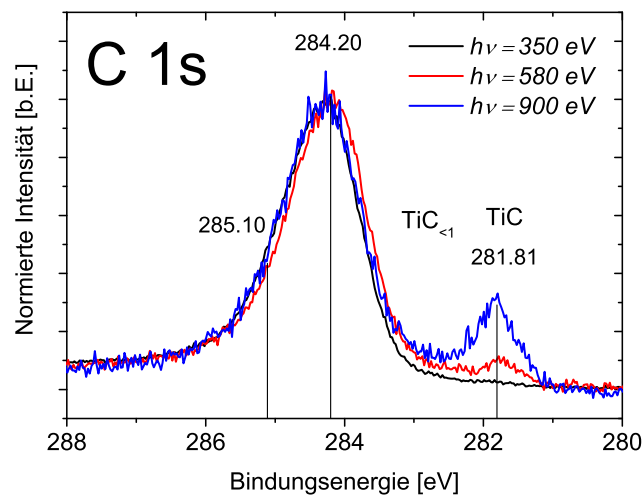


Abbildung 3.3: XPS-Spektren mit Variation der Photonenenergie $h\nu$ (*ex situ* Synchrotron-Messung) einer Kohlenstoffschicht auf Titan. Eingezeichnet sind die Bindungsenergien der elementaren Kohlenstoffkomponenten (*ungeordnet und graphitisch*), sowie die Carbide TiC und $TiC_{<1}$ an der Grenzfläche Kohlenstoff/Metall. Die Probe ist *in situ* mit keV Deuteriumionen bis zu einer Halbierung der XPS-Kohlenstoffintensität beschossen (Erläuterung hierzu siehe Abschnitt 3.4).

3.2 Beschuss mit Deuteriumionen

Wird eine wenige Nanometer dicke Kohlenstoffschicht auf einem metallischen Substrat mit energetischen Deuteriumionen (keV) beschossen, kann die Wechselwirkung in folgende prinzipielle Teilprozesse aufgeteilt werden:

- **Implantation von Deuterium:** Wie in Abb. 2.8 anhand der Trajektorien zu sehen ist, durchqueren bei dünnen Schichten und hohen Teilchenenergien die meisten Projektile beim Eintritt in die Probe die Schicht, werden im Substratvolumen abgebremst, gestoppt und

dort unter Umständen zurückgehalten. In Kapitel 4 soll dieser Aspekt der Wechselwirkung im Detail für Beryllium untersucht werden. Das Kohlenstoffmaterial der Oberflächenschicht wird aber durch Stöße mit den energetischen Projektilen oder gestreuten Teilchen geschädigt. In [72] wird gezeigt, dass ein Beschuss mit 1 keV Argon-Ionen zu einer Zunahme der ungeordneten C 1s-Komponente in den XPS-Spektren sowohl von deponierten Kohlenstoffschichten, als auch von hochgeordnetem pyrolytischen Graphit (HOPG) führt. Deuteriumbeschuss verursacht im Substrat also Defekte und Implantation von Deuterium, in der Kohlenstoffschicht aber überwiegend Defekte in den graphitischen Strukturen. Geringe Mengen Deuterium werden auch in der Kohlenstoffschicht gestoppt.

- **Physikalische Zerstäubung:** Die Kollisionskaskade führt zur Zerstäubung von Teilchen der Oberfläche, wenn ein Oberflächenatom durch einen Stoß eine Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche in Richtung Vakuum erhält, die groß genug ist, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden. Die Zerstäubungsausbeute für ein Element ist abhängig von der Oberflächenkonzentration des Elements. Sind die Oberflächenkonzentration und Morphologie konstant, z.B. bei einer geschlossenen Bedeckung mit Kohlenstoff oder bei Volumenmaterial, ist die physikalische Zerstäubung ebenfalls konstant. Details dieses Vorgangs sind in Abschnitt 3.4 erläutert.
- **Durchmischung:** Die Kollisionskaskade eines Ions transportiert effektiv sowohl Kohlenstoffatome aus der Schicht ins Substrat, als auch Substratome in die Kohlenstoffschicht. Dies führt zur Veränderung der Tiefenverteilung der Elemente. Vor allem wird die Oberflächenzusammensetzung der Probe verändert, was wiederum die Zerstäubungsausbeuten der Elemente verändert. Kohlenstoffatome, die durch diesen Prozess in das Metallsubstrat transportiert werden, zeigen die für Carbide typische chemische Verschiebung der C 1s-Bindungsenergie und können als carbidisch aufgefasst werden. Substratome in der Kohlenstoffschicht befinden sich ebenfalls in einer carbidischen Umgebung und zeigen deshalb z.B. in der Be 1s-Bindungsenergie eine typisch carbidische Verschiebung.
- **Chemische Zerstäubung:** Zusätzlich zur physikalischen Zerstäubung kann es zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff zur Bildung von flüchtigen Molekülen, Radikalen und/oder Moleküllionen kommen, die einen weiteren Verlustkanal für elementaren Kohlenstoff darstellen. Weil an den Reaktionen Diffusionsprozesse oder thermische Spaltungen beteiligt sind, weist die chemische Zerstäubung eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Detaillierte Modelle und Untersuchungen hierzu finden sich z.B. in [53, 88, 84, 17]. Der Abtrag von Kohlenstoff durch langsame (thermische) Wasserstoffatome ist ein besonders effizienter Mechanismus, der als chemische Erosion bezeichnet wird. Diese Reaktionsfolgen können durch den "Küppers-Kreislauf" beschrieben werden [106, 61].

In den nachfolgenden Abschnitten sollen die Beiträge der einzelnen Teilprozesse zum Erosionsvorgang von ultradünnen Kohlenstoffschichten identifiziert und diskutiert werden. Abb. 3.4 zeigt eine Reihe von XPS-Spektrenserien der C 1s-Bindungsenergieregion von Kohlenstoffschichten unterschiedlicher Dicke auf Beryllium, Titan, Tantal und Wolfram. Die Schichten sind mit einem massensepariertem, monoenergetischen und gerasterten 3 keV D_3^+ -Ionenstrahl beschossen. Die experimentelle Durchführung ist in Abschnitt 2.3.1 im Detail beschrieben. Die Deuteriumfluenz in den Spektrenserien nimmt von oben nach unten zu. Das oberste Spektrum entspricht der unbeschossenen Kohlenstoffschicht. Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, zeigen die XPS-Spektren die verschiedenen chemischen Zustände von Kohlenstoff anhand der chemischen

Verschiebung. Mit steigender Deuteriumfluenz nimmt die Intensität der elementaren Kohlenstoffatome (ungeordnet und graphitisch) ab, während Carbid gebildet wird. Eine Anpassung der Spektren zeigt keine signifikante Veränderung des Verhältnisses zwischen ungeordnetem und graphitischem Anteil. Im Rahmen der Messgenauigkeit werden beide strukturellen Kohlenstoffarten also mit der gleichen Rate umgesetzt.

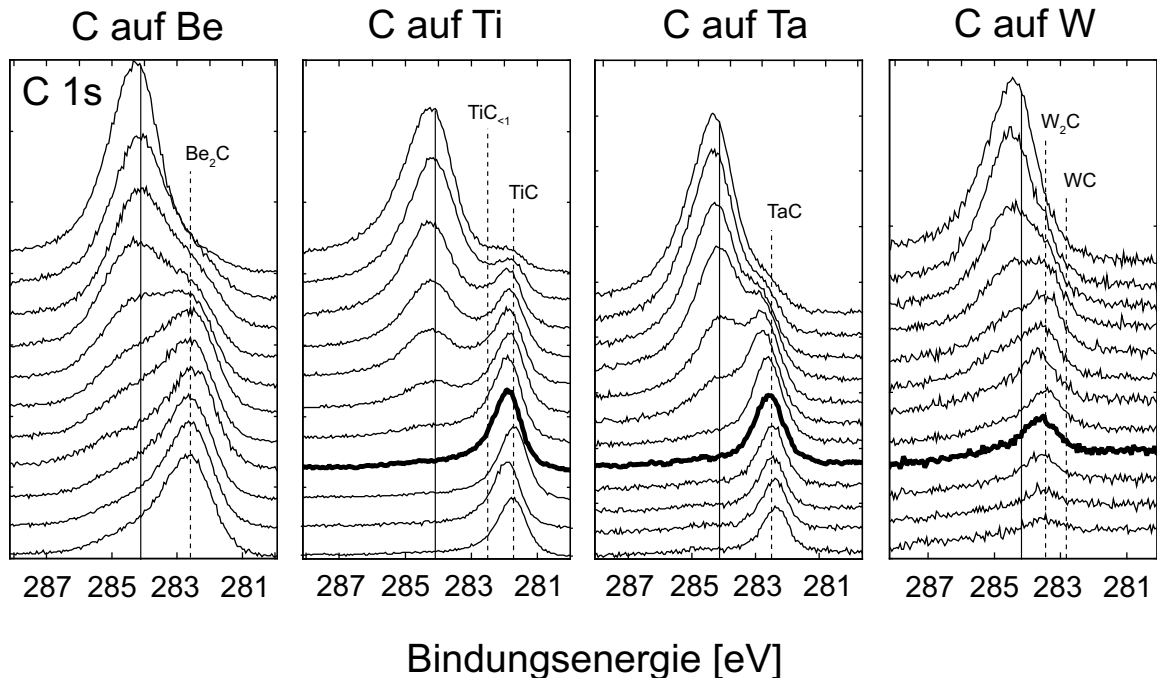


Abbildung 3.4: XPS Spektrenserien mit steigender Deuteriumfluenz (von oben nach unten) von Kohlenstoffschichten auf verschiedenen Substraten (Be, Ti, Ta und W von links nach rechts). Gezeigt ist jeweils die C 1s-Bindungsenergieregion. Die vertikalen Linien markieren die Bindungsenergien von graphitischem (durchgezogen) und carbidischem (gepunktet) Kohlenstoff. Die Spektren, ab denen kein elementarer Kohlenstoff mehr nachweisbar ist, sind fett nachgezeichnet.

Im Gegensatz zu Erosionsexperimenten von Volumenmaterialien stellt sich bei der Erosion solcher dünner Kohlenstoffschichten kein Gleichgewichtszustand im Sinne konstanter physikalischer Zerstäubungsausbeuten ein. Die Oberflächenzusammensetzung, die die Zerstäubung der einzelnen Elemente bestimmt, variiert wegen der Durchmischung mit steigender Fluenz. Erst wenn Kohlenstoff vollständig entfernt ist, mündet die Zerstäubung des Substratmaterials in einen Gleichgewichtszustand. Für Beryllium ist dieser Vorgang in Kapitel 4 genauer untersucht. Dynamische SDTrim.SP-Rechnungen (siehe Abschnitt 2.3.3) können einige der Teilprozesse, nämlich Durchmischung und physikalische Zerstäubung, nachbilden. Eine Reihe von Vorgängen bleibt jedoch unbeachtet bzw. wird vernachlässigt. Die Implantation von Projektilatomen, also die Anreicherung von Deuterium in Kohlenstoff und Substrat, kann mit diesem Programm nicht bzw. nur sehr eingeschränkt modelliert werden (siehe Abschnitt 4.2). SDTrim.SP kann chemische Reaktionen nicht behandeln, weshalb der Beitrag durch chemische Zerstäubung ebenfalls unberücksichtigt bleibt. Ein weiterer Aspekt, der in den Modellen unberücksichtigt bleibt, ist die Morphologie der Oberfläche, da SDTrim.SP von einem eindimensionalen Modell der Probe ausgeht. Vergleicht man also die Experimente mit (dynamischen) SDTrim.SP-Modellierungen, lassen sich einzelne Teilprozesse abtrennen und identifizieren.

3.3 Ioneninduzierte Carbidbildung

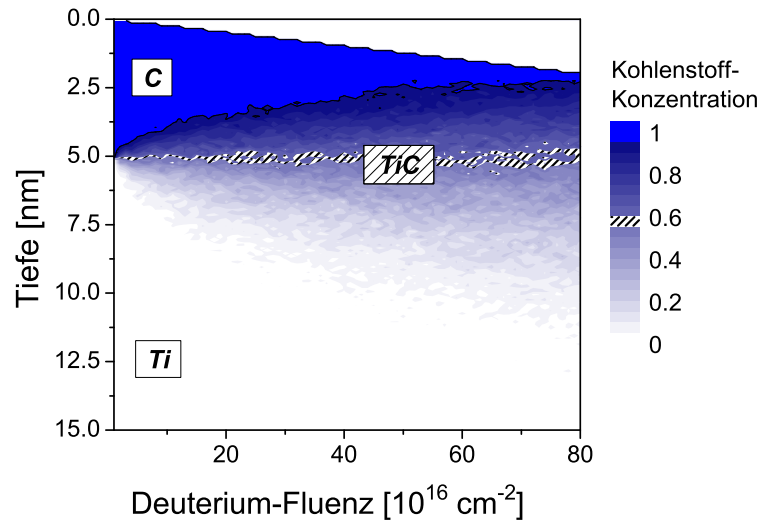


Abbildung 3.5: Mit *SDTrim.SP* berechneter Verlauf der Kohlenstofftiefeprofile für den Beschuss einer 5.1 nm Kohlenstoffschicht auf Titan mit 1 keV D^+ -Ionen. Die Tiefenskala ist absolut zur ursprünglichen Probenoberfläche konstant gehalten. Der schraffierte Bereich zeigt die Lage von stöchiometrischem Titancarbid (TiC).

Die Spektrenserien in Abb. 3.4 zeigen deutlich, dass die chemische Verschiebung der Carbide abhängig vom Substrat ist. Von den hier untersuchten Stoffsystemen hat TiC die größte chemische Verschiebung der C 1s-Bindungsenergie. Da in diesem Fall die elementaren und carbidischen Zustände in den XPS-Spektren durch Anpassung am besten zu trennen sind, wird das System Ti-C-D im folgenden für einige Experimente als "Modellsystem" zur Untersuchung grundlegender Prozesse verwendet. Die fett markierten Spektren in Abb. 3.4 zeigen die Fluenz, bei der mit XPS kein elementarer Kohlenstoff mehr nachweisbar ist. Ist elementarer Kohlenstoff entfernt, nimmt auch die Intensität des Carbidsignals ab. Durch die ioneninduzierte Carbidbildung bilden sich $2Be + C \rightarrow Be_2C$ auf Beryllium und $Ta + C \rightarrow TaC$ auf Tantal. Auf Titan bildet sich hauptsächlich TiC und geringe Mengen Subcarbide ($TiC_{<1}$) mit einer Bindungsenergieverschiebung zu etwa 282.6 eV (zwischen graphitischem Kohlenstoff und stöchiometrischem Carbide). Auf Wolfram wird Subcarbid W_2C gebildet. Dieses Carbide bildet sich auch durch Heizen einer Kohlenstoffschicht auf Wolfram ab 970 K. Beide Prozesse, die thermisch aktivierte Carbidsierung über eine Grenzschicht [72] und die ioneninduzierte Carbidsierung haben also ähnliche Auswirkungen. In W_2C sitzt Kohlenstoff in den Oktaederlücken des (leicht verzerrten) bcc-Wolframgitters, wird also in das bestehende Metallgitter eingelagert. Stöchiometrisches WC bildet sich ab 1070 K. Das Wolframgitter muss dazu einen Phasenübergang von bcc zu hexagonal-primitiv vollziehen. Kohlenstoff ist in diesem Gitter trigonal prismatisch koordiniert [72]. Kohlenstoff in WC hat eine C 1s-Bindungsenergie von 282.9 eV [72]. Die XPS-Spektren zeigen keine Bildung von WC durch Ionenbeschuss. Obwohl durch den Ionenbeschuss mit keV-Teilchen dem System sicherlich genügend Energie zur Verfügung steht (übertragen durch Stöße), können keine geordneten Umstrukturierungen stattfinden, die bei thermischen Prozessen möglich sind. Bis auf Be_2C

sind alle hier beobachteten Carbide vom metallischen Typ, also Einlagerungscarbide. Dabei besetzt Kohlenstoff Zwischengitterplätze im verzerrten, aber sonst praktisch intakten Metallgitter. Be_2C ist ein Carbide mit überwiegend ionischem Bindungscharakter (formale Grenzbeschreibung $2\text{Be}^{2+} + \text{C}^{4-}$) mit einer völlig anderen Struktur als das Metall (siehe Tabelle 3.1). Dass durch den Ionenbeschuss dieses Carbide im XPS-Spektrum sichtbar wird, könnte sich dadurch erklären lassen, dass ein ionisches Carbide gegenüber der Strukturbedingung (Abschnitt 2.2) für die energetische Verschiebungen der Kernniveaus toleranter ist, da die Valenzbindungen zur ersten Koordinationssphäre weniger gerichtet sein müssen. Die Schlussfolgerung dieser Betrachtung ist, dass die Ioneninduzierte Carbideisierung (bei Raumtemperatur) durch kinematische Prozesse bestimmt wird. Die Prozesse sollten sich also mit SDTrim.SP modellieren lassen.

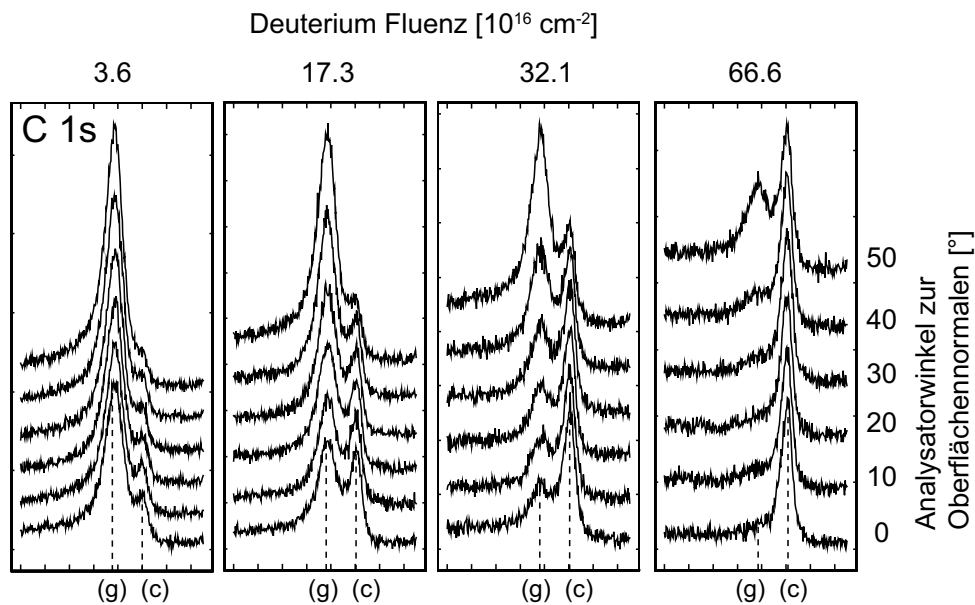


Abbildung 3.6: Winkelabhängige XPS-Messungen (ARXPS) einer Kohlenstoffschicht auf Titan ($\text{C } 1s$ -Bindungsenergieregion). Der Winkel zwischen Oberflächennormalen und Analysator ist zwischen 0° und 50° (von unten nach oben) variiert. Die Fluenz nimmt von links nach rechts zu. Die winkelabhängigen Veränderungen der Intensitätsverhältnisse der Kohlenstoffarten elementar (g) und carbidisch (c) zeigen eine Abflachung des Kohlenstofftiefenprofils mit steigender Fluenz.

Abb. 3.5 zeigt ein Ergebnis einer dynamischen SDTrim.SP-Rechnung des 1 keV Deuteriumionenbeschusses unter 0° Einfallswinkel eines 5.1 nm Kohlenstofffilms auf Titan bei Raumtemperatur. Die Implantation von Deuterium in das Substrat wird in den Rechnungen vernachlässigt. Im Volumen gestoppte Projektile unterhalb einer kinetischen Energie von 2 eV werden also aus dem System entfernt. Aufgetragen sind grauskalierte Kohlenstofftiefenprofile gegen die Deuteriumfluenz. Die Lage der ursprünglichen Probenoberfläche ist konstant gehalten. Die Lage der Grenzfläche aus (stöchiometrisch) reinem TiC ist schraffiert markiert, was einer Kohlenstoffkonzentration von 0.5 entspricht. Das Absinken der Oberfläche wird durch die Erosion von Probenmaterial verursacht. Das zunächst scharf begrenzte Tiefenprofil der Kohlenstoffschicht wird durch die Kollisionsskaskaden durchmischt. Diese Abflachung der Kohlenstoff-Tiefenprofile zeigt sich auch in ARXPS-Messungen (Abb. 3.6). Mit zunehmendem Analysewinkel erscheint die elementare Kohlenstoffschicht dicker. Dadurch werden die Photoelektronen mit der carbidischen Bindungsenergieverschiebung aus dem Grenzbereich zwischen Titan und Kohlenstoff stärker abgeschwächt. Mit zunehmender Deuteriumfluenz wird die Winkelabhängigkeit schwächer.

Der sprunghafte Anstieg des elementaren Kohlenstoffs in der rechten Spektrenserie bei einem Winkel von 50° ist ein Artefakt des lateral inhomogenen Erosionskraters (Aufweitung bzw. Verschiebung des XPS-Messflecks auf der Probe). Bei dieser Fluenz ist die Intensität des elementaren Kohlenstoffs praktisch verschwunden. Die Winkelabhängigkeit des carbidischen Signals ist kaum noch sichtbar, was auf ein homogenes Tiefenprofil hindeutet. Qualitativ bestätigen die ARXPS-Messungen also die mit SDTrim.SP berechnete Durchmischung von Kohlenstoff und Substrat.

Für jedes Kohlenstoffatom, das bei niedriger Fluenz aus der ursprünglichen Schicht durch Vorwärtsstreuung unter die Grenzfläche transportiert wird, wechselt die erste Koordinationssphäre von elementarem Kohlenstoff zu Titan. Diese Kohlenstoffatome können eine Bindungsenergieverschiebung der C 1s-Region zum Carbid zeigen. Aus den Rechnungen lässt sich also eine Fluenz ermitteln, bei der der gesamte elementare Kohlenstoff entweder zerstäubt wurde oder durch Vorwärtsstreuung den Zustand gewechselt hat. Dazu wird für jedes Kohlenstofftiefenprofil das Integral über die Kohlenstoffkonzentration unterhalb der Tiefe der ursprünglichen Kohlenstoff-Metall-Grenzfläche ermittelt. Spätestens wenn die erodierte Tiefe der ursprünglichen Schichtdicke entspricht, wurde jedes noch verbliebene Kohlenstoffatom durch Vorwärtsstreuung versetzt und kann sich daher nicht mehr im ursprünglichen (d.h. elementaren) Zustand befinden. In den XPS-Spektrenserien wird diese Fluenz durch das Verschwinden der elementaren Kohlenstoffzustände (ungeordnet und graphitisch) gekennzeichnet.

Die Fluenz, bei der kein elementarer Kohlenstoff mehr neben der Mischung vorliegt, wird auch durch die ioneninduzierte chemische und physikalische Erosion bestimmt. Da ein (möglicher) chemischer Beitrag zur Erosion von SDTrim.SP nicht berücksichtigt werden kann, wird eine 4.1 nm dicke Kohlenstoffschicht auf Titan mit 3 keV He⁺-Ionen beschossen (Abb. 3.7 oben). Eine Beeinflussung durch chemische Zerstäubung ist damit ausgeschlossen. Die ursprüngliche Schichtdicke als Eingangsparameter für die SDTrim.SP-Rechnung ist nach der direkten Quantifizierungsmethode der XPS-Signale (Abschnitt 2.2.3) aus den Intensitäten nach dem Aufdampfen der Schicht bestimmt. Der experimentelle Ablauf gleicht dem Beschuss mit Deuterium (Abb. 3.7 unten). Das linke Diagramm zeigt den Verlauf der gesamten C 1s-Signalfächen und der carbidischen Signalanteile aus den XPS-Spektren. Für Heliumbeschuss ist bei einer Fluenz (A) = $1.25 \cdot 10^{17}$ He cm⁻² mit XPS kein elementarer Kohlenstoff mehr nachweisbar. Im rechten Diagramm sind die gesamte und die über die Grenzfläche vorwärtsgestrene Kohlenstoff-Flächendichte aus einer entsprechenden SDTrim.SP-Rechnung dargestellt. Nach dieser Betrachtung sollte die gesamte übrig gebliebene Kohlenstoffmenge für Heliumbeschuss bei einer Fluenz von (B) = $2.75 \cdot 10^{17}$ He cm⁻² in einem carbidischen Zustand vorliegen. Die XPS-Messung zeigt also ein mehr als doppelt so schnelles Verschwinden des elementaren Kohlenstoffs als die Rechnung. Ein ähnliches Ergebnis zeigt das Experiment mit Deuteriumbeschuss (Abb. 3.7 unten). Absolut gesehen ist durch 1 keV Deuteriumbeschuss eine viel höhere Fluenz nötig, um eine vergleichbare Kohlenstoffmenge zu zerstäuben.

Die Werte der Fluenzen (A) und (B) werden auch bestimmt durch die Geschwindigkeit der Abnahme des verfügbaren elementaren Kohlenstoffs durch Zerstäubung. Verschwindet der Kohlenstoff im Experiment schneller, wird die komplette Carbidisierung bereits bei geringeren Beschussfluenzen erreicht. Ein chemischer Einfluss scheidet im Experiment mit Helium aus. Ein Parameter, der die Zerstäubungsausbeute (Gleichung 3.1) entscheidend beeinflusst, ist die Oberflächenrauigkeit.

Wie in Abb. 3.8 zu sehen ist, kann ein Beschusswinkel von 45° in der SDTrim.SP-Rechnung dazu führen, dass die Fluenz (B) an (A) angepasst werden kann. Ein Beschusswinkel von 45° würde sich formal ergeben, wenn die Probenoberfläche eine Rauigkeit mit einer mittleren Winkelverteilung von 45° aufweist und die Fläche der geneigten Facetten mindestens im gleichen

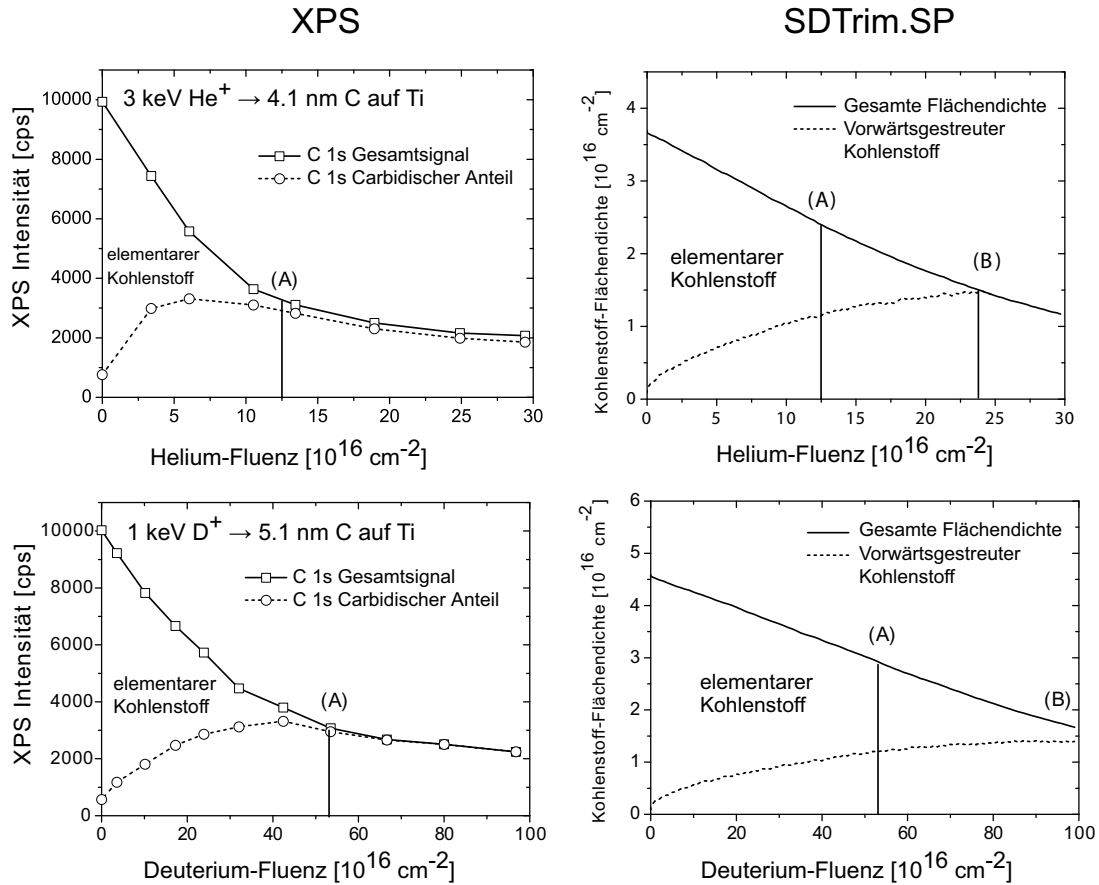


Abbildung 3.7: Vergleich der mit XPS gemessenen ioneninduzierten Carbidisierung (linke Seite) und der mit SDTrim.SP berechneten Durchmischung durch Vorwärtsstreuung (rechte Seite). Um chemische Prozesse mit Wasserstoff und Kohlenstoff auszuschließen, wird eine 4.1 nm Kohlenstoffschicht auf Titan mit 3 keV He^+ beschossen (obere Reihe). Bei Fluenz (A) = $1.25 \cdot 10^{17} \text{ He cm}^{-2}$, ist im XPS-Spektrum kein elementarer Kohlenstoff mehr nachzuweisen. Die berechnete Durchmischung ist erst bei der Fluenz (B) = $2.75 \cdot 10^{17} \text{ He cm}^{-2}$ abgeschlossen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für ein Experiment mit Beschuss einer 5.1 nm Kohlenstoffschicht auf Titan durch 1 keV D^+ -Ionen (untere Reihe)

Größenbereich wie die laterale Ausdehnung der Kollisionskaskaden ist [62, 63]. Im Fall von 3 keV He^+ -Ionen haben die Kollisionskaskaden eine laterale Breite von etwa 50 nm. Die Rauigkeit müsste sich also durch mindestens 50 nm große Facetten mit einem Neigungswinkel von 45° ergeben. Die Veränderung der Durchmischungsvorgänge bei flacherem Beschusswinkel bzw. einer entsprechenden Oberflächenrauigkeit kann durch die Verschiebung der gesamten Kollisionskaskade näher zur Oberfläche erklärt werden. Bei den hier verwendeten Ionenenergien liegen bei einem Beschusswinkel von 0° die Kaskaden (fast) vollständig im Volumen (siehe Abb. 3.1). Ein flacherer Einfallswinkel eines Ions führt dazu, dass die Trajektorien (statistisch) näher an der Oberfläche liegen und damit häufiger die Substrat/Kohlenstoff-Grenzfläche kreuzen. AFM-Aufnahmen einer etwa 4 nm dicken geschlossenen Kohlenstoffschicht auf einem polierten einkristallinen Berylliumsubstrat zeigen eine sehr glatte Oberfläche mit Höhenunterschieden von maximal 3 nm. REM-Aufnahmen der aufgedampften unbeschossenen Schicht (auf Beryllium) bestätigen eine praktisch strukturlose Oberfläche mit nur sehr schwachen Kontrasten (Abb 3.9 r.o.), die vermutlich durch

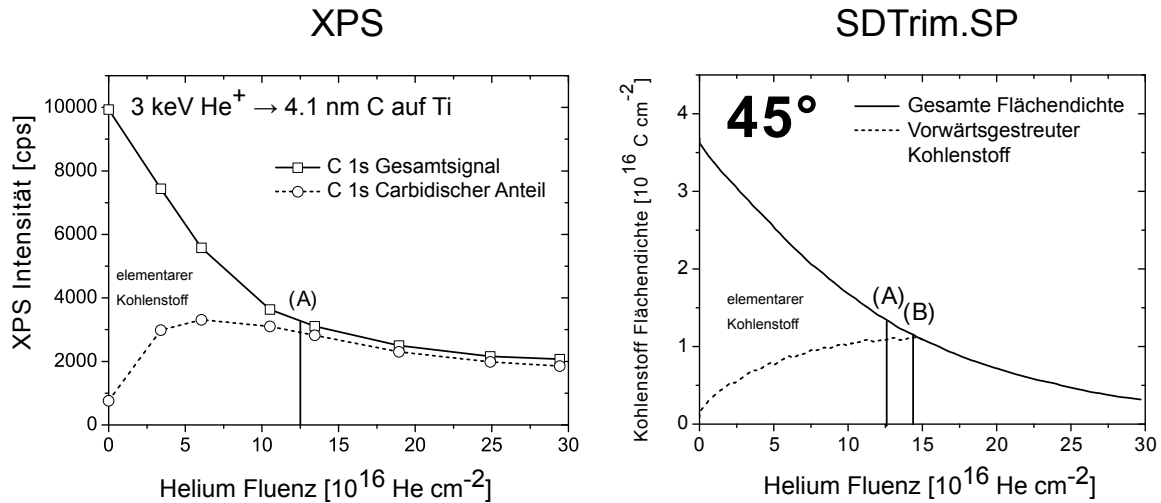


Abbildung 3.8: Vergleich der mit XPS gemessenen ioneninduzierten Carbidisierung (links, 0° Beschusswinkel) und der mit SDTrim.SP berechneten Durchmischung durch Vorwärtsstreuung (rechts). Ein Beschusswinkel von 45° in der SDTrim.SP-Rechnung reproduziert in etwa die mit XPS bestimmte He-Fluenz (A) für vollständige umsetzung des elementaren Kohlenstoff zu ioneninduziertem Carbid. Solch ein Beschusswinkel (in der Rechnung) deutet auf eine Rauigkeit der Probenoberfläche hin.

Defekte im Kristallgitter des Substrates durch die Argonionenreinigung vor dem Aufdampfen verursacht werden. Für die ursprünglich aufgedampfte dünne Kohlenstoffschicht kann also demzufolge keine Winkelverteilung um 45° angenommen werden. Eine Veränderung der Rauigkeit der Kohlenstoffschicht durch Luftfeinwirkung ist nicht anzunehmen. Die REM-Bilder in Abb. 3.9 der mit Deuterium beschossenen Berylliumprobe zeigen aber nanoskalige strukturelle (D-induzierte) Veränderungen, deren Größenordnung im Bereich von 100 nm liegt. Eine detaillierte Diskussion dieser Strukturen erfolgt in Kapitel 4. Diese Rauigkeit reicht aber für eine Winkelverteilung der Oberfläche von 45° ebenfalls nicht aus.

Der Prozess der ioneninduzierten Carbidisierung (bei Raumtemperatur) erfolgt über Durchmischung der Atome der Oberflächenschicht und des Substrates, wird also durch kinematische Prozesse bestimmt. Der kinematische Prozess ist bei dünnen Schichten stark von der Oberflächenmorphologie abhängig. Die Rauigkeit der Oberfläche kann sich durch den Beschuss und damit Implantation der Projektile ändern, indem das unter der Schicht liegende Substrat verändert wird. Im nächsten Abschnitt soll der Zerstäubungsvorgang von Kohlenstoff näher untersucht werden.

3.4 Zerstäubungsprozesse

Zur ioneninduzierten Carbidisierung bilden Zerstäubungsprozesse den zweiten Verlustkanal für elementaren Kohlenstoff aus den Schichten. Untersuchungen dieser Vorgänge erfordern eine Quantifizierung der Kohlenstoffmenge während des Beschusses. Aus der Abnahme der Kohlenstoffmenge N_C mit zunehmender Projektilfluenz N_D lässt sich eine fluenzabhängige Zerstäubungsausbeute

$$Y_C(N_D) = \frac{dN_C}{dN_D} \quad (3.1)$$

bestimmen. Diese Zerstäubungsausbeute bzw. die Abnahme der Kohlenstoffmenge durch ki-

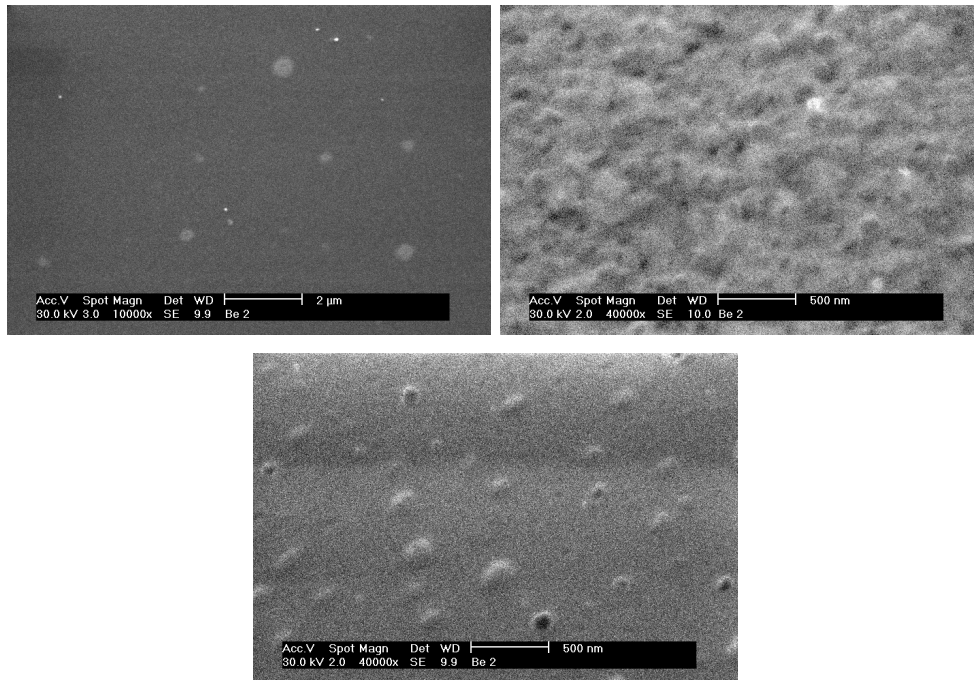


Abbildung 3.9: REM-Aufnahmen (SE-Modus, ex situ) des polierten Berylliumsubstrats (l.o.) und einer auf Beryllium aufgedampften Kohlenstoffschicht (r.o.) mit etwa 4 nm Dicke. Der (sehr geringe) Kontrast stammt vermutlich von Defektstrukturen im Berylliumkristall durch die Reinigung mit Argonionen vor dem Aufdampfen. Nach Beschuss mit 1 keV Deuteriumionen bleiben Strukturen mit hellerem Kontrast zurück (Mitte). Erscheinungsbild und Größe der Strukturen deuten auf die in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Veränderungen durch den Deuteriumbeschuss hin. Die Oberfläche enthält noch Reste von Be_2C .

nematische Prozesse kann auch mit SDTrim.SP berechnet werden. Die in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Methode zur Quantifizierung von Schichtsystemen aus XPS-Messungen, ist nach dem Beschuss der Kohlenstoffschichten mit energetischen Ionen nicht mehr anwendbar. Wie aus den (berechneten) Tiefenprofilen in Abb. 3.5 zu sehen ist, führt die ioneninduzierte Durchmischung bereits nach geringen Beschussfluenzen dazu, dass kein Schichtsystem mehr vorliegt. Um diese Prozesse in die Quantifizierung der XPS-Spektren mit einzubeziehen, sollen im folgenden zwei erweiterte Quantifizierungsmethoden vorgestellt und diskutiert werden.

3.4.1 Bestimmung der Kohlenstoffmenge mit Grenzschicht

Die ioneninduzierte Durchmischung von Kohlenstoff und Metall führt in erster Näherung zur Ausbildung einer Grenzflächenschicht aus Metallcarbid. Die Gesamtmenge Kohlenstoff entspricht, nach dem Beschuss, einer Oberflächenschicht Z , die sich zusammensetzt aus elementarem Kohlenstoff C und Metallcarbid MC . Die mittlere freie Weglänge λ_Z der Photoelektronen in dieser (zusammengesetzten) Oberflächenschicht liegt zwischen den Werten für Kohlenstoff λ_C und Metallcarbid λ_{MC} . Eine Vernachlässigung der veränderten mittleren freien Weglänge von Photoelektronen in dieser Oberflächenschicht führt zu einem (nicht vernachlässigbaren) Fehler in der Schichtdicke und damit der Gesamtmenge an Kohlenstoff in der Probe. Wird die Schicht als ein Gemisch von elementarem Kohlenstoff und reinem Metallcarbid MC (mit der mittleren freien Weglänge λ_{MC}) angenähert, kann λ_Z ausgedrückt werden als gewichtetes Verhältnis der beiden

mittleren freien Weglängen:

$$\lambda_Z = \frac{a\lambda_C + b\lambda_{MC}}{a + b} \quad (3.2)$$

Die Faktoren a und b werden näherungsweise aus dem Flächenverhältnis der C 1s-Signale des entsprechenden XPS-Spektrums zwischen elementarem (graphitisch + ungeordnet) Kohlenstoff und carbidischem Kohlenstoff bestimmt. Die mittlere freie Weglänge λ_{MC} der Photoelektronen in Metallcarbid wird nach dem bei Gries et al. [50] beschriebenen Modell für anorganische Verbindungen berechnet. Mit λ_Z kann die Schichtdicke d_Z der zusammengesetzten Oberflächenschicht nach der in Abschnitt 2.2.3 erläuterten Methode bestimmt werden. Die Schichtdicken von elementarem Kohlenstoff d_C und carbidischem Kohlenstoff d_{MC} können ermittelt werden aus

$$d_C = \frac{a}{a + b} d_Z \quad (3.3)$$

$$d_{MC} = \frac{b}{a + b} d_Z \quad (3.4)$$

Aus den beiden Schichtdicken werden die entsprechenden Mengen des elementaren Kohlenstoffs und des Metallcarbides, sowie die Gesamtmenge Kohlenstoff (unter Berücksichtigung der jeweiligen Materialdichten) berechnet. Abb. 3.10 zeigt eine Auswertung eines Experiments nach dieser Methode. Das verwendete Titansubstrat ist mit einer 4.1 nm Kohlenstoffschicht bedampft und mit 3 keV He⁺-Ionen beschossen. Nach jedem Fluenzschritt wird ein XPS-Spektrum aufgezeichnet und nach der Anpassung der C 1s-Bindungsenergieregion die gesamte Kohlenstoffmenge und Carbidgehalt bestimmt. Die Abnahme der Kohlenstoffgesamtmenge ist mit einer entsprechenden SDTrim.SP-Rechnung verglichen. Die roten Verläufe zeigen die Carbidgehalt aus den XPS-Messungen und die nach Abschnitt 3.3 bestimmte vorwärtsgestreute Kohlenstoffmenge aus der SDTrim.SP-Rechnung. Die XPS-Messung zeigt eine schnellere Abnahme der Kohlenstoffmenge und damit eine deutlich erhöhte Erosion von Kohlenstoff. Nachdem chemische Zerstäubungsprozesse durch den Beschuss mit Helium auszuschließen sind, könnte die Erklärung für die erhöhte Erosion, trotz der Berücksichtigung der ioneninduzierten Carbidsierung, in einer fehlerhaften (für diese Methode notwendigen) Annahme zu finden sein. Durch den Beschuss könnte es zu einem Verlust von Kohlenstoff aus der (limitierten) Informationsreichweite (siehe Abschnitt 2.2.2) von XPS durch die Vorwärtsstreuung kommen. Dadurch würde die mit XPS gemessene elementare Kohlenstoffmenge (scheinbar) schneller abnehmen als in einer entsprechenden SDTrim.SP-Rechnung. Im nächsten Abschnitt soll daher eine Quantifizierungsmethode vorgestellt werden, die die beschränkte Informationstiefe von XPS mit berücksichtigt.

3.4.2 Berechnung von XPS-Intensitätsverhältnissen

Diskretisiert man die gegebene Tiefenverteilung $c_A(t)$ eines Elements A in einem (eindimensionalen) Modell der Probe in gleichdicke Schichten, ist die direkt emittierte Intensität $I_A^0(t)$ an Photoelektronen aus einer Schicht der Dicke d in der Tiefe t proportional zu:

$$I_A^0(t) = \frac{c_A(t) \cdot X_A \cdot d}{\lambda(t)} \quad (3.5)$$

Innerhalb der diskreten Schichten wird die Verteilung der Atome als homogen angenommen. Die mittlere freie Weglänge $\lambda(t)$ eines (gemischten) Materials lässt sich näherungsweise als eine Linearkombination der λ -Werte der Reinmaterialien, gewichtet nach den Konzentrationsverhältnissen, darstellen. Für Kohlenstoff wird die im vorangegangenen Abschnitt ermittelte mittlere

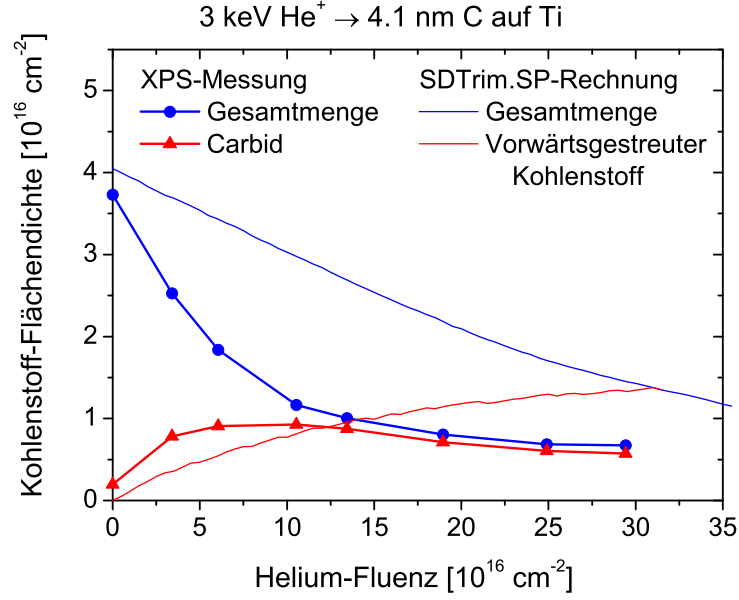


Abbildung 3.10: Bestimmung der Abnahme der Kohlenstoffmenge einer 4.1 nm Kohlenstoffschicht auf Titan durch Beschuss mit 3 keV He⁺-Ionen aus XPS-Messungen. Die Ausbildung einer carbidischen Grenzschicht ist mit berücksichtigt. Die so ermittelte Abnahme der Kohlenstoffmenge stimmt nicht mit einer entsprechenden SDTrim.SP-Rechnung überein.

freie Weglänge verwendet. Die Intensität $I_A^0(t)$ wird abgeschwächt durch alle darüberliegenden Schichten. Der abgeschwächte Intensitätsbeitrag $\tilde{I}_A(t)$ dieser Schicht zur gesamten, aus der Probenoberfläche emittierten Intensität ergibt sich durch Anwendung von Gleichung 2.3 zu:

$$\tilde{I}_A(t) = I_A^0(t) \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Eff} \cos \Theta}\right) \quad (3.6)$$

Die effektive mittlere freie Weglänge λ_{Eff} des gesamten Materials über der betrachteten diskreten Schicht in der Tiefe t ist

$$\lambda_{Eff} = \left(\sum_{x=t-d}^0 \frac{1}{\lambda(x)}\right)^{-1} \quad (3.7)$$

Dieser Ausdruck ergibt sich durch die wiederholte Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gleichung 2.3 auf Seite 21) auf die einzelnen diskreten Schichten. Die Intensität $I_A^0(t)$ wird durch die darüberliegende Schicht in der Tiefe $t - d$ abgeschwächt zu

$$\tilde{I}_A(t - d) = I_A^0(t) \exp\left(-\frac{d}{\lambda(t - d) \cos \Theta}\right)$$

Diese Intensität wird weiter abgeschwächt (durch die nächste Schicht in der Tiefe $t - 2d$) zu

$$\tilde{I}_A(t - 2d) = \tilde{I}_A(t - d) \exp\left(-\frac{d}{\lambda(t - 2d) \cos \Theta}\right) =$$

$$I_A^0(t) \exp\left(-\frac{d}{\lambda(t-d)\cos\Theta}\right) \exp\left(-\frac{d}{\lambda(t-2d)\cos\Theta}\right) =$$

$$I_A^0(t) \exp\left[-\frac{d}{\cos\Theta} \cdot \left(\frac{1}{\lambda(t-d)} + \frac{1}{\lambda(t-2d)}\right)\right]$$

und so weiter. Die Summe aller Beiträge $\frac{1}{\lambda(x)}$ der Tiefe $x = t - d$ bis 0 (der Oberfläche) zu λ_{Eff} ergibt Gleichung 3.7.

Die in einem Spektrum tatsächlich gemessene Zählrate wäre $F \cdot \tilde{I}_A(t)$, wobei F alle (unbekannten) Faktoren enthält. Schließlich ist die gesamte Intensität I_A die Summe über alle (abgeschwächten) Intensitätsbeiträge $F \cdot \tilde{I}_A(t)$:

$$I_A = F \sum_{t=0}^{\infty} \tilde{I}_A(t) \quad (3.8)$$

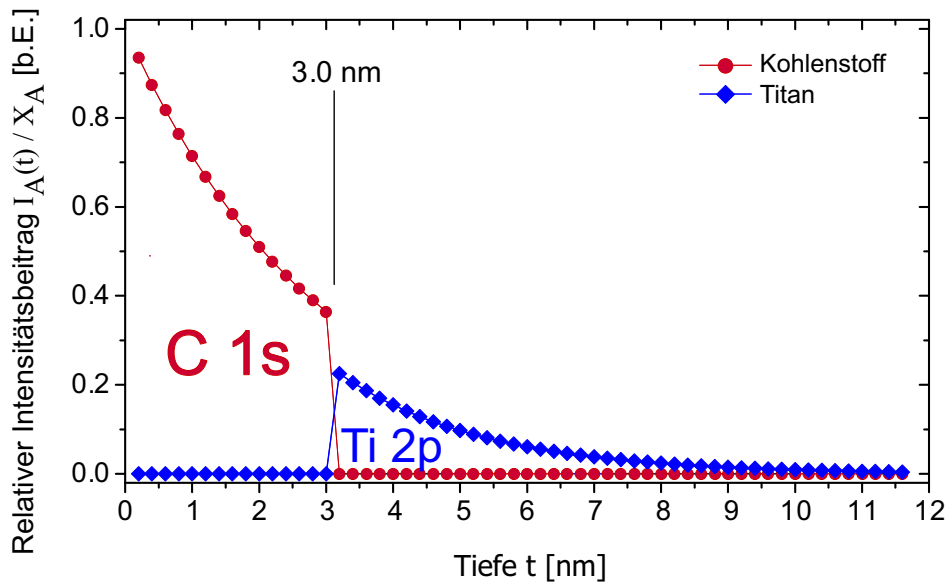


Abbildung 3.11: Berechnete, über die Empfindlichkeitsfaktoren X_A normierte Intensitätsbeiträge $\tilde{I}_A(t)$ aus der Tiefe t der C 1s- und Ti 2p-Signale einer 3 nm Kohlenstoffschicht auf Titan. Die mit XPS gemessenen Signalflächen der Elemente des entsprechenden Konzentrations-Tiefenprofils sind direkt proportional zur Summe der Beiträge $\sum_{d=0}^{\infty} \tilde{I}_A(t)$, also den Flächen unter den Kurven.

Die Beiträge zu dieser Summe nehmen exponentiell ab, weshalb es völlig ausreicht, die Berechnung bis zu einer Tiefe von einigen zehn Nanometern durchzuführen. Wird die Berechnung für alle Elemente einer Probe, in diesem Fall nur Kohlenstoff und das Metallsubstrat (z.B. Ti) durchgeführt, lässt sich ein zu erwartendes Intensitätsverhältnis $\frac{I_C}{I_{Ti}}$ der Photoelektronen für ein gegebenes Tiefenprofil angeben, in dem sich die unbekanntenen Proportionalitätsfaktoren F aufheben. Dieses Verhältnis kann direkt mit einem experimentell bestimmten Intensitätsverhältnis verglichen werden. Solch ein Ansatz erlaubt jedoch keine eindeutige Aussage darüber, ob

ein bestimmtes Tiefenprofil einer XPS-Messung zugrunde liegt. Ein Vorteil ist aber, daß die limitierte Informationstiefe von XPS mit berücksichtigt wird. In Abb. 3.11 sind die relativen Intensitätsbeiträge $I_A(d)$ aus der Tiefe d einer Probe mit den Elementen A (normiert mit den Empfindlichkeitsfaktoren X_A) gegen die Tiefe aufgetragen. Das Diagramm ist berechnet für eine 3 nm Kohlenstoffschicht auf Titan. Die mit XPS gemessenen Signalfächen von C 1s und Ti 2p einer solchen Probe sind proportional zu den Flächen unter den Kurven mal den Empfindlichkeitsfaktoren X_A . Der (normierte) Intensitätsbeitrag der obersten Schicht ist entsprechend 1. Die bei XPS durch die Abschwächung beschränkte maximale Informationstiefe ergibt sich durch den exponentiellen Abfall der Intensitätsbeiträge.

3.4.3 Vergleich der XPS-Quantifizierungsmethoden

Um die Zerstäubung, also die Abnahme von Kohlenstoff mit steigender Fluenz, zu untersuchen, wird eine 5.1 nm dicke Kohlenstoffschicht auf gereinigtes Titan aufgedampft und mit 1 keV Deuteriumionen beschossen. Die Kohlenstoffmenge wird nach jedem Fluenzschritt sowohl mit XPS, als auch mit NRA (Kernreaktion $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$, Projektil 1 MeV D^+), gemessen. Die Überlagerung des Erosionskraters mit dem Messstrahlprofil wird berücksichtigt. Die Abnahme der Kohlenstoffmenge aus den XPS-Messungen wird durch direkte Quantifizierung (Methode nach Abschnitt 2.2.3) der C 1s-Bindungsenergieregion bestimmt und ergibt eine schnell abfallende Zerstäubungsausbeute von anfänglich etwa $Y_{XPS} = 0.1 \frac{\text{C}}{\text{D}}$. Mit SDTrim.SP lässt sich für geringe Fluenzen (lineare Anpassung) eine Zerstäubungsausbeute von $Y_{SDTrim.SP} = 0.03 \frac{\text{C}}{\text{D}}$ berechnen. Abb. 3.12 (links) zeigt im Verlauf der Kohlenstofferosion einen deutlichen Unterschied zwischen den mit NRA und XPS bestimmten Mengen. Die mit NRA bestimmte Abnahme der Kohlenstoffmenge stimmt jedoch mit der entsprechenden SDTrim.SP-Rechnung überein. Eine Berechnung von zu erwartenden XPS-Intensitätsverhältnissen aus den Tiefenprofilen einer SDTrim.SP-Rechnung (Abb. 3.12 rechts) berücksichtigt die Durchmischung mit steigender Beschussfluenz und die beschränkte Informationstiefe von XPS. Auch hier ist eine Abweichung zu erkennen. Ein Verlust von Kohlenstoff durch Vorwärtsstreuung über die Informationstiefe von XPS kann also nicht der Grund für die Diskrepanz zwischen XPS-Messung und NRA-Messung / SDTrim.SP-Rechnung sein.

Für NRA-Messungen derartiger Proben spielt die Tiefenverteilung und die Atomdichte der Materialien kaum eine Rolle, da die Energieverluste beim Austritt der Reaktionsprodukte aus der Probe nur zu einer geringen Verzerrung des Streusignals im Spektrum führen. Die Fläche des Signals der Kernreaktionsprodukte wird in guter Näherung nur von der Flächendichte der Reaktionsprodukte bestimmt und ist für diese Experimente unabhängig vom Tiefenprofil, den Materialdichten und damit Schichtdicken. Für Quantifizierungen von XPS-Messungen ist die Dichte aber eine kritische Größe. Nach den direkten Quantifizierungsmethoden (Abschnitt 2.2.3 und 3.4.1) wird eine (abschwächende) Schichtdicke bestimmt, aus der schließlich über die Materialdichte die Kohlenstoffmenge bestimmt werden kann. Die mittlere freie Weglänge und damit die Schichtdicke selbst wird ebenfalls stark von der Materialdichte beeinflusst [91, 50, 99]. Abb. 3.1 zeigt, dass Deuterium auch in der Kohlenstoffschicht und in der Grenzfläche gestoppt wird. Die Beschussfluenzen und damit lokalen D-Konzentrationen könnten dabei zu Materialmodifikationen, ähnlich wie in Kapitel 4 beschrieben, führen. Diese wasserstoffinduzierten Veränderungen der Materialeigenschaften könnten bewirken, dass die aus den XPS-Messungen bestimmten Kohlenstoffmengen zu niedrig sind, da die Umrechnung der Schichtdicke in eine Flächendichte (zum Vergleich mit SDTrim.SP/NRA) unter der Annahme einer falschen Dichte erfolgt. Auch die Simulation der XPS-Intensitätsverhältnisse (Abb. 3.12 rechts) hängt in ähnlicher Weise von den Materialparametern (mittlere freie Weglänge, Dichte) ab. Eine weitergehende Eingrenzung der

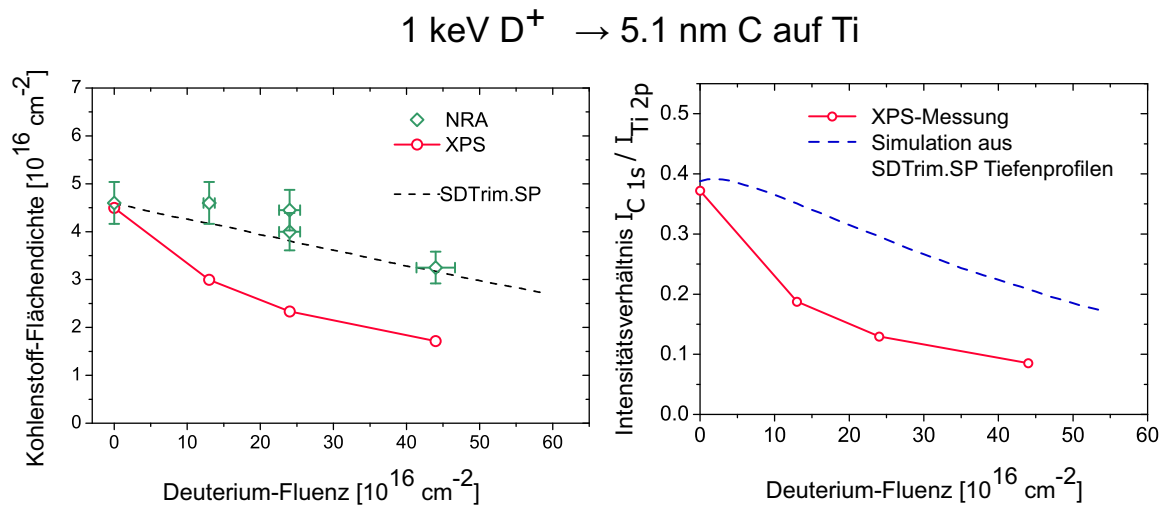


Abbildung 3.12: Erosionsmessung einer 5.1 nm Kohlenstoffschicht auf Titan durch Deuteriumbeschuss mit NRA und XPS. Die mit NRA gemessene Abnahme der Kohlenstoffmenge mit zunehmender Deuteriumfluenz bestätigt die SDTrim.SP-Rechnung (links). Sowohl die direkte Quantifizierung der Kohlenstoffmenge aus den XPS-Spektren (links), als auch die Berechnung der Intensitätsverhältnisse aus den SDTrim.SP-Tiefenprofilen zeigt eine starke Abweichung.

Gründe für die Abweichung zwischen XPS und NRA/SDTrim.SP bedarf einer eingehenderen Untersuchung der Veränderungen der Materialeigenschaften durch den Beschuss.

Auf eine chemische Komponente der Zerstäubungsprozesse lassen sich durch die in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden keine direkten experimentellen Hinweise finden. Für einen Nachweis der (dabei entstehenden) flüchtigen Kohlenwasserstoffspezies mittels QMS ist der Ionenfluss der Quelle und damit auch der eventuell aus der Probe entstehende Produktfluss aus Kohlenwasserstoffen zu gering. Die statischen SDTrim.SP-Rechnungen der Implantationsprofile von Deuterium zeigen jedoch deutlich eine Menge Wasserstoff in der dünnen Kohlenstoffschicht (Abb. 3.1), die von der Masse des Substrates abhängt. Dieser Wasserstoff wäre langsam genug für die Bildung von C:D-Bindungen und könnte daher einen chemischen Beitrag leisten. Selbst unter der Annahme, dass die gesamte, in die Schicht implantierte Menge Wasserstoff zur Bildung von wasserstoffarmen flüchtigen Spezies wie C_2D_4 führt, lässt sich die Abweichung zwischen den Erosionsmessungen mit XPS und NRA nicht erklären. Für eine Quantifizierung des chemischen Beitrags zur Erosion sind weitere Untersuchungen nötig, die z.B. entsprechend sensitiv auf die oberflächennahe intermediäre Ausbildung von C:D-Bindungen sind.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Erosionsverhalten von ultradünnen Kohlenstoffschichten bei Raumtemperatur durch Beschuss mit Deuterium- und Heliumionen im keV-Energiebereich untersucht. Die ioneninduzierte Carbiddbildung bildet einen wesentlichen Verlustkanal für elementaren Kohlenstoff aus den Schichten. Die ioneninduzierte Carbiddbildung beruht auf kinematischer Durchmischung von Metall und Kohlenstoff im Grenzbereich. Es bilden sich, im Gegensatz zur thermischen Carbiddbildung, keine Carbide, die auf einem Phasenübergang im Teilgitter der Metallatome beruhen.

SDTrim.SP-Rechnungen und NRA-Messungen liefern übereinstimmende Ergebnisse, was die

Abnahme der Kohlenstoffmenge durch Deuteriumzerstäubung betrifft. Nachdem SDTrim.SP chemische Zerstäubungsprozesse nicht berücksichtigt, kann ein signifikanter chemischer Beitrag ausgeschlossen werden. Obwohl XPS und ARXPS qualitativ das SDTrim.SP-Modell bestätigen, zeigen sich deutliche Unterschiede zu der aus XPS ermittelten Abnahme der Kohlenstoffmenge. Die mittlere freie Weglänge von Ti 2p-Photoelektronen durch das aufgedampfte Kohlenstoffmaterial wurde durch NRA-Messungen bestimmt. Der ermittelte Wert von 3.7 nm ist deutlich größer, als Berechnungen nach den gängigen semiempirischen Modelle [91, 99, 50]. Die Bestimmung der Abnahme der Kohlenstoffmenge durch XPS-Messungen wurde nach drei Methoden durchgeführt. Eine direkte Quantifizierung aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen zwischen metallischem Substrat und Kohlenstoff (C 1s-Bindungsenergieregion) basiert auf der Annahme einer homogenen Kohlenstoffschicht auf metallischem Substrat und der Berechnung der entsprechenden Schichtdicke. Eine Erweiterung dieser Methode berücksichtigt die Ausbildung einer Grenzschicht aus Metallcarbid. Die Abnahme der Schichtdicken und damit der Kohlenstoffmenge (unter der Annahme einer unveränderten Dichte) nach diesen Quantifizierungsmethoden verläuft deutlich schneller als die NRA-Messungen. Um Fehler auszuschließen, die durch die limitierte Informationstiefe von XPS und der Vorwärtsstreuung von Kohlenstoff über die Informationstiefe von XPS hinaus resultieren, wurden in einem dritten Ansatz aus vorgegebenen Tiefenprofilen (aus SDTrim.SP-Rechnungen) zu erwartende (XPS-) Intensitätsverhältnisse berechnet. Auch dieser Ansatz zeigt eine Abweichung zwischen der Berechnung und dem Experiment. Eine Erklärung dieser Beobachtungen wäre, dass die Abweichungen in der Struktur und der Dichte der oberflächennahen Bereiche und damit in den mittleren freien Weglängen der Photoelektronen begründet sind. Die Materialveränderungen durch den Ionenbeschuss führen dazu, dass die XPS-basierten Quantifizierungen fehlerhafte Ergebnisse liefern, da sie, im Gegensatz zu den NRA-Messungen, stark von diesen Parametern beeinflusst werden.

4 Wasserstoffrückhaltung in Beryllium

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits angedeutet, dass der Beschuss von Metallen mit energetischem Wasserstoff und dessen Implantation zu Veränderungen des Metalls führen kann. Diese Vorgänge spielen für die Materialien der ersten Wand von Fusionsexperimenten eine große Rolle. In diesem Kapitel soll daher die Wechselwirkung von Beryllium mit implantiertem Deuterium, also einige Verhaltensweisen des Systems "Be-D", im Detail untersucht werden. Zwei Aspekte sind dabei von besonderem Interesse. Zum einen die Mengen an Wasserstoff, die bei gegebener Temperatur und Ionenenergie in Beryllium rückgehalten wird, zum anderen die Mechanismen, die für die Rückhaltung, d.h. die Bindung von Wasserstoff in Beryllium, verantwortlich sind. Beide Informationen lassen sich aus quantifizierten TPD-Experimenten und deren Modellierung gewinnen. Der gesamte Hauptraum von ITER mit etwa 700 m^2 soll mit Beryllium ausgekleidet werden [43]. Obwohl die Energie- und Teilchenflussbelastung des Hauptraumes weit geringer ist als im Divertor, könnten wegen der großen Fläche beachtliche Mengen an Wasserstoff im Laufe der Zeit in der Wand akkumuliert werden. Wegen des geplanten Tritium/Deuterium-Plasmas für ITER darf sich aus sicherheitstechnischen Gründen jedoch nur eine begrenzte Menge an Tritium in den Komponenten der ersten Wand ansammeln. Aus der Untersuchung der Rückhaltung von Deuterium in Beryllium soll daher auf die Rückhaltung von Tritium geschlossen werden. Simulationscodes wie TMAP4 (siehe auch Abschnitt 2.4.3) wurden ursprünglich entwickelt, um basierend auf den Daten von Laborexperimenten die Tritium-Rückhaltung für ein gesamtes Fusionsexperiment wie ITER vorhersagen zu können. Solche Rechnungen bedingen aber einen Satz von Kenngrößen wie Diffusivitäten, Löslichkeiten, Rekombinationsraten, etc., von denen viele in der Literatur noch immer diskutiert werden. Beispielsweise schwanken, je nach Experiment, die ermittelten Rekombinationsraten um bis zu 6 Größenordnungen. Selbst in Experimenten zur Bestimmung der Rückhaltung findet man Abweichungen um bis zu 2 Größenordnungen [10]. Da die Verlässlichkeit von Simulationsrechnungen aber kritisch von diesen Größen abhängt, ist es vor allem wichtig, die möglichen Gründe für die Divergenzen zu untersuchen. Drei potentielle Ursachen sollen daher im Rahmen dieser Arbeit besondere Beachtung finden:

1. Chemische Zusammensetzung der Oberfläche

Beryllium reagiert sehr schnell mit Sauerstoff und Wasser unter Ausbildung einer Oberflächenschicht aus Berylliumoxid (BeO) [49]. Vor allem bei Kontakt mit Wassermolekülen reichen bereits wenige Langmuir ($1\text{ L} = 1.33 \cdot 10^{-6}\text{ mbar} \cdot \text{s}$), um eine geschlossene Oxidschicht zu erzeugen [110, 44, 45]. Eine (undefinierte) Oxidbedeckung der Oberfläche könnte daher ein möglicher Grund für die Diskrepanzen der Experimente in der Literatur sein. Die chemische Zusammensetzung der ersten Nanometer der Berylliumoberfläche wird während der Untersuchungen mit XPS kontrolliert.

2. Strukturveränderungen von Beryllium

Es ist bekannt, dass die Mikrostruktur, v.a. Porosität und Korngrenzen, großen Einfluss auf die Rückhaltung und das Desorptionsverhalten von Wasserstoff haben können [6, 34]. Auch können sich Defekte mit der Zeit akkumulieren und als zusätzliche Bindungsstellen für implantierte Gase fungieren. In den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.3 sollen die strukturellen Veränderungen der Berylliumoberfläche und oberflächennahen Bereiche durch Ionenbeschuss und Temperaturbehandlung

diskutiert werden.

3. Rückhaltungsmechanismen

Wie in Abschnitt 2.4 erläutert, beeinflusst die Überlagerung der ratenlimitierenden Schritte die Maximaltemperaturen der beobachteten Desorptionsspitzen. Um Kenngrößen wie Energiebarrieren aus solchen Desorptionmessungen bestimmen zu können, ist die Anwendung von Modellen nötig, die die wirksamen Rückhaltemechanismen beschreiben. Je nach Modell können also verschiedene Mechanismen die beobachteten Desorptionsraten dominieren. Durch Untersuchung der Fluenzabhängigkeit der Desorptionsspektren sollen die wirksamen Rückhaltemechanismen identifiziert und ein Modell der Rückhaltung und Desorption des Systems Be-D entwickelt werden.

4.1 Präparation und Experimentführung

4.1.1 Präparation einer sauberen Berylliumoberfläche

Um die Implantation und Desorption von Wasserstoff in Beryllium untersuchen zu können, ist zunächst eine Reinigung der Berylliumoberfläche nötig. Da vor allem Desorptionsvorgänge stark durch die Beschaffenheit der Oberfläche beeinflusst werden können, muss die chemische Zusammensetzung der ersten Monolage der Oberfläche möglichst 100% reinem Beryllium entsprechen. XPS ist eine Analysemethode, mit der diese Anforderung experimentell überprüft werden kann.

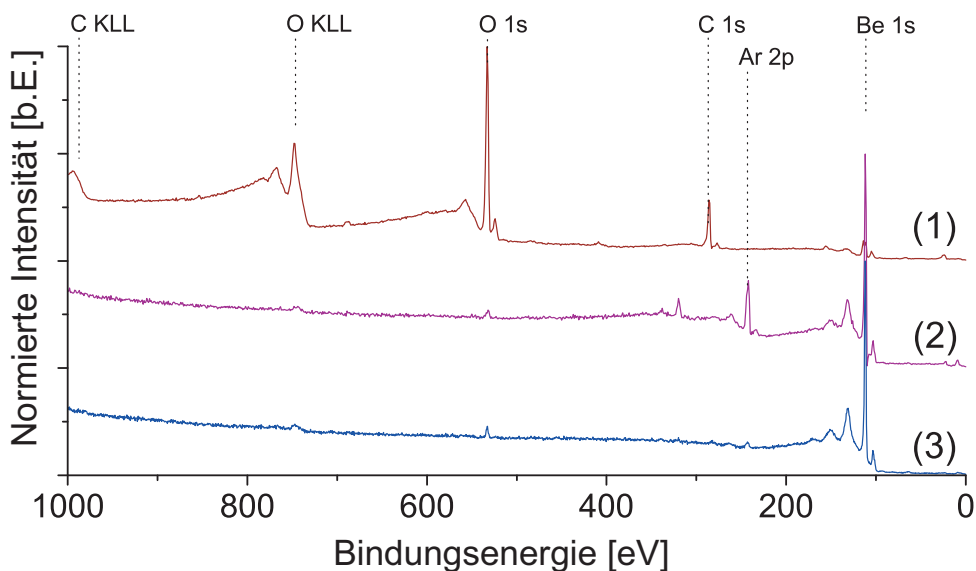


Abbildung 4.1: XPS-Übersichtsspektren („Survey“) während der Reinigung der Berylliumoberfläche. Spektrum (1) zeigt eine frisch eingeschleuste Probe mit adsorbiertem Kohlenstoff und natürlicher BeO-Schicht von mehreren Nanometern Dicke. Die Verunreinigungen lassen sich durch Zerstäuben mit 3 keV Ar⁺-Ionen entfernen (2). Dadurch implantiertes Argon lässt sich durch Heizen der Probe entfernen. Nach mehreren Zerstäubungs- und Heizzyklen erhält man eine Berylliumoberfläche (3), die nur noch geringe Mengen von Verunreinigungen (BeO und Ar) enthält.

Abbildung 4.1 (1) zeigt ein XPS-Übersichtsspektrum einer frisch in die UHV-Apparatur AR-TOSS eingeschleusten Berylliumprobe. Die Oberfläche ist von der typischen natürlichen BeO-Schicht von mehreren Nanometern Dicke bedeckt. Daneben zeigt das Spektrum geringe Mengen von adsorbiertem Kohlenstoff. Die Probe wird mit einem über etwa $5 \times 5 \text{ mm}^2$ gerasterten 3 keV

Ar^+ -Ionenstrahl unter 45° Einfallswinkel beschossen und so die Oberfläche von der Oxidschicht befreit. Aufgrund der präferentiellen Zerstäubung von Beryllium gegenüber Sauerstoff ist eine hohe Fluenz von mehr als $5 \cdot 10^{17} \text{Ar cm}^{-2}$ nötig. In Spektrum (2) beträgt die Restbedeckung nur noch etwa 0.2 Monolagen Berylliumoxid. Jedoch wurde Argon in das Substrat implantiert. Auch kann davon ausgegangen werden, dass die oberflächennahen Bereiche des Berylliumsubstrats strukturell stark durch den Ionenbeschuss geschädigt wurden. Durch Aufheizen der Probe kann das Argon durch Desorption wieder ausgetrieben werden. Obwohl die Heizung über Elektronenstoß (siehe Abschnitt 2.4) die Heizleistung direkt auf die Rückseite der Probe konzentriert, bedingt eine Erwärmung des umgebenden Probenhalters ein anfängliches Ausgasen vor allem von adsorbiertem Wasser. Die Berylliumoberfläche wird dadurch rasch erneut von einer geschlossenen Oxidschicht bedeckt, was eine erneute Reinigung durch Zerstäubung bedingt. Erst nach mehreren Zerstäubungs- und Heizzyklen ist die Berylliumprobe und die Umgebung soweit ausgegast, dass sich eine saubere Berylliumoberfläche präparieren lässt. Abbildung 4.1 Spektrum (3) zeigt eine so präparierte Berylliumoberfläche. Die Oxidbedeckung der Oberfläche liegt unter einer Monolage. Dieser Zustand lässt sich bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-11} \text{mbar}$ etwa 24 Stunden erhalten. Die gereinigte Oberfläche ist gegenüber Oxidation äußerst reaktiv. Zalkind et al. [108] haben das initiale Wachstum der BeO-Schicht durch Inseln beschrieben, die ab einer Bedeckung von etwa 3 ML eine geschlossene Schicht bilden. Danach wechselt der Wachstumsmodus und ist deutlich verlangsamt. Die rasche Zunahme des Sauerstoffgehalts der Oberfläche entspräche also dem schnellen Inselwachstum, welches nach 24 Stunden abgeschlossen ist und in einer etwa 3 ML dicken BeO-Schicht resultiert. Nach dem Erreichen einer geschlossenen Bedeckung ist eine erneute Reinigung der Oberfläche nötig. Kürzere Experimente mit der gereinigten Berylliumoberfläche sind aber möglich.

4.1.2 Implantation von Deuterium

Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, wird die gereinigte Berylliumprobe mit einem gerasterten, monoenergetischen und massensepariertem 3 keV D_3^+ -Ionenstrahl unter 0° -Winkel beschossen und so mit Deuterium beladen. Soweit dies mit XPS detektierbar ist, führt die Implantation zu keiner Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Der Hintergrunddruck in der Hauptkammer bleibt wegen der differentiell gepumpten Ionenquelle unter $5 \cdot 10^{-9} \text{mbar}$ und besteht hauptsächlich aus Deuteriumgas. Aufgrund des niedrigen Drucks und der daraus folgenden freien Weglängen von vielen Metern nach der magnetischen Massenseparation, können Ladungsaustauschprozesse mit anderen Restgasatomen vernachlässigt werden. Der Ionenstrahl besteht nur aus Deuterium. Fremdionen werden also nicht implantiert. Soweit es sich nicht um einen Austausch der Wasserstoffisotope handelt, bestätigen die XPS-Messungen diese Schlussfolgerung. Nach der Desorption von Deuterium kann die Probe für erneute Experimente genutzt werden. Visuell verändert sich das Erscheinungsbild der Probenoberfläche am Auftreffpunkt der Ionenstrahlen mit steigender Anzahl Reinigungs- und Implantationszyklen (Abb. 4.2). Sowohl XPS als auch RBS zeigen aber keine chemische Veränderung der Probenoberfläche. Die milchig-weiß erscheinende Oberfläche muss also strukturell bedingt sein.

4.1.3 Temperaturbedingte Substratveränderungen

Um möglichst genau definierte Bedingungen für die Rückhaltungsexperimente zu haben, werden alle Versuche mit einer einkristallinen Berylliumscheibe von 14 mm Durchmesser und etwa 0.5 mm Dicke durchgeführt. Die Scheibe ist auf einer Seite spiegelnd poliert. Die Einkristallinität wird durch Laue-Diffraktogramme an verschiedenen Stellen des Kristalls überprüft. Dies

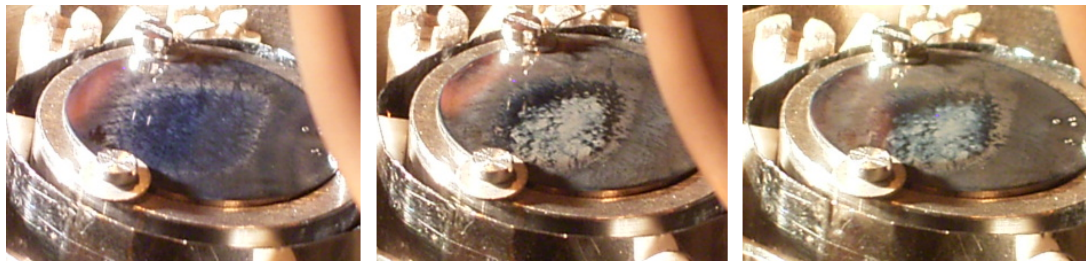


Abbildung 4.2: Fotos der Berylliumscheibe im Probenhalter (in vacuo) mit zunehmender Anzahl Reinigungszyklen, Implantationen und Desorptionen (von links nach rechts). Die weißlichen Veränderungen sind Oberflächenrauigkeiten im Größenbereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts.

bestätigt eine homogene Ausrichtung des gesamten Kristalls von $(11\bar{2}0)$. Der Verschnitt beträgt weniger als 1° . Abb. 4.3 links soll die Orientierung des verwendeten Kristalls verdeutlichen. Durch die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Reinigungsprozedur werden die oberflächennahen Schichten des Kristalls vor allem durch die Zerstäubung mit Argonionen stark geschädigt. Die geschädigte Zone erstreckt sich in größere Tiefen als eine Deuterium-Implantation bei 1 keV. Ohne ein Ausheilen der Oberfläche wäre das Berylliumsubstrat strukturell in einem undefinierten Zustand und weitergehende Auswertung des Desorptionsverhaltens erschwert. Um einen Eindruck von der Oberflächenstruktur nach den Reinigungszyklen und Desorptionsexperimenten zu erlangen, wird Rasterelektronenmikroskopie (REM) *ex situ* im Sekundärelektronen-Modus (SE) an verschiedenen Stellen des Kristalls durchgeführt. Die Oberfläche des äußeren Randbereichs der Probe zeigt ausgeprägte dachförmige Kristallite (Abb. 4.4 l.o.), die eine Größe bis zu einigen Mikrometern aufweisen. Dieser Bereich der Oberfläche ist nicht durch Ionenbeschuss geschädigt, wurde jedoch vielen Heizzyklen von Raumtemperatur bis maximal 1000 K durch die Desorptionsexperimente unterzogen. Dies zeigt, dass die thermischen Heizzyklen bis 1000 K eine Rekristallisation der Oberfläche bewirken. Da der Winkel zwischen den geneigten Facetten der Kristallite und der $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche des gesamten Kristalls 30° entspricht, entsprechen die Oberflächen der Facetten einer geordneten $(10\bar{1}0)$ -Orientierung (Abb. 4.3 links), was einer niedrigeren Indizierung und damit geringeren Oberflächenenergie entspricht. Eine Rekristallisation durch diffusive Prozesse würde eine Ausbildung genau solcher Oberflächen mit niedrigerer Energie bewirken. EDX-Messungen (energy dispersive X-ray) zeigen keine unterschiedliche elementare Zusammensetzung der Proben- und der Facettenoberflächen, vor allem in Bezug auf Sauerstoff (also keine Berylliumoxid-Bildung). Die Kristallite bestehen, wie das Volumenmaterial, aus reinem Beryllium. Qualitativ bedeutet dies, dass eine Temperaturbehandlung bis 1000 K ausreicht, um einen Materialtransport von größeren Mengen Beryllium durch diffusive Prozesse zu ermöglichen. Ein Ausheilen von Defekten ist dadurch gewährleistet. Weiterhin ist in Abb. 4.4 r.o. die uniforme Ausrichtung der Kristallite zu erkennen (Der Bildausschnitt ist im Vergleich zur Abb. l.o. um 90° gedreht). Dies zeigt direkt die Einkristallinität des Substrates über weite Bereiche.

Weiter in Richtung Zentrum der Probe war die Oberfläche sowohl Temperaturzyklen als auch Reinigungen durch 3 keV Ar^+ -Zerstäubung unterzogen und zeigt ebenfalls Oberflächenkristallite. Diese sind jedoch weniger ausgeprägt und die Kanten der Kristallite erscheinen deutlich erodiert (Abb. 4.4 l.u.). Eine Schädigung der Berylliumoberfläche durch Zerstäuben und anschließendem Heizen bis 1000 K führt also ebenfalls zur Rekristallisation der Oberfläche, was qualitativ bedeutet, dass die Schäden durch die Zerstäubung ausgeheilt werden können und somit davon ausgegangen werden kann, dass nach der Reinigungsprozedur wieder eine kristalline Oberfläche vorliegt. Da die Kristallite in diesem Bereich der Oberfläche ebenfalls alle ausgerichtet sind, kann

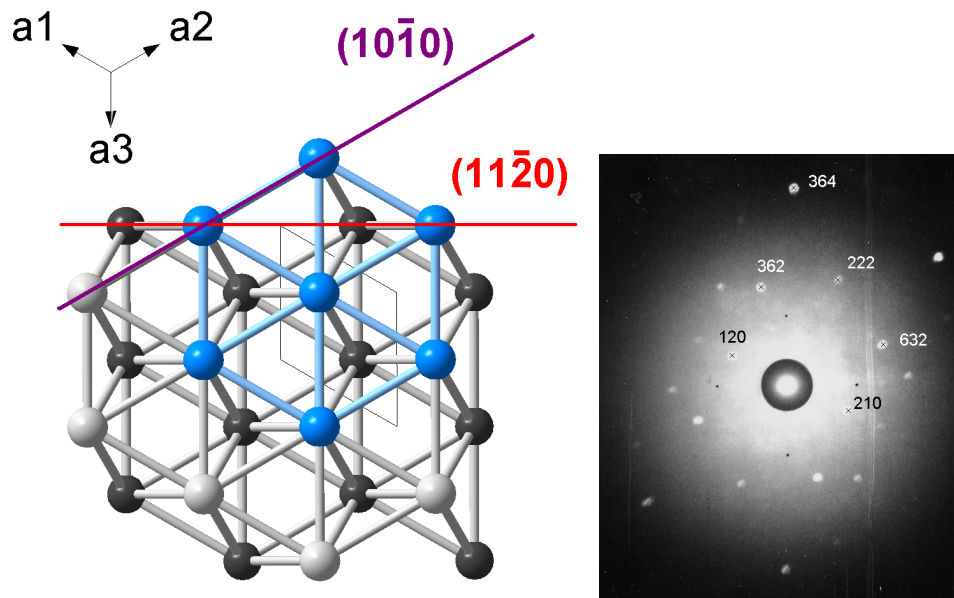


Abbildung 4.3: Kristallstruktur von Beryllium (links) als Aufsicht auf die (0001)-Fläche (blau ange deutet). Die Kristallflächen (1120, rot) und (1010, violett) sind eingezeichnet, wobei die Ebenen senkrecht auf der Papierebene stehen. Der Rhomboeder zeigt die Einheitszelle. Das rechte Bild ist ein Laue-Diffraktogramm des Beryllium-Einkristalls und zeigt ein Muster aus scharfen Beugungsreflexen, welches einer (1120)-Orientierung der Kristalloberfläche entspricht. Einige beispielhafte Reflexe sind indiziert.

weiterhin gefolgert werden, dass sogar ein Ausheilen in den einkristallinen Zustand, jedoch mit anderer Facettierung der Oberfläche, stattfindet.

Die Oberfläche im Zentrum der Probe (Abb. 4.4 r.u.) wurde für die Rückhaltungsmessungen zyklisch durch Argonionen-Zerstäubung gereinigt, bis 1000 K ausgeheilt, mit Deuteriumionen beschossen und anschließend erneut für die Desorption von Deuterium bis maximal 1000 K geheizt (siehe Abschnitt 4.1.1). Die dort zu erkennende starke Rauigkeit im Bereich von einigen 100 nm bis einigen μm ist also hauptsächlich durch die Rekristallisationsprozesse bedingt. Die Kristallite sind an dieser Stelle jedoch sehr stark erodiert und kaum noch zu erkennen. Dadurch lässt sich die Natur der in Abb. 4.2 gezeigten milchigen Oberfläche erklären. Die Abmessungen der Rauigkeiten liegen im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts und erscheinen daher weiß. Weiterhin sind viele kleine Stellen zu sehen, die im SE-Modus heller erscheinen, was (methodisch bedingt) einer vermehrten Emission von Sekundärelektronen entspricht. Auf den ersten Blick erscheinen diese Stellen als kleine Löcher. Topologisch können sie aus den REM-Aufnahmen aber nicht direkt gedeutet werden.

Die wahre Topologie zeigt sich erst in einer Rasterkraftmikroskopieaufnahme (AFM) der Probenoberfläche (Abb. 4.5). In der linken Abbildung sind die Höheninformationen grauskaliert dargestellt. Die kleinen helleren Flecken der REM-Aufnahmen zeichnen sich dort als erhabene (helle) Stellen aus. Die Bedeckung der Oberfläche mit diesen Objekten zeigt sich deutlicher im Bild rechts, wo durch Ableitung der Höheninformationen die Höhenkontraste verstärkt sind. So wird ein dreidimensionaler Eindruck vorgetäuscht, der lokale Höhenunterschiede (von Messpunkt zu Messpunkt) stark überzeichnet, weiter reichende Rauigkeiten aber einebnet. Eine weiterge-

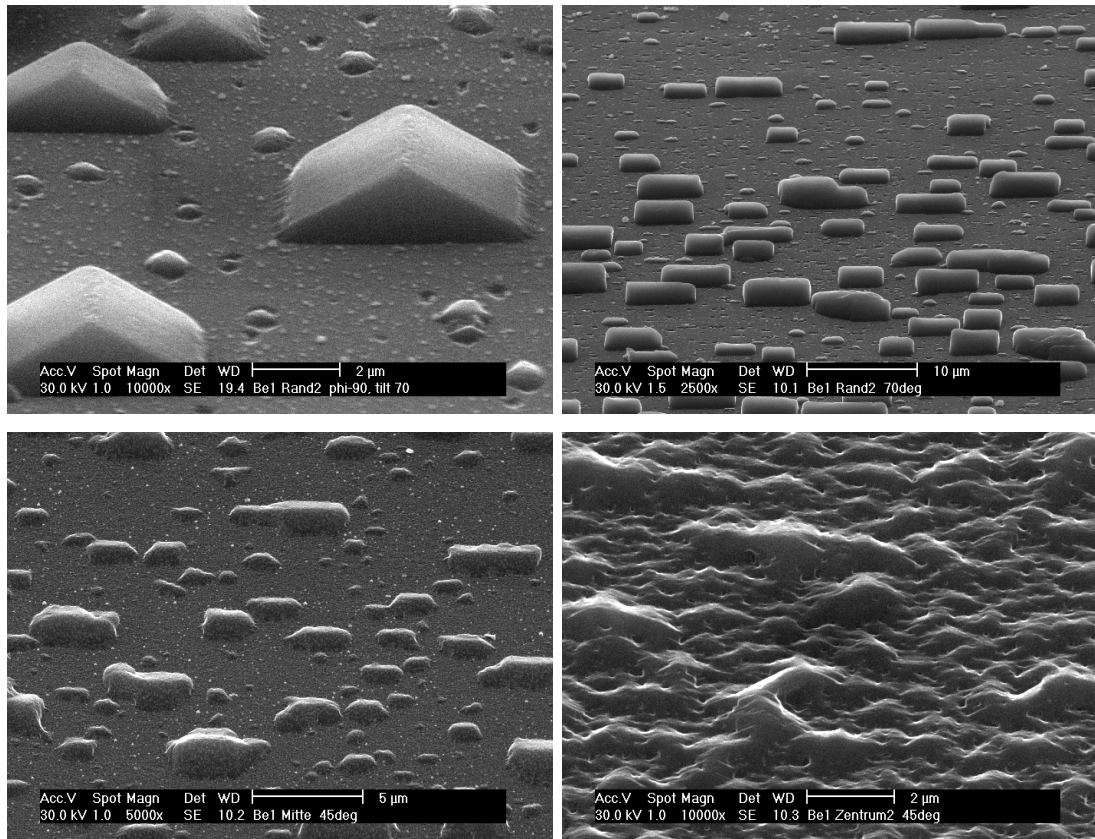


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen (SE-Modus) verschiedener Bereiche der Probenoberfläche: Rekristallisierter Bereich am Rand der Probe (l.o.), rekristallisierte Bereiche mit zunehmender Schädigung durch Ar^+ -Ionenbeschuss (r.o. und l.u.), durch Deuterium geschädigter Bereich im Zentrum der Probe (r.u.)

hende Diskussion dieser Strukturen folgt in Abschnitt 4.3.3.

Neben dem strukturellen Verhalten der Berylliumoberfläche mit steigender Temperatur ist ein weiterer wichtiger Aspekt die Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Dies ist insofern von Bedeutung, als, wie in Abschnitt 4.3 erläutert wird, die chemische Zusammensetzung der ersten Monolage einer Oberfläche die Desorption stark beeinflussen kann. Um dieses Verhalten zu charakterisieren, wird eine über Nacht im UHV gebildete Oberflächenschicht aus BeO von etwa 3 ML Dicke bei verschiedenen Temperaturen mit XPS und LEIS untersucht. Dazu wird die Probe bis zu der angegebenen Temperatur aufgeheizt, die Heizung abgestellt und während des Abkühlens zuerst LEIS und im Anschluss XPS (Messdauer jeweils ca. 5 Minuten) gemessen. Die Temperatur lag für LEIS entsprechend jeweils ca. 100 K, für XPS ca. 150 K unter der angegebenen Temperatur. Beide Techniken liefern dabei (qualitativ) komplementäre Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. XPS hat eine Informationstiefe von einigen Nanometern, während LEIS bei der hier verwendeten He^+ -Ionenenergie von 480 eV exklusiv die Zusammensetzung der ersten Monolage liefert. Diese wird, bei aus der Gasphase aufgewachsenem BeO , in erster Näherung aus Beryllium und Sauerstoff gebildet. Sauerstoff ist im LEIS-Spektrum als deutliches Signal bei etwa $0.35 E/E_0$ zu sehen, während Beryllium unter den zerstäubten Teilchen (Anstieg des Signals links im Spektrum) nur als Schulter zu erkennen ist. Die Spektrenserien in Abb. 4.6 zeigen bis zu

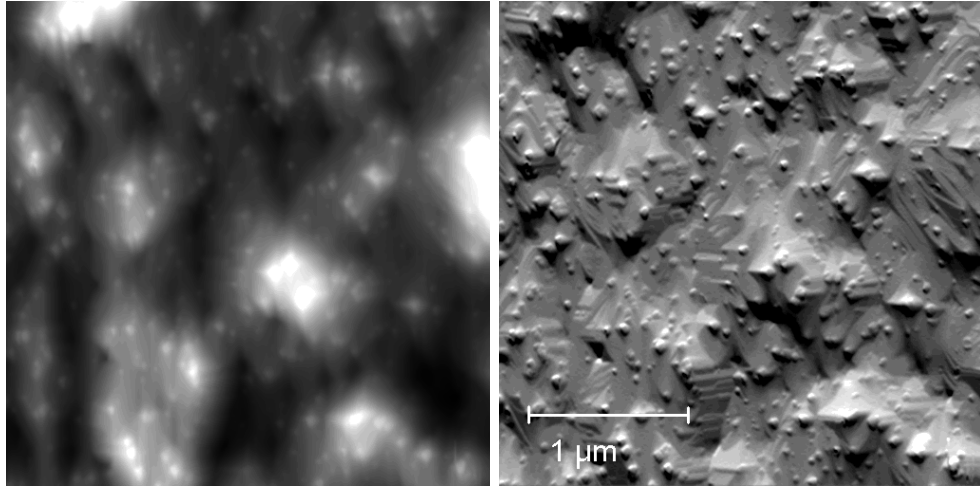


Abbildung 4.5: AFM-Aufnahme (Kontakt-Modus) der Berylliumoberfläche nach vielen Reinigungs-, Implantations-, und Desorptionzyklen. Das (grauskalierte) Bild der Höheninformationen ist links zu sehen, das rechte Bild ist die Ableitung, in dem Höhenunterschiede zwischen einzelnen Meßpunkten verstärkt erscheinen. Die daraus resultierenden positiven und negativen Steigungen täuschen einen dreidimensionalen Eindruck vor.

einer Berylliumtemperatur von etwa 900 K praktisch keine Veränderung. Ab 900 K verschwindet das Sauerstoffsignal im LEIS-Spektrum, während das Berylliumsignal deutlich hervortritt. Im XPS-Spektrum nimmt die Intensität des O 1s-Signals um etwa 50% ab. Solch ein Verhalten kann interpretiert werden als eine Segregation von metallischem Beryllium aus dem Volumen ab 900 K durch BeO hindurch an die Oberfläche. Darauf wurde bereits von Roth et al. [89] durch ^{18}O -Markerexperimente geschlossen. Weiterhin kann bei Temperaturen über dem halben Schmelzpunkt (Tammann-Temperatur), also im Fall von Beryllium ab 780 K, von einem Einsetzen der Selbstdiffusion ausgegangen werden [60]. In Bezug auf die strukturellen Veränderungen der Oberfläche bestätigen und ergänzen diese Schlussfolgerungen die Beobachtungen aus den REM- und AFM-Aufnahmen, dass eine Temperatur von 1000 K zu einem massiven Materialtransport durch diffusive Prozesse führt.

Ein genauer Vergleich der XPS-Messungen der O 1s-Bindungsenergieregion in Abb. 4.7 aus diesem Experiment erlaubt noch weitergehende Aussagen. Die Abnahme der O 1s-Intensität und die (chemische) Verschiebung der Bindungsenergie des Signals um etwa 0.8 eV kann dadurch erklärt werden, dass das O 1s-Signal durch zwei chemisch unterschiedliche Zustände gebildet wird. Die Verschiebung ergibt sich dann bei Erreichen von 1000 K durch das Verschwinden eines der beiden Zustände. Unter der Annahme, dass Beryllium bei 1000 K zwar mobil wird, aber Sauerstoff oder BeO von der Oberfläche noch nicht verdampfen kann, bedeutet dies, dass die Intensitätsabnahme durch eine Bedeckung der Sauerstoffatome aus dem zweiten Bindungszustand resultiert. Dies bedeutet weiterhin, dass es, chemisch gesehen, einen Unterschied zwischen BeO im Volumen und der BeO-Schicht an der Oberfläche gibt. Da die Oxidation einer Berylliumoberfläche durch Wasser viel schneller erfolgt als durch Sauerstoff, liegt der Schluß nahe, dass es sich bei dem Oberflächen-BeO-Zustand um eine Hydroxid-Terminierung handelt. Eine weitere Klärung ist an dieser Stelle jedoch nicht möglich, da weder LEIS noch XPS empfindlich für Wasserstoffnachweis sind. Wichtig für die Desorptionsexperimente ist nun, dass die (mit LEIS ermittelte) Beryllium-terminierte Oberfläche auch bei Temperaturen weit unter 1000 K erhalten bleibt. Dies stellt sicher, dass nach dem Reinigen und Ausheilen der Oberfläche eine Desorption

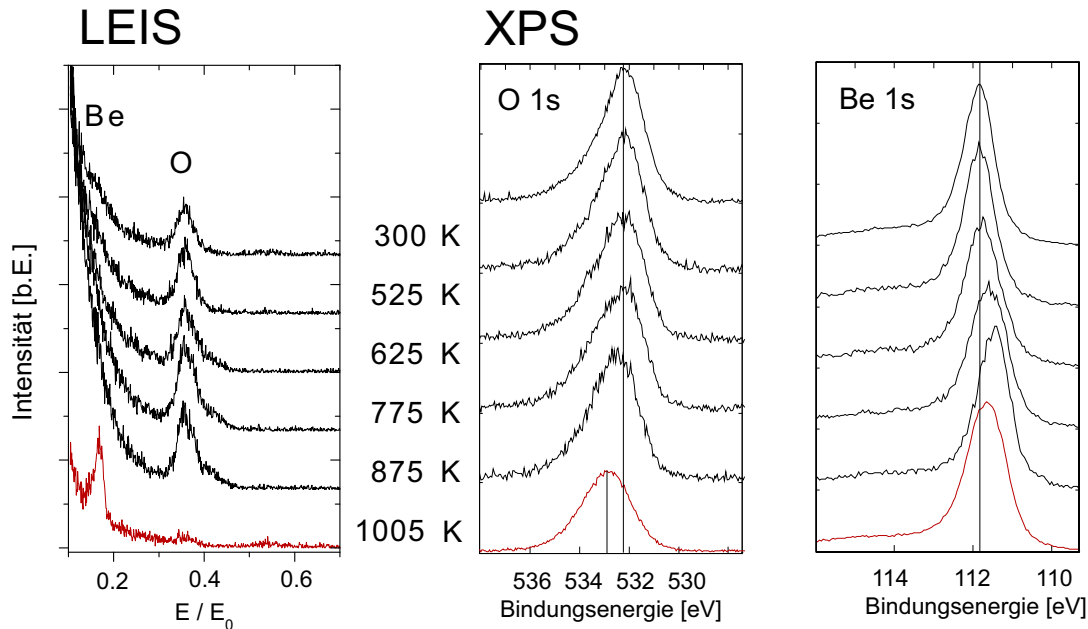


Abbildung 4.6: Oberfläche von Be mit etwa 3 ML BeO-Bedeckung mit steigender Temperatur. LEIS-Spektren zeigen eine Veränderung der Zusammensetzung der obersten ML bei 1000 K. Die XPS-Spektren zeigen bei dieser Temperatur eine Abnahme des O 1s-Signals um 50% und eine Bindungsenergieverschiebung um etwa 0.8 eV.

über eine durch reines Beryllium bedeckte Oberfläche stattfindet, auch wenn eine XPS-Messung der Oxidbedeckung noch einen Bruchteil einer Monolage Restsauerstoff zeigen.

4.2 Deuteriumrückhaltung in reinem Beryllium

Wie in der Einleitung bereits erläutert, spielt die Wechselwirkung von energetischem Wasserstoff mit der ersten Wand eines Fusionsreaktors eine entscheidende Rolle, wenn Tritium als Brennstoff verwendet wird. Das Rückhaltevermögen von reinem Beryllium für Wasserstoff soll im Folgenden durch Implantation von Deuteriumionen untersucht werden. In diesem Kontext lässt sich die Rückhaltung R definieren als der Quotient der Flächendichte an Deuterium, die nach einem Beschuss in Beryllium verbleibt (also implantiert wird), und der Beschussfluenz durch Deuteriumionen. R ist eine dimensionslose Größe zwischen 0 und 1. Im Folgenden wird die Rückhaltung als Prozentwert angegeben. Eine Rückhaltung von 100% würde also bedeuten, dass die gesamte Beschussfluenz in Beryllium akkumuliert wird.

Experimentell wird, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, die gereinigte und ausgeheilte Probe bei Raumtemperatur mit Deuterium beladen und die Beschussfluenz ermittelt. Um einen Einfluss der Probenhistorie, z.B. durch Akkumulation von Defekten, zu vermeiden, werden die verschiedenen Fluenzen in zufälliger Reihenfolge implantiert. Die rückgehaltene Flächendichte an Deuterium wird durch TPD bis 1000 K ermittelt. Die Eichung des QMS-Signals sowie die Bestimmung der rückgehaltenen Flächendichte aus der desorbierten Deuteriummenge ist in Abschnitt 2.4.2 erläutert. Weitere Desorptionsläufe und NRA (Abschnitt 2.3.2) nach einem TPD-Experiment zeigen kein rückgehaltenes Deuterium in der Probe. Damit ist die Bestimmung der Rückhaltung mittels eines TPD-Experiments bis 1000 K gerechtfertigt. Die Oberflächenzusammensetzung wird vor und nach der Implantation, sowie nach der Desorption, mit XPS gemessen. Die Oxidbedeckung

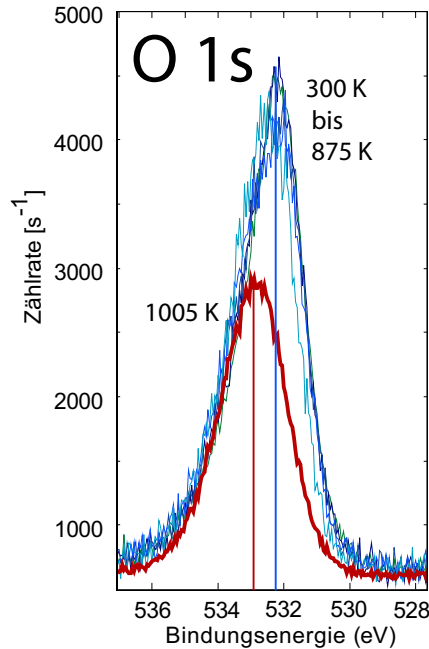


Abbildung 4.7: *O 1s* Bindungsenergieregion bei verschiedenen Substrattemperaturen. Die Spektren entsprechen denen aus Abbildung 4.6. Zur Verdeutlichung der beiden *O 1s*-Bindungsenergien sind die Spektren übereinandergelagt. Bei 1005 K (rotes Spektrum) verschwindet Sauerstoffsignal 2 (blaue Linie) und die Intensität (Signalfläche) nimmt um etwa 50% ab.

kann dabei unter 1 ML gehalten werden. Wird die Rückhaltung R als Funktion der Fluenz bestimmt, lässt sich aus dem Verlauf bereits eine erste Aussage über die Rückhaltungsmechanismen treffen. Abb. 4.8 links zeigt ein Abknicken der Rückhaltung über einer Fluenz von $2 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$. Dies bedeutet, dass sich ab dieser Fluenz ein Gleichgewichtszustand zwischen Akkumulation durch Implantation und Verlust von Deuterium einstellt. Eine Abtastung der Probe mit NRA zeigt lateral eine Deuteriumverteilung, die einem Abbild des Implantationsstrahlprofils entspricht. Durch die Implantation bildet sich also an der Stelle des Ionenstrahls eine mit Deuterium angereicherte Oberflächenschicht. Bei Fluenzen unterhalb des Zerstäubungsgleichgewichts ergibt eine lineare Anpassung eine Rückhaltung von $78 \pm 5\%$. Vergleicht man die hier durchgeführten Messungen mit Literaturdaten [51] (Abb. 4.8 rechts), zeigt sich im Überschneidungsgebiet eine gute Übereinstimmung, obwohl aufgrund der beschriebenen experimentellen Bedingungen davon auszugehen ist, dass die Probenoberfläche in [51] mit einer nicht näher definierten BeO-Schicht bedeckt war. In beiden Fällen wird das Zerstäubungsgleichgewicht bei etwa der gleichen Fluenz erreicht. Für beide experimentellen Reihen gelten die gleichen Werte für Ionenenergie, Beschusswinkel und Implantationstemperatur. Die maximale rückgehaltene Deuterium-Flächendichte ist etwa $2 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$. Nimmt man ein mit SDTrim.SP gerechnetes Deuterium-Tiefenprofil mit einem Maximum bei 30 nm an, ergibt dies ein maximales Konzentrationsverhältnis von $\text{D}/\text{Be} \approx 0.35$ oder eine relative Deuterium-Konzentration von $[\text{D}] \approx 0.26$ in der oberflächennahen Schicht.

Eine dynamische SDTrim.SP-Rechnung, die eine Akkumulation von Deuterium im Volumen zulässt (Abb. 4.9 links) reproduziert den Verlauf der Rückhaltung. Die lokale Maximalkonzentration von Deuterium wird auf 0.26 begrenzt. Die Tiefenprofile (rechts) zeigen, dass bei einer Fluenz von etwa $1.1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ die Maximalkonzentration von 0.26 D in einer Tiefe von 40 nm erreicht wird. Dies bedeutet, dass der Verlust von in Be implantiertem D durch Zerstäubung ge-

4 Wasserstoffrückhaltung in Beryllium

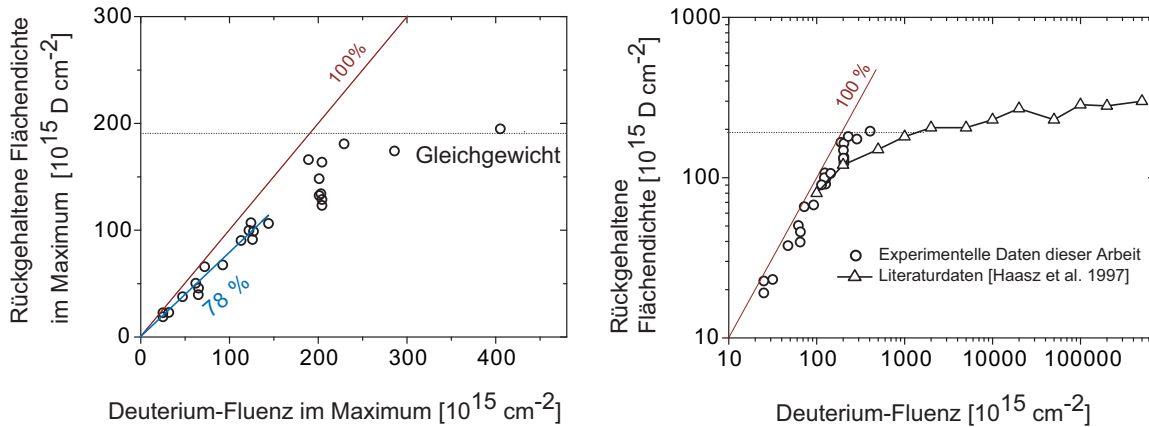


Abbildung 4.8: Rückgehaltene Deuteriumfluenz. Bei sehr niedriger Fluenz liegt die Rückhaltung bei 78% (links). Ein Vergleich mit Literaturwerten [51] (rechts, doppelt logarithmische Auftragung) zeigt im Überschneidungsgebiet gute Übereinstimmung.

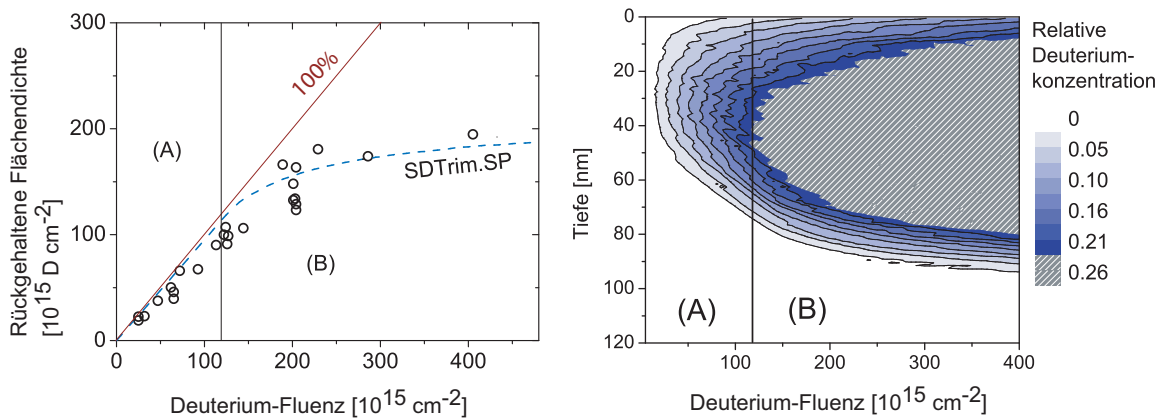


Abbildung 4.9: Vergleich der Rückhaltung mit SDTrim.SP-Berechnungen (links). Die Tiefenprofile (rechts) zeigen ein Erreichen der Maximalkonzentration von 0.26 im Bereich B in einer Tiefe von etwa 40 nm. Da SDTrim.SP eine Erhöhung der Deuteriumkonzentrationen über die Maximalkonzentration einfach ignoriert, ist die Rechnung nur im Bereich A sinnvoll.

ringer ist als die Vergrößerung der Deuteriumkonzentration im Volumen. Die Konsequenz ist ein rascher Aufbau einer hohen D-Konzentration in einer Tiefe von 40 nm (Abb. 4.9 Bereich A). In der SDTrim.SP-Rechnung wird eine lokale Deuterium-Konzentration über 0.26 einfach ignoriert. Damit wird die Rechnung für Fluenzen größer als $1.1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ (Bereich B) ungültig.

Das hier bestimmte Rückhaltungsverhalten gilt für 1 keV Ionenenergie, 0° Beschusswinkel und Implantation bei Raumtemperatur. Diese Implantationsparameter stellen einen Spezialfall dar, in einem Fusionsexperiment wie ITER ablaufenden Plasma-Wand-Wechselwirkungsprozesse. In einem Fusionsexperiment sind diese Implantationsparameter breiter gestreut. Die hier ermittelte Maximalkonzentration kann aber als eine Obergrenze angenommen werden. Flachere Beschusswinkel und höhere Substrattemperaturen verringern jeweils die Rückhaltung, da die Zerstäubungsausbeute erhöht und damit das Zerstäubungsgleichgewicht zu geringerer D-Akkumulation verschoben wird. Auch geringere Ionenenergien unter 1 keV verringern wegen geringerer Implantationstiefe die Rückhaltung. Für all diese Fälle wird die mit D angereicherte Be-Oberflächenschicht dünner und damit die rückgehaltene Flächendichte insgesamt ebenfalls

geringer. Für eine Berylliumoberfläche von etwa 700 m^2 in ITER bedeutet dies eine maximale Aufnahmefähigkeit der reinen Berylliumwand von 7 g Wasserstoffisotope.

Ein weiterer Effekt der Plasma-Wand-Wechselwirkung kann das Rückhalteverhalten jedoch drastisch ändern. Es kann zur Deponierung von Mischmaterialschichten kommen, wobei bei Beryllium vor allem eine Bedeckung der Oberfläche durch BeO und Be_2C zu erwarten sind. Dickere Oberflächenschichten können als Permeationsbarrieren wirken und auf der plasmazugewandten Seite die Desorption von Deuterium energetisch erschweren, sodass ein diffusiver Abtransport von Wasserstoff, statt über die Oberfläche, tief in das Volumen der ersten Wand stattfindet. Eine geschlossene Monolagenbedeckung kann jedoch bereits auch eine Barriere darstellen, indem die für die Wasserstoffdesorption notwendige Rekombination zu D_2 energetisch verändert wird. Ein weiterer Aspekt, der in der zweiten experimentellen Phase von ITER mit einem D-T-Plasma zum Tragen kommt, ist die neutroneninduzierte Transmutation von Beryllium in Wasserstoff [29]. Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion ${}^9\text{Be}(n,t)$ ist zwar gering, jedoch kann dieser Effekt mit der Zeit zur Bildung und Rückhaltung von Wasserstoff in beliebigen Tiefen des Berylliummaterials führen [18].

4.3 Desorptionscharakteristik von Deuterium

Im vorangegangenen Abschnitt wurde aus TPD-Messungen das Rückhaltevermögen von Beryllium für Deuterium abgeleitet, indem die Integrale über die Desorptionsraten betrachtet wurden. Jeder Messpunkt in Abb. 4.8 entspricht daher einem TPD-Spektrum. Die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Desorptionsraten, also die Form der Spektren, soll nun weiteren Aufschluss über die Rückhaltemechanismen liefern. Die Temperaturabhängigkeit ist dabei bereits indirekt ein Maß für die Energieabhängigkeiten der Freisetzungsmechanismen von implantiertem Wasserstoff aus dem Berylliumsubstrat.

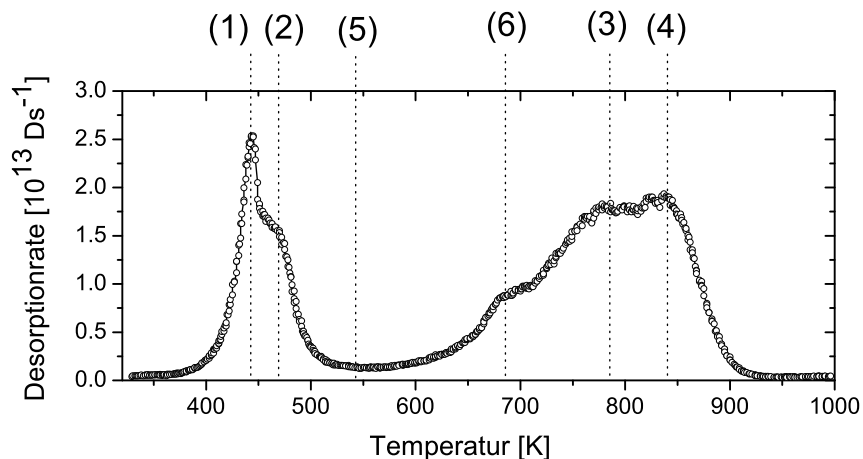


Abbildung 4.10: Ein typisches Desorptionsspektrum (TPD) der Masse 4 (D_2). Die mit dieser Methode energetisch unterscheidbare Zustände sind mit den Nummern (1) bis (6) eingezeichnet. Eine Identifizierung der Natur dieser Zustände soll im folgenden Aussagen über die Rückhaltemechanismen erlauben.

Abb. 4.10 zeigt ein typisches TPD-Spektrum der Masse 4 (D_2) aus dem Sättigungsbereich

der Rückhaltung (Beschuss mit $2 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$). Die Temperaturrampe ist $\beta = 1 \text{ K s}^{-1}$. Da D_2 nur durch Desorption aus der Probe selbst stammt, ist ein Abzug eines Untergrunddrucks nicht nötig. Das Spektrum weist generell eine zweistufige Desorption auf: eine scharf ausgeprägte "Niedertemperaturstufe" um 450 K und eine breite "Hochtemperaturstufe" von 700 bis 900 K. Die Niedertemperaturstufe setzt sich aus zwei Zuständen (1) und (2) zusammen, die Hochtemperaturstufe aus den Zuständen (3) und (4). Die beiden Bereiche sind durch einen erhöhten Untergrund (5) zwischen 500 und 600 K getrennt. Ein weiterer Zustand (6) ist als Schulter bei 700 K der Hochtemperaturstufe zu erkennen. Da der Hintergrunddruck an Wasserstoff H_2 in der Apparatur ARTOSS sehr gering gehalten werden kann (unter $2 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$), ist die Desorption von HD (Masse 3) durch die Rekombination an der Oberfläche (siehe Gleichung 4.2) um mindestens zwei Größenordnungen geringer und soll vorerst vernachlässigt werden. Die Quantifizierung der Rückhaltung kann also durch Auswertung der D_2 -Desorptionsrate ($m/q=4$) erfolgen. Aus den Spektren ergeben sich sechs energetisch unterscheidbare Bindungszustände, die Deuterium in Beryllium einnehmen kann. Um nun diesen Bindungszuständen Aktivierungsenergien für die Freisetzung zuordnen zu können, muss die Natur der Zustände ermittelt werden. Ignoriert man in erster Näherung diffusive Prozesse und modelliert die Bindungszustände wie Desorption von einer Oberfläche, lassen sich nach Redhead [87] Aktivierungsenergien für die Desorption bzw. Bindungsenergien zwischen 1.21 und 2.36 eV den Zuständen zuordnen (Tab. 4.2 auf Seite 89). Da jedoch dieser Ansatz a) nur für Reaktionen 1. Ordnung gilt und b) volumendiffusive Prozesse bei der Desorption von implantierten Gasen durchaus eine Rolle spielen, ist diese Auswertung nicht gerechtfertigt.

Wird Wasserstoff lokal am Ort der Implantation, d.h. im Berylliumvolumen, festgesetzt (siehe Abschnitt 4.2), bestimmt eine ganze Kette von temperaturabhängigen Vorgängen die beobachteten Desorptionsraten. Zunächst muss Wasserstoff aus dem momentanen Bindungszustand in einen mobilen Zustand wechseln. Dies passiert beim Erreichen der zur Lösung der Bindung nötigen Temperatur. Diese Temperatur entspricht jedoch nicht notwendigerweise der gemessenen Temperatur der Desorptionsspitze. Durch diffusive Prozesse von mobilem zu mobilem Zustand erreicht Wasserstoff die Berylliumoberfläche. Dabei kann es auch wieder zur Festsetzung in anderen Bindungszuständen kommen. Auf der Oberfläche muss in den hier diskutierten Temperaturbereichen zunächst Rekombination zu molekularem Deuterium über



oder bei Anwesenheit von H auch zum Isotopenmischmolekül HD



erfolgen, bevor Desorption ins Vakuum erfolgen kann. Die gemessenen Desorptionsspitzen werden also durch eine Überlagerung all dieser (temperaturabhängigen) Einzelprozesse bestimmt. Jedoch ist EIN Schritt in der Regel raten- und damit für die gesamte Kette geschwindigkeitsbestimmend. Durch Identifizierung des ratenlimitierenden Schritts und Anwendung des passenden Modells lässt sich für diesen Schritt eine entsprechende Aktivierungsenergie aus den TPD-Messungen bestimmen.

Zunächst soll die Fluenzabhängigkeit der Bindungszustände Hinweise über deren Natur liefern. Abbildung 4.11 zeigt eine Spektrenserie bei zunehmender Beschussfluenz bis zum Beginn des Sättigungsbereichs der Rückhaltung. Die Spektren werden in zufälliger Reihenfolge aufgezeichnet, um einen Einfluss der Probenhistorie auszuschließen.

Auffällig ist eine sequentielle Besetzung der Zustände $(4) \Rightarrow (3) \Rightarrow (2) \Rightarrow (1)$, also von der höchsten beobachteten Desorptionstemperatur bei 880 K zur niedrigsten bei etwa 450 K. Die

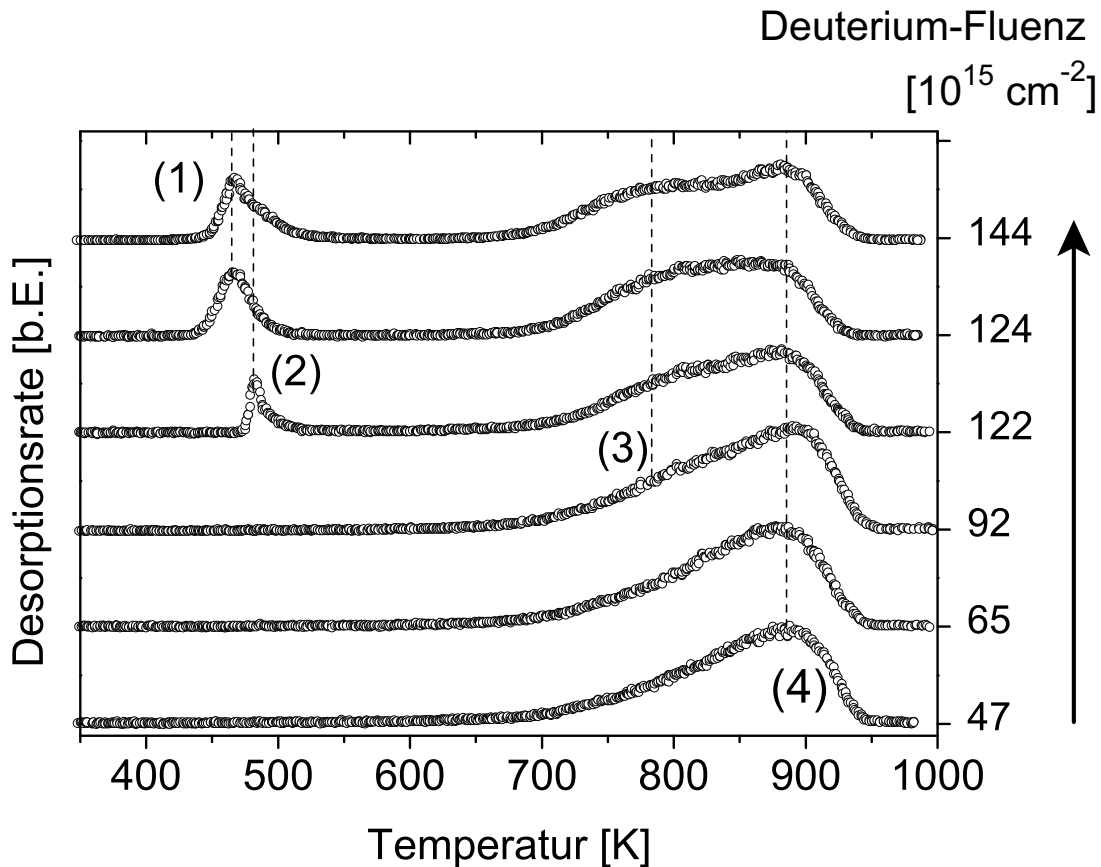


Abbildung 4.11: Fluenzabhängigkeit der Desorptionszustände. Die Spektren zeigen eine sequentielle Besetzung der Zustände $(4) \Rightarrow (3) \Rightarrow (2) \Rightarrow (1)$. Dies deutet auf eine lokale Sättigung der verfügbaren Zustände hin.

Zustände (3) und (4) werden bereits bei sehr niedrigen Fluenzen besetzt, jedoch ändert sich bei erhöhter Fluenz das Besetzungsverhältnis. Mit zunehmender Fluenz wird relativ gesehen mehr Deuterium in Zustand (3) gebunden. Die Zustände (1) und (2) zeigen ein Schwellenverhalten. Die Besetzung erfolgt erst ab einer Fluenz von etwa $1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$. Die Fluenzabhängigkeit des Auftretens dieser Desorptionsspitzen wurde bereits von Markin et al. [76] beobachtet. Die Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass für die beiden Bereiche (1/2) und (3/4) unterschiedliche Mechanismen wirksam sind und daher zur Beschreibung unterschiedliche Modelle angewendet werden müssen. In den folgenden Abschnitten sollen daher die beiden Desorptionsstufen diskutiert und getrennt modelliert werden.

4.3.1 Hochtemperaturstufe

Wie in Abschnitt 4.2 bereits erwähnt, zeigt ein laterales Profil der rückgehaltenen Deuteriumflächendichte in Beryllium ein Abbild des Ionenstrahlprofils. Deuterium wird also am Ort seiner Implantation festgesetzt. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu Literaturwerten für die Diffusion von Deuterium in Beryllium. Abramov et al. [2] beschreiben die Diffusivität als

$$D(T) = 6.7 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{0.29 \text{ eV}}{kT}\right) \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right] \quad (4.3)$$

4 Wasserstoffrückhaltung in Beryllium

Ermittelt wurde dies für Berylliummaterialien unterschiedlicher Reinheit durch gasgetriebene Permeation. Gleichung 4.3 gilt dabei als beste Näherung für reines Beryllium. Aus der "random walk expression" lässt sich daraus die effektive Diffusionslänge L eines Teilchens bei gegebener Temperatur T und Diffusivität $D(T)$ abschätzen:

$$L \approx (D(T) \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Für 300 K und $t = 1$ min ergibt sich eine Diffusionslänge von $2.2 \mu\text{m}$. Im Mittel kann ein Deuteriumatom also eine Distanz von $2.2 \mu\text{m}$ in Beryllium bei Raumtemperatur in 1 min durch Zufallssprünge zwischen mobilen Zuständen durchqueren. Im Rahmen des zeitlichen Ablaufs der hier durchgeführten Experimente würde dies einer Homogenisierung der Deuteriumkonzentration in der gesamten Probe entsprechen. Für die Festsetzung von Deuterium nach der Implantation spielt die Diffusion (durch das ungestörte Gitter) also keine Rolle. Diese Betrachtungen zeigen, dass der initiale Festsetzungsmechanismus auf Bindungen zu Defektstellen beruhen muss. "Defektstelle" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass es sich um einen ausgezeichneten Zustand im Berylliumvolumen handelt, der ungleich einem mobilen Zustand ist. Das in der Spektrenserie 4.11 gezeigte Verhalten bei steigender Deuteriumfluenz lässt sich also erklären, wenn man eine lokale Sättigung der zur Verfügung stehenden Defektstellen mit Deuterium annimmt. Weiterhin ist dieses Verhalten nur erklärbar, wenn die Zustände durch diffusive Prozesse erreicht werden, sodass energetisch günstigere Zustände (d.h. größere Bindungsenergie und damit höhere Desorptionstemperaturen) zuerst besetzt werden. Dieser Mechanismus löst auch den Widerspruch zwischen der hohen Diffusivität und der lokalen Festsetzung von Deuterium bei Raumtemperatur. Bei niedrigen Fluenzen weit unterhalb des Auftretens der Niedertemperaturstufe können die Abläufe der einzelnen Kollisionskaskaden als nahezu unabhängig voneinander betrachtet werden. Eine Wechselwirkung der Deuteriumatome untereinander ist ausgeschlossen. Auch die während der Implantation erzeugten Defekte beschränken sich lokal auf eine einzelne, unabhängige Kaskade. Die Besetzung des ersten Zustands (4) erfolgt durch Implantation in ein zunächst ungestörtes Berylliumgitter (siehe Abschnitt 4.1.3). Am Ende der Trajektorie der Kollisionskaskade kommt Deuterium zunächst in einem bei der Implantationstemperatur (=Raumtemperatur) mobilen Zustand zu liegen. Dieser Zustand muss einem Platz im ungestörten Gitter entsprechen, damit eine weitere Verteilung durch Diffusion bei Raumtemperatur möglich ist. Durch Diffusion wird lokal der nächstgelegene und energetisch günstigere Bindungsplatz (Zustand 3 oder 4) erreicht und besetzt. Die allmähliche lokale Sättigung des Zustands (4) führt zu einer Verschiebung des Besetzungsverhältnisses zwischen (3) und (4). Die Gesamtbesetzung skaliert aber weiterhin mit zunehmender Fluenz, d.h. die Rückhaltung beträgt für den Fluenzbereich $0 - 1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ konstant etwa 78%. Während der Desorption kann D bei einer Temperatur von 770 K aus Bindungszustand (3) in einen mobilen Zustand wechseln. Diffusion zur Oberfläche und dortige Rekombination führt zur Beobachtung der Desorptionsspitze bei 770 K. Wäre Zustand (4) im Berylliumgitter intrinsisch vorhanden, d.h. homogen im Volumen verteilt, würde Deuterium bei der Diffusion an die Oberfläche in einem (freien) Bindungszustand (4) festgesetzt werden. Die Desorptionsspitze (3) würde nicht messbar sein, was bedeutet, dass zumindest Bindungszustand (4) in der Konzentration begrenzt sein muss. Desorptionmessungen von gasbeladenem Beryllium von Macaulay-Newcombe et al. [75] zeigen ebenfalls Desorptionsspitzen bei Temperaturen von etwa 770 und 880 K, also analog den hier beobachteten Zuständen (3) und (4). Das Besetzungsverhältnis ist bei diesen Experimenten von der Herstellungsart der metallischen Berylliumproben abhängig. Diese Übereinstimmung unterstützt die Zuweisung der Zustände zu Defektstellen im Be-Gitter, da diese (strukturellen) Abweichungen vom ungestörten Gitter hauptsächlich von der Herstellungsart des Berylliums abhängen. Auch in [102] wurden diese Zustände durch Bindung

an Defekte im Berylliumgitter beschrieben. Neutronenbestrahlte Berylliumproben, also Beryllium mit Punktdefekten (Versetzungen, Schleifen), zeigen eine erhöhte Tritiumaufnahme aus der Gasphase (bis zu Faktor 10, je nach Schädigungsgrad) mit einer Freisetzungstemperatur von über 700 K. Auch diese Beobachtungen unterstützen die Zuweisung der Zustände, sowie den Besetzungsmechanismus durch Diffusion.

Damit sind zunächst die Desorptionsspitzen bei 770 K und 880 K den Bindungszuständen (3) und (4) zugeordnet und identifiziert. Beide Bindungszustände sind (punktuelle) Defektstellen im Berylliumgitter, die durch die Implantation erzeugt werden. Zumindest Zustand (4) ist lokal in der Konzentration begrenzt und abgesättigt. Für Beschussfluenzen $< 1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ sind damit die Substratstruktur, die chemische Zusammensetzung und die Natur der möglichen Bindungszustände für Deuterium definiert. Damit lässt sich ein Modell der Vorgänge mit TMAP7 erstellen, die Desorptionsspektren simulieren und charakteristische Kenngrößen für das System Be-D ermitteln.

4.3.2 Modellierung mit TMAP7

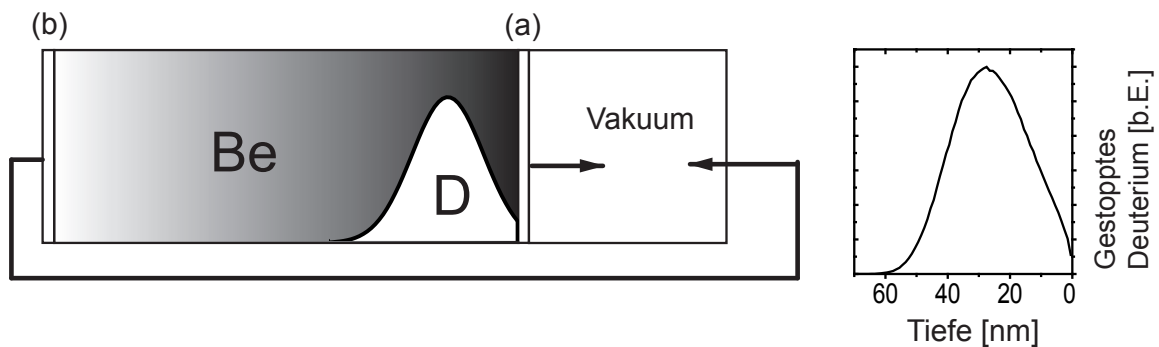


Abbildung 4.12: Schema des eindimensionalen TMAP7-Modells (links). Das Be-Volumen wird von den Oberflächen (a) und (b) begrenzt. Beide Gasflüsse von und zu den Oberflächen sind mit einem Vakuumvolumen verbunden. Das modellierte Deuterium-Tiefenprofil ist gaußförmig angenähert. Oberfläche (b) wird beheizt. Die rechte Abbildung zeigt das mit SDTrim.SP (statisch) berechnete Deuterium-Tiefenprofil und refertigt die Annäherung durch ein Gaußprofil.

Nach der Diskussion der Natur der Deuteriumbindungszustände im vorangegangenen Abschnitt lässt sich mit TMAP7 ein Modell eines Desorptionsexperiments erstellen. Daraus sollen die Aktivierungsenergien für die Freisetzung aus den Zuständen (3) und (4) (siehe Abschnitt 4.3) gewonnen werden. Unter der Annahme einer Freisetzung durch einen Reaktionsmechanismus erster Ordnung, d.h. $D_{\text{gebunden}} \rightleftharpoons D_{\text{mobil}}$ kann aus der ermittelten Aktivierungsenergie eine Bindungsenergie für diesen Zustand gewonnen werden.

Das TMAP7-Modell (Abb. 4.12) bildet die Probe als ein eindimensionales Berylliumvolumen ab. Das Volumen ist in 150 Schichten ("nodes") mit identischen Eigenschaften unterteilt. 100 Schichten auf der Vorderseite sind jeweils 1 nm dick, um die Implantationsprofile aufnehmen zu können. 50 Segmente bilden den Rest der Probe zu jeweils 10 μm Dicke. An der Vorderseite wird, basierend auf statischen SDTrim.SP-Rechnungen, ein gaußförmig angenähertes Deuterium-Tiefenprofil vorgegeben. Die Konzentrationsprofile der Bindungszustände (3) und (4) entsprechen diesem Tiefenprofil, da sie, wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert, als ioneninduzierte Defekte interpretiert werden können. Die gesamte gemessene Deuterium-Flächendichte eines Desorptionsexperiments wird auf die beiden Zustände verteilt. Diese Aufteilung ist ein freier Parameter der

Parameter	Eingangswert	Quelle
Beryllium		
Dichte	1.85 g cm^{-3}	Holleman et al. [52]
Oberfläche	$1.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$	D_3^+ -Strahlprofil
Dicke	$5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	Probendicke
Gitterkonstante	$a = 0.228 \text{ nm}$	Holleman et al. [52]
Temperaturrampe	Tabelle	lineare Anpassung
Deuterium		
Diffusivität	$D = 6.7 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{0.29 \text{ eV}}{kT}\right)$	Abramov et al. [2]
Löslichkeit	$S = 7.16 \cdot 10^{27} \exp\left(-\frac{0.10 \text{ eV}}{kT}\right)$	Shapovalov et al. [27, 92]
Bindungszustand 3:		
Profil	Gaussverteilung	SDTrim.SP
Freisetzung	$K_{R3} = 10^{13} \exp\left(-\frac{E_{R3}}{kT}\right)$	Anpassungsparameter E_{R3}
Bindungszustand 4:		
Profil	Gaussverteilung	SDTrim.SP
Freisetzung	$K_{R4} = 10^{13} \exp\left(-\frac{E_{R4}}{kT}\right)$	Anpassungsparameter E_{R4}
Besetzungsraten	$K_T = 1.28 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{0.29 \text{ eV}}{kT}\right)$	$K_T = \frac{D_0}{a^2} \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$
Deuteriumprofil	Besetzung Zustände 3 und 4	Anpassungsparameter
Deuteriumflächendichte	Rückhaltung	Experiment

Tabelle 4.1: Parameterübersicht des TMAP7-Modells. Die Konzentrationsprofile für die Bindungszustände 3 und 4 sind durch Gaußprofile im Modell realisiert. Das Maximum und die Halbwertsbreite der Gaußprofile sind durch SDTrim.SP-Rechnungen bestimmt (siehe auch Abb. 4.12).

Rechnung. Anschließend wird die Oberfläche (b) der Rückseite der Probe linear aufgeheizt (300 - 1000 K). Die Gasflüsse von und zu den Oberflächen (a) und (b) der Vorder- und Rückseite des Berylliumvolumens sind über ein Vakuumvolumen mit einem konstanten D_2 -Partialdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar verbunden. Da die Druckänderungen im Vakuumvolumen während eines Desorptionsexperiments sehr gering sind, ist ein konstanter Partialdruck von D_2 im Volumen gerechtfertigt. Die Summe der D_2 -Gasflüsse (mal der Fläche des Implantationsflecks) in das Volumen entsprechen den experimentell bestimmten Desorptionsraten. Für ein zweiatomiges Gas wie Deuterium erfolgt an der Oberfläche eine Rekombination nach



mit der Reaktionsrate K_O der Desorption

$$K_O = 10^{13} \exp\left(\frac{-0.85}{kT}\right) \quad (4.6)$$

Lossev et al. [71] haben die (Oberflächen-) Desorptionsenergie von 0.85 eV durch Experimente mit Adsorption von atomarem Deuterium auf Beryllium bestimmt. Die Oberflächenprozesse werden über eine Flussbilanz mit dem Vakuumvolumen nachgebildet ("rate limited"). In diesem Berechnungsmodus bleibt die Konzentration von D_2 auf der Oberfläche null, d.h. eine erfolgreiche Rekombination führt sofort zu einer Desorption. Für die Gegenrichtung, also die Reaktion $D_2 \rightarrow 2D$, gilt analog, dass jedes adsorbierte D_2 -Molekül auf der Oberfläche sofort dissoziiert.

Der Vorgang wird im Modell durch die molekulare Auftreffrate

$$K_A = \frac{p(\text{D}_2)}{\sqrt{2\pi M(\text{D}_2)kT}} \quad (4.7)$$

aus der Gasphase nachgebildet.

Die Lagen der beiden Spitzen in den Desorptionsraten sind von den Freisetzungs- und Festsetzungsrate der Bindungszustände abhängig. Die Festsetzungsrate bildet die Sprünge eines mobilen Deuteriumatoms durch das ungestörte Gitter von einem mobilen Zustand in einen Bindungszustand nach:

$$K_T = \frac{D_0}{a^2} \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad (4.8)$$

Sie ist primär von der Diffusivität $D(T)$ und der Gitterkonstante a abhängig. Die Freisetzungsrates wird beschrieben als

$$K_{Rx} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_{Rx}}{kT}\right) \quad (4.9)$$

Als Frequenzfaktor wird $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ angenommen, was der typischen Sprungfrequenz eines Atoms im Gitter entspricht. Die Aktivierungsenergien E_{Rx} der beiden Bindungszustände $x = 3$ und $x = 4$ sind im Modell der zweite (und dritte) freie Parameter, der hauptsächlich die Lage der Spitzen in den Desorptionsraten bestimmt. Tabelle 4.1 alle verwendeten Parameter des TMAP7-Modells zusammen. Die manuelle Anpassung des Besetzungsverhältnisses von Zustand (3) und (4) ergibt etwa eine 1:1-Verteilung. Die Aktivierungsenergien ergeben sich zu $E_{R3} = 1.88 \text{ eV}$ für Zustand (3) und $E_{R4} = 2.05 \text{ eV}$ für Zustand (4). Abbildung 4.13 zeigt beispielhaft eine Anpassung einer TMAP7-Rechnung an experimentelle Daten. Im Experiment wurde eine Fluenz von etwa $0.9 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ implantiert, also unterhalb der Schwelle für das Erscheinen der Niedertemperaturstufe. Die Desorptionsraten von Experiment (rot) und Modell (blau) zeigen eine gute Übereinstimmung. Rechnungen mit jeweils nur Zustand (3) und (4) verdeutlichen die beiden Komponenten der gesamten Desorptionsrate. Wie an der Form der gesamten Desorptionsrate (blau) zu erkennen ist, ist diese Rate nicht die Summe der beiden einzelnen Freisetzungsrates (grün, Zustand 3 und türkis, Zustand 4) aus den Bindungszuständen. Vielmehr ergibt sich die Gesamtrate aus der Überlagerung von Freisetzungs-, Festsetzungs-, Diffusions- und Rekombinationsprozessen. Die Rechnungen zeigen auch, dass die Desorptionsflüsse über die (beheizte) Rückseite der Probe um 5 Größenordnungen kleiner sind als die Flüsse über die Vorderseite. Für die Rückhaltung und mechanistischen Betrachtungen kann daher die ungeräumte und undefinierte Probenrückseite vernachlässigt werden.

Abbildung 4.14 zeigt die Anwendung des Modells auf Experimente mit verschiedenen Beschussfluenzen und Heizraten. Die Abweichungen in der Temperatur resultieren aus Unterschieden in den gemessenen und modellierten Temperaturverläufen. Auffällig ist jedoch, dass die, v.a. bei einer Heizrate von 4 K s^{-1} , experimentell klar aufgelöste Doppelspitzenstruktur im Modell nicht nachgebildet wird. Eine Veränderung von Parametern wie Diffusivität oder den Tiefenprofilen führt zu keiner Verbesserung der Anpassung. Jedoch führt eine Veränderung z.B. der Gitterkonstanten in Gleichung 4.8 zu einem rascheren Anstieg der Desorptionsraten, also einer Verschmälerung der Spitzen. Dies kann als Hinweis auf fehlende Details der Vorgänge im Modell, v.a. der Veränderung der Substratparameter durch die Defekte, gewertet werden. Um hierzu eine Anpassung vorzunehmen, sind tiefere Untersuchungen der Nanostruktur, d.h. die Veränderung des Substrates durch die Defekte, nötig. Diese Daten stehen in dieser Arbeit jedoch nicht zur Verfügung.

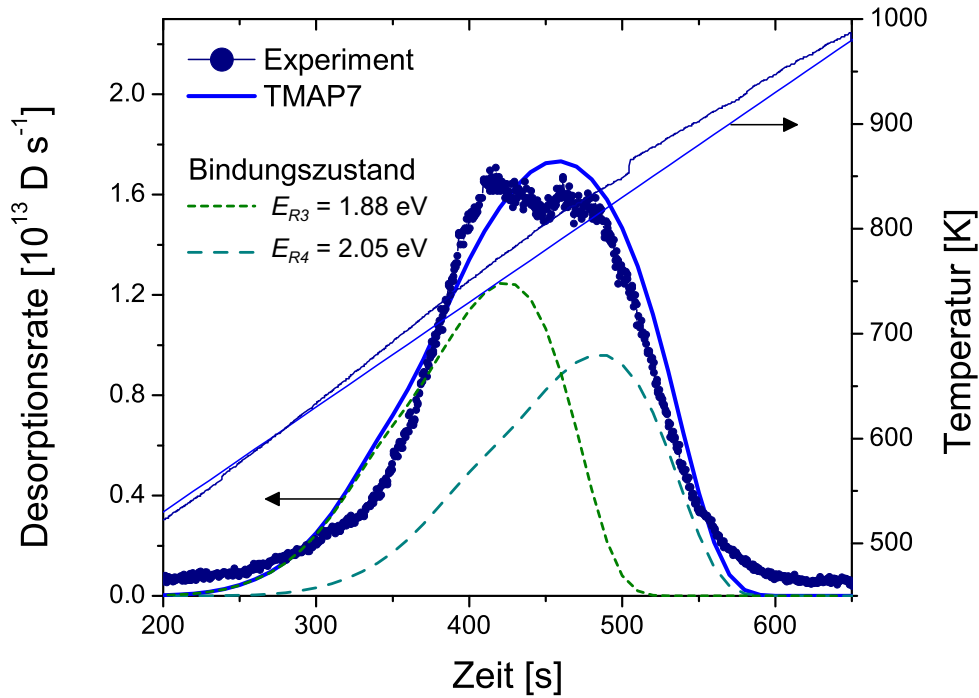


Abbildung 4.13: *Ergebniss der Anpassung der TMAP7-Simulation. Die Desorptionsrate des Experiments entspricht der Summe der Flüsse von D_2 von den beiden Oberflächen aus Abb. 4.12(1) und (2) in das Vakuumvolumen, multipliziert mit der Probenfläche. Energiebarrieren von $E_{R3} = 1.88 \text{ eV}$ und $E_{R4} = 2.05 \text{ eV}$ reproduzieren das experimentelle Desorptionsspektrum. Insgesamt ist der simulierte Desorptionsverlauf jedoch breiter als der experimentell bestimmte.*

4.3.3 Niedertemperaturstufe

Lossev et al. haben die Desorption von atomar adsorbiertem Deuterium auf einer sauberen Berylliumoberfläche untersucht und dabei eine Spitze in der Desorptionsrate bei 430 K gemessen. Der Desorptionsmechanismus wurde als eine Reaktion 2. Ordnung (Rekombination nach Gleichung 4.1) mit einer Aktivierungsenergie von 0.85 eV und einem Frequenzfaktor von 10^{-4} s^{-1} identifiziert. Die Desorptionstemperatur der Oberflächendesorption von 430 K ist sehr ähnlich der Freisetzungstemperatur des Zustands (1) bei 450 K. Dies legt zunächst den Schluss nahe, dass die Bindungszustände (1) und (2) der Niedertemperaturstufe mit Desorption von einer Berylliumoberfläche zu tun haben könnten. Die Menge an freigesetztem Deuterium aus den Zuständen (1) und (2) entspricht im Sättigungsbereich der Rückhaltung etwa $60 \cdot 10^{15} \text{ D cm}^{-2}$. Für eine Oberflächendesorption müsste die Probenoberfläche groß genug sein, um die gemessene Menge Deuterium aufzunehmen. Nach Lossev et al. beträgt die Sättigungsbedeckung der Berylliumoberfläche mit Deuterium $\Theta_{Max} = 0.5$, was einer maximalen Menge von ca. $1 \cdot 10^{15} \text{ D cm}^{-2}$ entspricht. Wären die Zustände (1) und (2) der Probenoberfläche zuzuordnen, müsste die Oberfläche eine genügende Rauigkeit aufweisen, damit sie 60 mal größer wird als die projizierte (flache) Probenoberfläche. Obwohl durch die AFM-Messungen die Topologie der Probe bekannt ist (siehe Abschnitt 4.1.3), ist für die hier diskutierten Vorgänge eine Rauigkeit auf der atomaren Größenskala ($< 1 \text{ nm}$) ausschlaggebend, die jedoch außerhalb der Auflösung des hier verwendeten Gerätes liegt.

Um die Rauigkeit der Probe bis zu atomaren Abständen abzuschätzen, wurden AFM-Aufnahmen verschiedener Auflösung (Abb. 4.5) mit verschiedenen Schrittweiten trianguliert, d.h. die

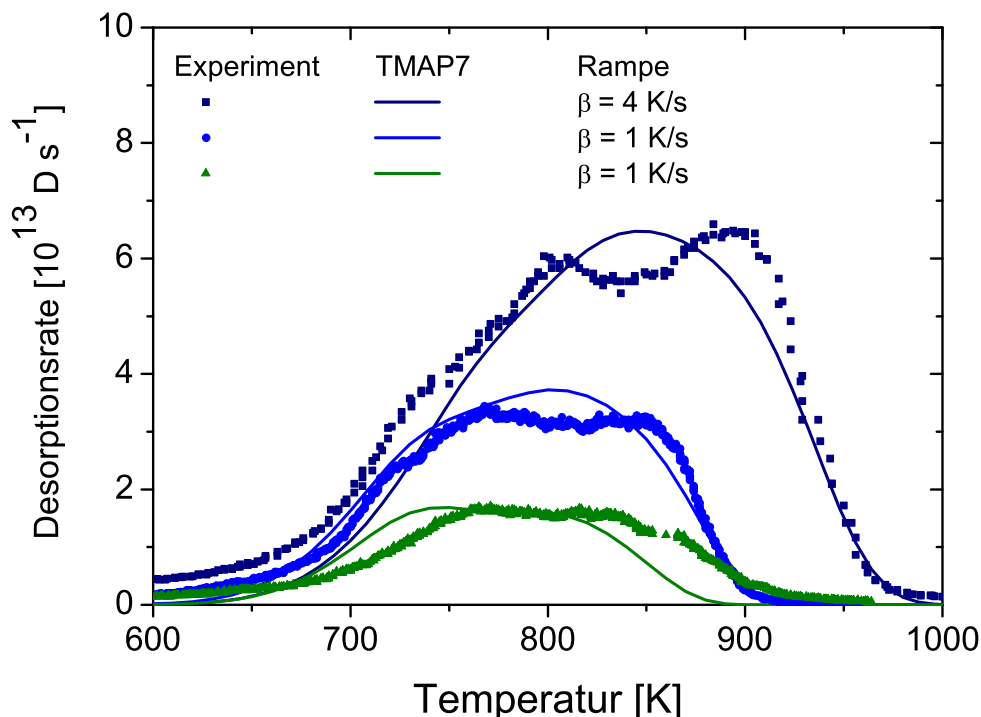


Abbildung 4.14: Vergleich von verschiedenen experimentellen Desorptionsspektren und den entsprechenden TMAP7-Rechnungen. Variiert wurde jeweils nur die Heizrampe und implantierte Menge. Die Abweichungen in den Signallagen stammen von Abweichungen in den gemessenen und berechneten Heizrampen.

Oberfläche mit (gekippeten) gleichschenkligen und rechtwinkligen Dreieckflächen unterschiedlicher Größe bedeckt. Die Summe der Dreiecksflächen ergibt den Flächeninhalt der rauen Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Rastergröße, also der Seitenlänge der Dreiecke. Das Verhältnis von triangulierter (rauer) Oberfläche I zu projizierter (flacher) Oberfläche I_P steigt mit sinkender Rastergröße an, da der Einfluss der Rauigkeit immer stärker wird. In einer logarithmischen Auftragung der Rastergröße gegen das Verhältnis $\frac{I}{I_P}$ (Abb. 4.15) lässt sich durch Anpassung mit einer exponentiell abfallenden Funktion das Verhältnis zu atomaren Abständen extrapolieren. Ein Rauschen und damit eine durch die Messung bedingte Rauigkeit in den Bildern würde sich in dieser Auftragung als ein sprunghafter Anstieg des Verhältnisses bei Erreichen der kleinsten Rastergröße, also dem Bildpunktabstand der AFM-Messung, zeigen. Für die Berylliumprobe ergibt diese Betrachtung ein Oberflächenverhältnis von etwa 1.15 ± 0.05 . Damit können die Bindungszustände (1) und (2) keinesfalls Oberflächenbindungsplätzen zugeordnet werden, auch wenn die Desorptionstemperaturen eine Ähnlichkeit in der Bindungsenergie vermuten lassen.

In Abschnitt 4.2 wurde durch SDTrim.SP Rechnung gezeigt, dass es ab einer Beschussfluenz von $1.1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ zu einer Übersättigung des Berylliumvolumens mit Deuterium kommt. Diese Fluenz korreliert direkt mit der Niedertemperaturstufe. Abb. 4.16 zeigt deutlich das beobachtete Schwellenverhalten im Auftreten der Niedertemperaturstufe. Im Fluenzbereich (A) wird Deuterium, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, zunächst in ioneninduzierten Defekten nahe am Ende der Kollisionskaskade gebunden. Im Bereich (B) ist die Maximalkonzentration im Maximum des Implantationsprofils erreicht, was zur Bildung der Bindungszustände (1) und (2) führt. Im Fluenzbereich (C) erreicht die Rückhaltung das Sättigungsniveau. Der maximale Anteil der Niedertemperaturstufe an der gesamten Rückhaltung beträgt etwa 30%. Es sei an

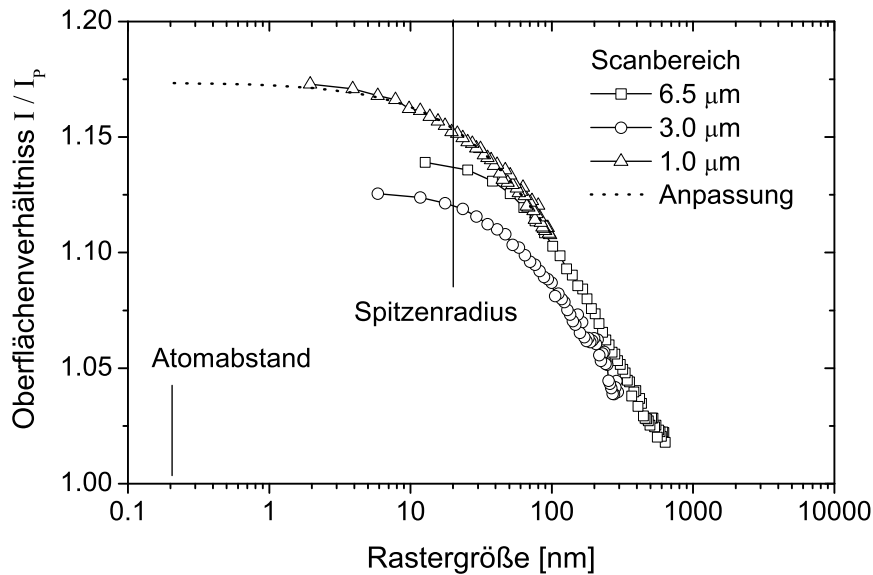


Abbildung 4.15: Bestimmung der Oberflächenrauigkeit der mit Deuterium beschossenen Berylliumprobe durch Triangulation von AFM-Messungen. Das Verhältnis von triangulierter Oberfläche I zu projizierter Oberfläche I_P lässt sich zu etwa 1.15 ± 0.05 bei atomaren Abständen extrapolieren.

dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die Spektren zu den Messpunkten in Abb. 4.16 in zufälliger Reihenfolge aufgezeichnet wurden, sodass die Bindungszustände der Niedertemperaturstufe bei jeder Beschussfluenz über $1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ erneut erst durch die Übersättigung gebildet werden. Nach der vollständigen Desorption des Deuteriums ist die Probe also wieder in einem definierten Ursprungszustand. Diese Interpretation der Messergebnisse bedeutet, dass es zu strukturellen Veränderungen im Berylliumvolumen kommt. Es werden Bereiche erzeugt, die andere hier relevante Eigenschaften wie Diffusivität oder Dichte aufweisen. Da TMAP7 nur ein statisches Substrat berücksichtigt und die Veränderungen nicht genauer charakterisiert werden können, ist eine Modellierung der Prozesse nach der Übersättigung mit TMAP7 nicht möglich.

4.3.4 Modellierung nach Polanyi-Wigner

Unter gewissen Annahmen lässt sich ein einfaches Modell des Freisetzungsvorganges aus den Zuständen der Niedertemperaturstufe erstellen. Eine Voraussetzung ist, dass die Geschwindigkeit des Freisetzungsvorganges nur durch einen ratenlimitierenden Schritt bestimmt wird. Die Temperaturabhängigkeit dieses Schrittes muss sich durch einen Arrhenius-Ausdruck beschreiben lassen. Dies ist insofern gerechtfertigt, als erstens anzunehmen ist, dass die Diffusivität bei der Freisetzungstemperatur so schnell ist, dass sie zu keiner signifikanten Verzögerung führt. Zweitens kann davon ausgegangen werden, dass alle Bindungsplätze der Hochtemperaturstufe besetzt sind und somit ein Fest- und Freisetzungsgleichgewicht mit diesen Zuständen unterhalb von 600 K vernachlässigt werden kann. Unter diesen Umständen lässt sich die Freisetzungsrates nach einem als Polanyi-Wigner-Gleichung [57] bezeichnetem Ausdruck beschreiben als

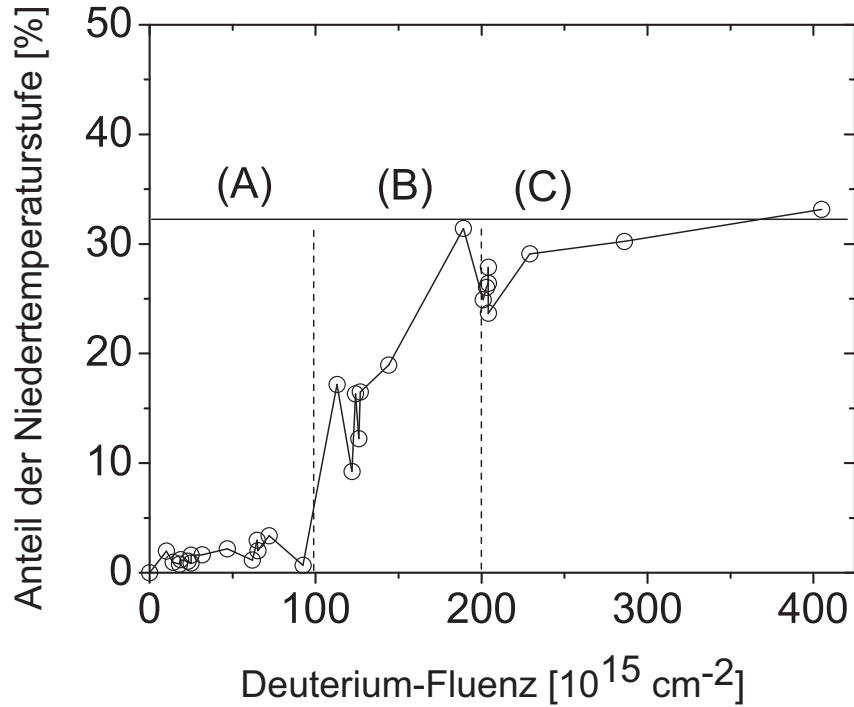


Abbildung 4.16: Anteil der Niedertemperaturstufe (Bindungszustände (1) und (2)) an der gesamten Rückhaltung als Funktion der Beschussfluenz. Die Zustände werden erst ab einer Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$ erzeugt (B). Im Bereich der Sättigung der Rückhaltung (C) sind 30% der rückgehaltenen Deuteriumflächendichte in den Zuständen (1) und (2) gebunden.

$$R(\Theta, T) = -\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \frac{dT}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \beta = \nu_n \Theta^n \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right) \quad (4.10)$$

Dabei wird die Desorptionsrate R als Funktion der Temperatur T [K] (bzw. der Temperaturrampe $\beta = dT/dt$) und der Bedeckung Θ bei einer Reaktionsordnung n , dem Frequenzfaktor ν [s^{-1}] und der Aktivierungsenergie E_R [eV] beschrieben. Streng genommen leitet sich dieser Ansatz aus der Betrachtung von Desorptionsvorgängen von Oberflächen ab. Für den hier diskutierten Vorgang ist die Reaktionsordnung $n = 1$, da eine Oberflächendesorption und damit Rekombinationsreaktion als ratenlimitierender Schritt bereits ausgeschlossen werden konnte. Für eine Anpassung von ν und E_R für die beiden Bindungszustände (1) und (2) wird die berechnete Rate R iterativ für ein Zeitintervall Δt von der Restbedeckung Θ abgezogen und die Temperatur um ΔT erhöht. In das so modellierte Desorptionsspektrum lässt sich auch die gemessene Temperaturrampe als Messwertpaare $(\Delta t, \Delta T)$ integrieren, was eine genauere Anpassung der Spektren ermöglicht und einen direkten Vergleich von Desorptionsraten als Funktion der Temperatur (statt der Zeit) ermöglicht. Ein Frequenzfaktor von typischerweise $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ergibt Aktivierungsenergien bzw. Bindungsenergien von $E_{R1} = 1.25 \text{ eV}$ und $E_{R2} = 1.33 \text{ eV}$ für die Bindungszustände (1) bzw. (2). Der Vergleich der experimentellen und berechneten Raten in Abb. 4.17 demonstriert, dass das hier angewendete einfache Modell für unterschiedliche Fluenzen und Temperaturrampen die Messergebnisse recht gut wiedergibt. Das Rauschen in den berechneten Desorptionsraten resultiert aus der Vorgabe der durch ein Thermoelement auf der Probe gemessenen Temperaturverläufe.

Jedoch sind, ähnlich wie in Abschnitt 4.3.1 auch beobachtet, die berechneten Ratenverläufe

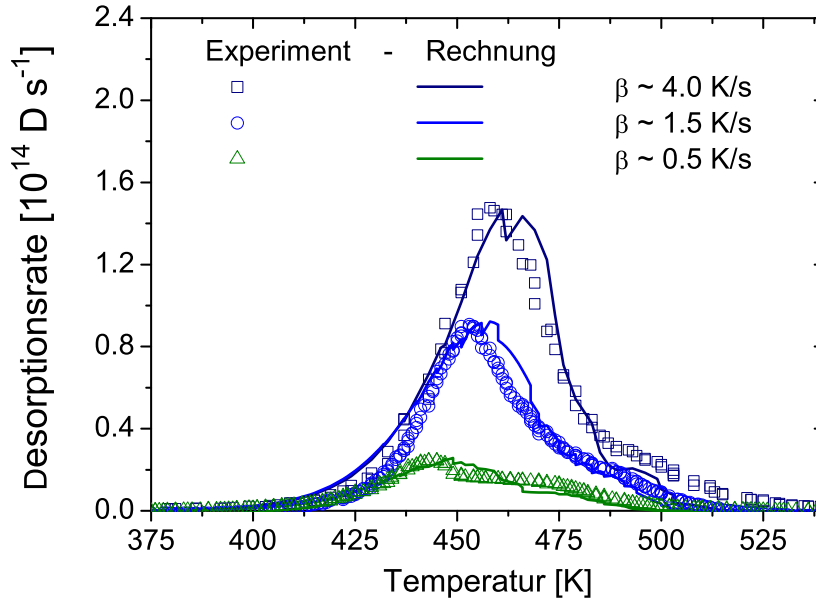
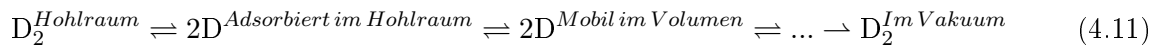


Abbildung 4.17: Vergleich von Experimenten und entsprechender Modellierung der Niedertemperaturstufe durch die Ploanyi-Wigner-Gleichung für verschiedene (mittlere) Temperaturrampen β . Der im Experiment gemessene Temperaturverlauf ist in die Modellrechnungen einbezogen, wodurch sich das "Rauschen" in den gerechneten Raten ergibt. Die unterschiedlichen Maximalraten sind vor allem durch die Auftragung als Spektren (Rate gegen Temperatur) bedingt.

fe vor allem aus Zustand (1) breiter ausgeprägt, obwohl eigentlich die experimentellen Verläufe wegen der endlichen Pumpleistung des Vakuumsystems breiter sein sollten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine der oben genannten Voraussetzungen, nämlich dass sich der Freisetzungsprozess als ein Arrhenius-Ausdruck beschreiben lassen muss, möglicherweise nicht zutrifft. In der Tat lässt sich in diesem Modell die Verlaufsform (v.a. die Signalbreite) besser anpassen, wenn ein unrealistisch hoher Frequenzfaktor von $\nu = 10^{20} \text{ s}^{-1}$ angenommen wird. Dies bedingt aber eine Aktivierungsenergie von $E_{R1} \approx 2.25 \text{ eV}$, was der Bindungsenergie von D im D_2 -Molekül entspricht (2.28 eV)[16]. Der hohe Frequenzfaktor wäre demzufolge ein Hinweis auf die Natur des übersättigten Zustandes des Berylliumgitters. Liegt Wasserstoff als D_2 -Molekül in abgeschlossenen nanoskaligen Hohlräumen im Volumen vor, wie von einigen Autoren [30, 76] vorgeschlagen wird, hat bei gesättigten Zuständen (3) und (4) die Dissoziation an der inneren Oberfläche der Hohlräume die höchste Aktivierungsbarriere. Um über die Probenoberfläche ins Vakuum zu desorbieren, muss ein D_2 -Molekül also zuerst im Volumen dissoziieren und von einem oberflächenadsorbierten Zustand in einen Volumenzustand wechseln, um danach als mobiles Deuteriumatom die (äußere) Probenoberfläche zu erreichen. Die Temperatur von 470 K reicht jedoch unter normalen Bedingungen nicht aus, um die Aktivierungsenergie von 2.2 eV zu überschreiten. Für eine Ausbildung von Mikrorissen im Berylliumgitter reicht eine Temperaturerhöhung auf 470 K ebenfalls nicht aus, da die (relative) Druckerhöhung nur sehr gering ist. Bei Raumtemperatur adsorbiert und damit dissoziiert D_2 auf Berylliumoberflächen nicht [109]. Durch Sekundärionenmassenspektroskopie-Messungen (SIMS) von Alimov et al. [4] wur-

de auf das Auftreten von D_2 -Molekülen im Berylliumvolumen aufgrund der Implantation von bereits geringen Fluenzen geschlossen. Bei der Implantation von hohen Wasserstoff-, aber auch Heliumfluenzen kommt es bei vielen Metallen zur Ausbildung von Blasen an der Oberfläche des Materials, die makroskopische Dimensionen erreichen können [42, 100, 56]. Chernikov et al. [30] haben durch Transmissionselektronenmikroskop-Messungen (TEM) an Dünnschliffen von 5 keV D-implantiertem ($3 \cdot 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$) Beryllium Mikrokavitäten mit 0.7 nm Durchmesser gefunden. Die Fluenz liegt zwar unterhalb der in den hier durchgeführten Experimenten bestimmten Schwellenfluenz für das Auftreten der Niedertemperaturstufe, könnte aber damit im Zusammenhang stehen. Durch Abstimmung des mit TEM abgeschätzten Hohlraumvolumenanteils im Substrat mit Quantifizierung von Restgasanalyse-Messungen (RGA) wurde in [30] ein Deuteriumpartialdruck von mehreren GPa in diesen Hohlräumen ermittelt. Nach dem pV-Phasendiagramm von Wasserstoff [37] liegt Deuterium unter diesen Bedingungen (5 GPa/300 K) im festen Zustand in der Nähe des Fest/Flüssig-Übergangs vor. Ob unter den gegebenen Umständen, vor allem Hohlraumgrößen, in dem Sinne von Druck gesprochen werden kann, ist zwar fraglich, jedoch gibt die Abschätzung einen Eindruck von den Kräften, die zur Bildung der strukturellen Veränderungen führen. Es wurde weiterhin beobachtet, dass die Größe der Kavitäten mit steigender Fluenz zunimmt, was bei sehr hohen Fluenzen, weit über dem hier untersuchten Bereich, zur Ausbildung eines labyrinthartigen Netzwerks von Kanälen mit Durchmessern im Mikrometerbereich führt [12, 11]. In einem solcherart geschädigten Material kommt es demzufolge zu einer vermehrten Sauerstoffeinlagerung durch Oxidation der Innenwände des nun offenen Netzwerks [8, 7]. Im Gegensatz zu diesen mikroskaligen Veränderungen finden die ursprünglichen Defekte bzw. ersten strukturellen Veränderungen nanoskalig (in der Größenordnung der Atomabstände) im Gitter statt. Durch die Deuteriumimplantation über die Aufnahmefähigkeit des Berylliumgitters hinaus stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem übersättigten Gitter und einer sich abtrennenden gasförmigen D_2 -Phase ein, das unter den gegebenen Bedingungen aber nicht auf der Seite des D_2 -Moleküls liegen kann. Durch Messungen wie SIMS oder die Dünnung der Proben für TEM wird in das Gleichgewicht eingegriffen und z.B. der Druck aus dem System entfernt, wodurch sich ein verändertes Bild zeigt. Energetisch gesehen ist jedoch der ungestörte Bindungszustand relevant, da eine Dissoziation von D_2 etwa 2.25 eV pro Deuterium erfordert, was, wenn die Zuordnung der Bindungszustände (1) und (2) korrekt ist, bei einer Temperatur von 470 K erfolgen müsste. Dies kann nur geschehen, wenn andere Faktoren, wie eben formal sehr hohe Drücke, die Gleichgewichtskette



in Richtung adsorbiertes D verschieben können. In diesem Kontext würde die ratenlimitierende Freisetzung dem Schritt von adsorbiertem zu im Volumen mobilem D entsprechen. Dies würde eine Erklärung für die sehr scharfen Desorptionsspitzen der Zustände (1) und (2) bieten. Die Freisetzung ist demnach nicht nur thermisch aktiviert (was durch Gleichung 4.10 zu beschreiben wäre), sondern wird durch einen hohen Druckgradienten zusätzlich nach rechts (zu freiem D_2) getrieben, sobald die Desorption möglich ist. Der Mechanismus erklärt auch die Ähnlichkeit der Temperaturen (nicht der dazugehörigen Aktivierungsenergien) von Oberflächendesorption und Freisetzung aus den hier beschriebenen Zuständen. Im ersten Fall erfolgt die Desorption von der Oberfläche ins Vakuum (über Rekombination), im zweiten Fall entspricht die Desorption dem Schritt von der Oberfläche in das Berylliumvolumen. Die Reaktionen verlaufen also in unterschiedliche Richtungen. Wird das übersättigte Material weiter geschädigt (durch sehr hohe Fluenzen, über dem hier untersuchten Bereich) ändert sich die Rückhaltung zwar nicht mehr

(Abschnitt 4.2), es kommt aber zu noch weitergehenden strukturellen Modifikationen. Die destabilisierten Bereiche im Metallgitter können, z.B. durch Aggregation, groß genug werden und sich zu einem labyrinthartigen offenen Netzwerk verbinden, in dem sich dann wirklich eine Gasphase ausbilden kann. Die durch den weiteren Beschuss durch die Stoßkaskaden zugeführte Energie führt also dazu, dass der destabilisierte Zustand des Gitters wieder abgebaut wird.

In den bisherigen Betrachtungen wurden die Bindungszustände (1) und (2) gemeinsam diskutiert. Ein Hinweis auf mögliche Unterschiede ergibt sich aus der Tatsache, dass sich bei der Desorption von einer Berylliumoberfläche ebenfalls eine Doppelspitze in einem sehr ähnlichen Besetzungsverhältnis und Besetzungsverhalten zeigt. Von Lossev et al. [71] wurde der zweite Zustand der Desorption von Oberflächendefekten zugeschrieben. Die sowohl in dieser Arbeit, als auch bei Lossev et al., als auch bei Markin et al. [76] beobachtete präferentielle Besetzung von Zustand (2) sofort nach der Übersättigung bzw. bei geringen Oberflächenbedeckungen, würde in das Gesamtbild passen. Werden die strukturellen Veränderungen durch die Übersättigung gebildet, werden zuerst die energetisch günstigeren Zustände (2), also solche mit einer höheren Freisetzungstemperatur, besetzt. Ist die verfügbare Menge an den (inneren oder äußeren) Oberflächendefekten begrenzt, werden mit steigender Flächendichte auch die Bindungszustände (1) besetzt.

Durch diese Betrachtungen ergibt sich ein qualitatives und quantitatives Gesamtbild der komplexen Vorgänge, die das System Be-D bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen aber konstanter Temperatur (300 K) bestimmen.

4.3.5 Einfluss einer BeO-Oberfläche auf die Desorption

Die Desorption von Gasen aus dem Volumengitter von Festkörpern muss immer über die Oberfläche des Festkörpers ablaufen. Für die Desorption von Deuterium in dem hier relevanten Temperaturbereich bedeutet dies im Detail, dass ein Atom die Oberfläche erreicht, durch Oberflächendiffusion mit einem zweiten Atom an der Oberfläche oder auch mit einem zweiten Atom aus einem Suboberflächenbereich rekombiniert. Das physisorbierte D_2 -Molekül kann schließlich desorbieren. Die Energiebarrieren der Oberflächendiffusion und der Desorption aus dem physisorbierten Zustand sind eine Eigenschaft der Bindung von Adatom zum Substrat, sind also von der Eigenschaft bzw. der Art der Oberfläche abhängig. Stellen diese Energiebarrieren einen ratenlimitierenden Schritt dar, spricht man von einem Rekombinationslimit. Eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung von reinem Beryllium zu Berylliumoxid hätte im Fall eines rekombinationslimitierten Mechanismus einen Einfluss auf den Desorptionsverlauf. Vor allem würde sich die Spitzentemperatur des rekombinationslimitierten Zustandes verschieben, da sich die Bindungsenergie ändert. Um dies zu untersuchen, wird zunächst in das gereinigte und ausgeheilte Berylliumsubstrat (mit einer Restbedeckung unter einer Monolage BeO) mit Deuterium implantiert. Nach den Erläuterungen in Abschnitt 4.1.3 erfolgt ein anschließendes TPD-Experiment durch Desorption von Deuterium über eine rein metallische Oberfläche. Nach dem Abkühlen wird erneut die gleiche D-Fluenz implantiert. Die Probe wird über Nacht im UHV gelagert, sodass eine geschlossene BeO-Oberflächenschicht (etwa 3 ML) aus dem Restgas aufwächst. Ein TPD-Experiment erfolgt anschließend über Rekombination auf einer geschlossenen BeO-Oberfläche, da die Segregation von Be zur metallterminierten Oberfläche erst bei Temperaturen am Ende des Desorptionsexperiments abläuft. Sind alle anderen experimentellen Parameter der beiden Experimente vergleichbar, lässt sich ein Unterschied in den Desorptionsverläufen direkt dem Einfluss der (dünnen) Oxidschicht zuweisen (Abb. 4.18).

Ein Vergleich der so gemessenen Spektren zeigt ein (fast) gleiches Desorptionsverhalten. Die Rückhaltung ist erwartungsgemäß nicht signifikant verändert, da beide Implantationen bei glei-

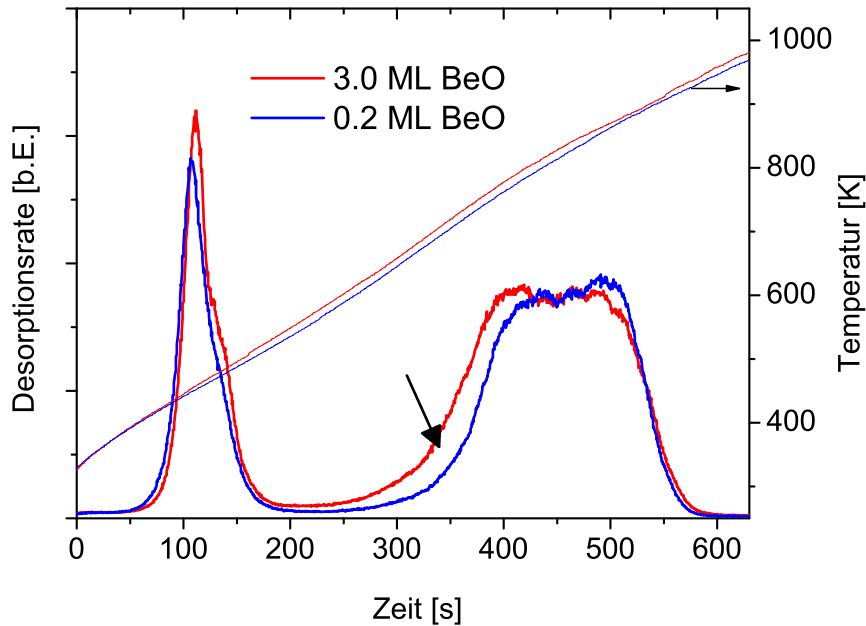


Abbildung 4.18: Einfluss einer (dünnen) Oxidbedeckung auf das Desorptionsverhalten. Der Pfeil markiert Zustand (6), der einer Bindung vermutlich als BeO-D entspricht. Keiner der anderen Bindungszustände ist im Desorptionsverhalten verändert, weshalb ein Rekombinationslimit für die beobachteten Desorptionsvorgänge ausgeschlossen werden kann.

chen Substrateigenschaften, v.a. gleicher Oberflächen, stattfinden. Alle Bindungszustände erscheinen in ihrer Temperatur- und damit Energieabhängigkeit unverändert. Somit kann ausgeschlossen werden, dass einer der beobachteten Zustände (1)-(4) durch ein Rekombinationslimit bestimmt wird. Der Unterschied im Anstieg der Hochtemperaturstufe bei etwa 680 K (Abb. 4.18 Pfeil) weist jedoch den Bindungszustand (6) (siehe auch Abb. 4.10) der Oxidbedeckung zu. Ein Anstieg der Besetzung (und keine Verschiebung) ist ein Hinweis, dass Zustand (6) mit der Flächendichte an BeO korreliert. In der Tat findet sich bei Desorptionsexperimenten mit stark oxidbedecktem Beryllium ein hoher und breit ausgeprägter Desorptionszustand bei etwa 700 K [51]. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen zeigen co-deponierte BeO-D Filme eine dominante Desorption bei etwa 500 K [78]. Dies könnte auf unterschiedliche Rückhaltungsmechanismen für BeO-D aus Oberflächenschichten und Volumerrückhaltung hindeuten. TDS-Experimente einer adsorptiv mit D-Atom beladenen BeO-Oberfläche zeigen eine Desorption von physisorbiertem D_2 unterhalb 300 K, also unterhalb der Temperatur der hier durchgeführten Experimente [71]. Die Temperaturrampen dieser TDS-Experimente wurden jedoch knapp über 600 K abgebrochen und zeigen (im Vergleich zur Desorption von einer metallischen Be-Oberfläche) einen beginnenden Ratenanstieg über 600 K, sodass der hier beschriebene Bindungszustand möglicherweise nicht mehr aufgezeichnet wurde.

In der Rückhaltungskurve (Abb. 4.8) fällt eine Streuung der Messwerte bei einer Fluenz von $2 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ auf. Von diesen Sprüngen in der Rückhaltung bei Erreichen der Sättigung wurde auch in [102] berichtet. Bei diesen Experimenten mit konstanter Beschussfluenz wurde teilweise

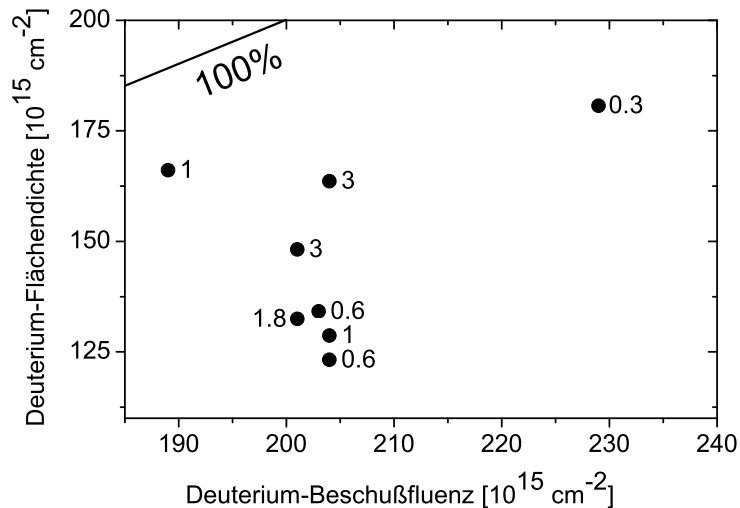


Abbildung 4.19: Rückhaltung bei verschiedenen Oxidbedeckungen. Die aus dem Restgas aufgewachsene Oxidbedeckung in Monolagen ist durch XPS-Messungen bestimmt. Zwischen den Schwankungen der Rückhaltung in diesem Bereich und der Oxidbedeckung ist kein eindeutiger Zusammenhang zu sehen.

auf eine Reinigung VOR der Implantation verzichtet, um einen Einfluss der Oxidbedeckung auf die Rückhaltung zu untersuchen. Wie in Abb. 4.19 zu erkennen ist, besteht jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen diesen Schwankungen und der (dünnen) BeO-Bedeckung der Oberfläche. Dies ist auch zu erwarten, wenn die bisherigen Schlussfolgerungen über die Rückhaltungsmechanismen richtig sind. Eine dünne Oxidbedeckung beeinflusst die Rückhaltung nur durch Veränderung der Zerstäubungsausbeute der gesamten Probe, sodass das Be-D-Mischmaterial langsamer an die Oberfläche tritt und dort zerstäubt werden kann, was letztlich zu einem Erreichen des Rückhaltungs-/Erosionsgleichgewichts bei etwas höheren Fluenzen führt. Dieser Effekt ist aber bei den hier untersuchten Fluenzen und Schichtdicken gering. Die Rückhaltung selbst erfolgt tief im Berylliumvolumen. In [102] wurden die Schwankungen der Blasenbildung und der Freisetzung zugeschrieben. Im Kontext der hier ausgeführten Betrachtungen können die Schwankungen einer unregelmäßigen Freisetzung von D_2 aus dem übersättigenden Be-D-Mischmaterial zugeschrieben werden. Für die Rückhaltung aus oder durch dickere Oxidschichten können aber ganz andere Mechanismen wirken (siehe Abschnitt 4.2). Auch andere fusionsrelevante Oberflächenschichten (z.B. Carbide oder Beryllium-Wolfram-Legierungen [66, 105]) können die Rückhaltung, anders als hier dargelegt, beeinflussen.

4.3.6 Implantation bei erhöhter Substrattemperatur

Die bisher diskutierten Implantationen fanden alle in Substraten bei Raumtemperatur statt. Die Teilchenflüsse sind dabei so gering (etwa $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), dass keine Erwärmung des Substrates beobachtet wurde. In einem Fusionsexperiment sind jedoch die Flüsse aus Ionen und Neutralteilchen auf die erste Wand unter Umständen so hoch, dass es zu einer massiven Erwärmung der plasmabelasteten Oberflächen und gleichzeitiger Implantation kommt. Für ITER liegt die zu erwartende Temperatur der Berylliumwand trotz Kühlung im normalen Betrieb bei etwa 500 K. Durch Plasmainstabilitäten wie Edge Localized Modes (ELMs) oder sogar Disruptionen kann die Temperatur lokal auch kurzzeitig viel höhere Werte erreichen. Um die Veränderung der Rückhaltung bei erhöhter Substrattemperatur zu untersuchen, wird die Berylliumprobe während der

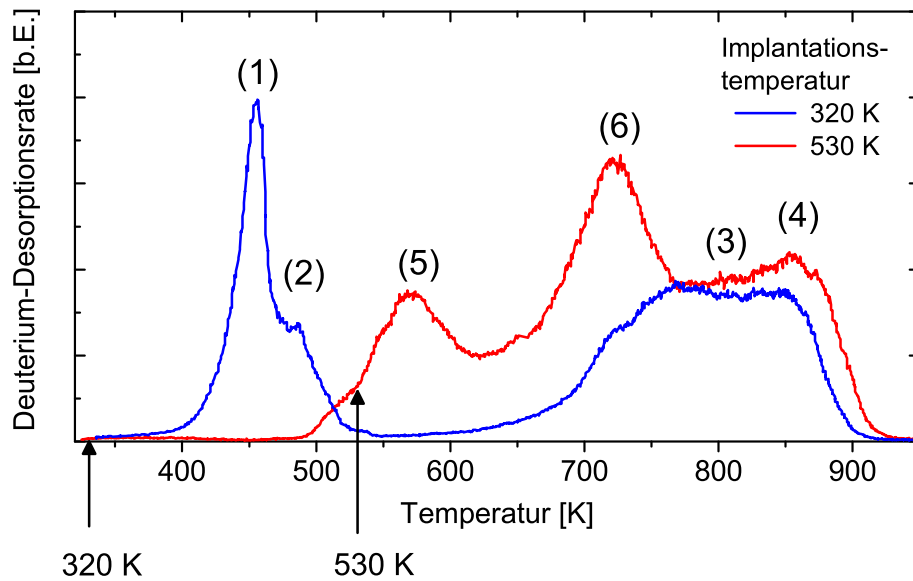


Abbildung 4.20: Desorptionsspektren nach der Implantation von Deuterium bei niedriger Temperatur (320 K) und erhöhter Substrattemperatur (530 K). Die Zustände (5) und (6) werden bevorzugt besetzt.

Implantation auf konstanter Temperatur gehalten. Dazu kann die Elektronenstoßheizung nicht verwendet werden, da das elektrische Feld der Heizung den Ionenstrahl so stark verzerrt, dass eine definierte Implantation nicht mehr möglich ist. Stattdessen wird die Probe nur durch Wärmestrahlung über das heiße Filament geheizt. Damit ist eine stabile Temperierung auf über 500 K und eine gleichzeitige definierte Implantation möglich.

Wird das Substrat während der Implantation einer Fluenz über der Sättigung der Rückhaltung auf über 500 K temperiert, würde man erwarten, dass die Zustände (1) und (2) in einem anschließenden TPD-Experiment (bei Raumtemperatur startend) nicht auftreten werden. Die Rückhaltung sollte demzufolge um 30% reduziert sein (siehe Abschnitt 4.3.3). Die Desorptionsspektren in Abb. 4.20 zeigen, wie erwartet, keine Besetzung von (1) und (2), jedoch eine zusätzliche starke Besetzung der Zustände (5) und (6), was darauf hindeutet, dass sich der Rückhaltungsmechanismus ändert. Die Rückhaltung sinkt demzufolge auch nicht um 30%, sondern nur um etwa 10%. Auch in der Literatur bleibt die maximale Rückhaltung bis zu einer Implantationstemperatur von 700 K konstant. Dies gilt für alle Ionenenergien [10]. Wie am Verlauf der Desorptionsspektren über 800 K zu sehen ist, wird die Rückhaltung in den Zuständen (3) und (4) durch die erhöhte Temperatur kaum beeinflusst. Dies bedeutet, dass sich der Rückhaltemechanismus bei niedriger Fluenz nicht verändert und implantiertes Deuterium zunächst lokal in Defekten festgesetzt wird. Bei einer Implantation über 700 K ist auch dieser Mechanismus nicht mehr möglich und die maximale Rückhaltung sinkt stark ab, bis ab 900 K kaum mehr Deuterium in Beryllium verbleibt [10]. Unterhalb von 700 K können sich bei Übersättigung des Volumens die Bindungszustände (1) und (2) nicht ausbilden. Stattdessen wird ein Teil der über $1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ implantierten Flächen-

dichte in (5) und (6) gebunden. Zustand (6) ist als Schulter auch bei einigen RT-Implantationen zu erkennen. Wie in Abschnitt 4.3.5 bereits angedeutet, könnte Zustand (6) mit einer Bindung an BeO in Verbindung stehen. XPS-Messungen zeigen jedoch keine erhöhte Oxidbedeckung in der Implantationszone. Die erhöhte Diffusivität bei höherer Temperatur könnte allerdings Deuterium nach der Implantation befähigen, lateral die Oxidschicht am Rand, oder wahrscheinlicher, auf der Rückseite der Probe erreichen und dort zur Bildung von z.B. Hydroxiden $\text{Be}(\text{OD})_2$ führen.

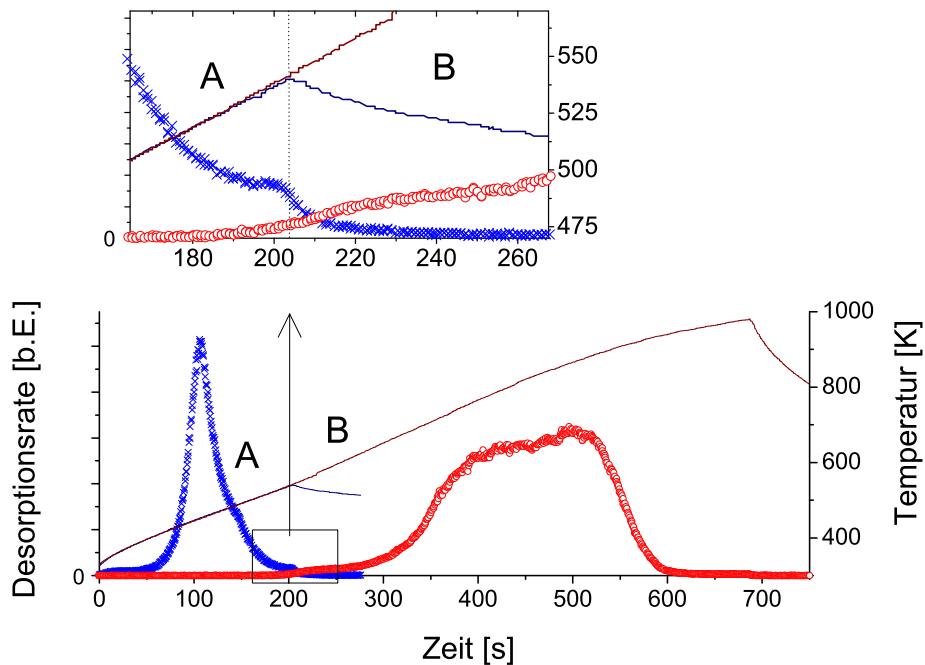


Abbildung 4.21: Stufenweises TPD-Experiment. Die bei Raumtemperatur mit $2 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ implantierte Probe wird im Experiment A von 300 bis 540 K, anschliessend in Experiment B von 300 bis 1000 K geheizt. Der vergrößerte Bereich des Desorptionsdiagramms zeigt, dass der Untergrund zwischen der Nieder- und Hochtemperaturstufe (zwischen 520 und 600 K) durch Freisetzung aus diskreten Bindungszuständen gebildet wird.

Zustand (5) zeigt sich bei Implantationen bei Raumtemperatur als ein erhöhter Untergrund zwischen Hoch- und Niedertemperaturstufe. Dass es sich dabei tatsächlich um mindestens einen diskreten Bindungszustand für Deuterium und nicht um einen Aufbau eines erhöhten Hintergrunddrucks handelt, zeigt das Experiment in Abb. 4.21. Dazu werden nach der Implantation von $2 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ (bei Raumtemperatur) zunächst in einem ersten TPD-Experiment A die Zustände (1) und (2) von 300 K bis 540 K desorbiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Lagerung der Probe im UHV für zwei Stunden wird in einem zweiten TPD-Experiment B die Probe komplett bis 1000 K ausgegast. Die Überlagerung der beiden Verläufe zeigt erstens das gleiche Desorptionsverhalten wie ein einzelnes TPD-Spektrum von 300 bis 1000 K. Zweitens zeigt der vergrößerte Bereich des Diagramms (Abb. 4.21 oben), dass die Desorptionsrate aus dem Untergrund beim Abschalten der Heizung in Experiment A bei 540 K sofort abfällt. In Experiment B setzt die Desorption oberhalb von 540 K wieder ein und setzt sich ab etwa 575 K mit derselben Rate fort. Der erhöhte Untergrund zwischen der Nieder- und Hochtemperaturstufe muss also von

freigesetztem Deuterium aus (mindestens) einem diskreten Zustand stammen. Dieser Zustand, der in Abschnitt 4.3 mit (5) bezeichnet wurde, wird bei erhöhter Substrattemperatur vermehrt gebildet. Wie alle anderen bisher diskutierten Bindungszustände ist die Bildung von (5) auch reversibel, sodass nach Erreichen von 1000 K die Probe wieder im definierten Anfangszustand vorliegt.

Lossev et al. beobachten bei der Desorption von Deuterium von einer Berylliumoberfläche ebenfalls einen persistierenden erhöhten Untergrund oberhalb von 500 K, der durch Absorption von Deuterium unter der Oberfläche erklärt wurde [71]. Ein indirekter Hinweis auf die Natur des Zustandes (5) findet sich in Barry et al. [20]. Dort wird berichtet, dass eine differentielle Thermoanalyse von Berylliumdihydrid, BeH_2 , eine Zersetzung des Materials durch Freisetzung von H_2 bei 570 K zeigt. Dies entspricht genau der Freisetzungstemperatur von Deuterium aus Zustand (5). Obwohl die physikalischen Eigenschaften und selbst die eindeutige Existenz von BeH_2 nicht unumstritten sind, könnte ein thermisch oder druckinduzierter Phasenübergang von einem übersättigten Be-D Mischmaterial zu Berylliumdihydrid das beobachtete Verhalten erklären. Wegen der geringen Bildungsenthalpie von nur 19 kJ/mol (0.20 eV) lässt sich das Hydrid nicht direkt aus den Elementen synthetisieren. Stattdessen wurde bisher auf die Pyrolyse von organometallischen Precursor-Verbindungen (t-Butyl-Beryllium) für die Synthese zurückgegriffen [3, 15, 95]. Dieser Weg erschwert die Herstellung von reinen Proben, sodass bisher nur wenige experimentelle Daten zur Charakterisierung von BeH_2 vorliegen. Wie im vorangegangenen Abschnitt erörtert, führt die Übersättigung des Berylliumvolumens zu einem destabilisierten Metallgitter mit Deuterium unter einem formal sehr hohen Druck, was, zusammen mit der erhöhten Substrattemperatur, einen Phasenübergang ermöglichen könnte. Während des Ablaufs eines TPD-Experiments erreicht das Berylliumsubstrat ebenfalls erhöhte Temperaturen. Mit steigender Temperatur kann aber bereits eine große Menge Deuterium durch Desorption (ab 440 K) den Druck im Berylliumvolumen verringern, was dazu führt, dass nur eine geringe Menge BeD_2 durch den Phasenübergang gebildet werden kann. Derselbe Mechanismus, d.h. die Bildung während des Experiments, würde auch das Auftreten des Untergrunds und die Natur des Absorptionsvorganges unter die Oberfläche in [71] erklären. In [30] und [31] wird durch TEM-Aufnahmen von gedünnten Proben gezeigt, dass neben den hier diskutierten chemischen und energetischen Veränderungen sich auch strukturelle Unterschiede zu Beschuss bei Raumtemperatur zeigen. Es bilden sich längliche, scheibenförmige Hohlräume. Eine ausschließlich andere Form der Kavitäten könnte die energetische Verschiebung, die sich in einem Temperaturunterschied von 100 K in der Desorptionstemperatur zwischen den Zuständen (1)/(2) und (5) manifestiert, jedoch nicht erklären.

4.3.7 Implantation von Wasserstoff und Deuterium

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits erläutert, soll aus dem Stoffsystem Be-D auf das System Be-T extrapoliert werden. Wegen der Radioaktivität und den damit verbundenen experimentellen und sicherheitstechnischen Anforderungen sind nur wenige direkte Experimente und Messdaten für Tritium verfügbar. Wegen Isotopeneffekten muss das Verhalten von Deuterium nicht unbedingt auf Tritium übertragbar sein. Vor allem Vorgänge, die von der Masse der Atome abhängen, wie z.B. die Kollisionskaskaden bei Implantation, sollten Unterschiede im Verhalten der Isotope zeigen. In diesem Zusammenhang können Experimente mit Wasserstoff H und Deuterium D wertvolle Hinweise auf Isotopeneffekte liefern.

Das Experiment ARTOSS bietet wegen des Vakuumsystems und der erhöhten Pumpleistung für Wasserstoff die Möglichkeit, Desorptionsexperimente auch mit H durchzuführen. Selbst in ausgeheizten UHV-Apparaturen bildet H_2 normalerweise einen Großteil des Basisdrucks, da vor allem die standardmäßig eingesetzten Turbomolekularpumpen eine nur geringe Saugleistung für

Wasserstoff haben. Durch Dissoziation von Wasser z.B. an Filamenten von Vakuummessröhren stellt sich so ein (relativ) hoher H_2 -Untergrunddruck ein, der v.a. Desorptionsmessungen durch Überlagerung stört. Abb. 4.22 zeigt die Desorptionsspektren von D_2 und HD im Vergleich. Der Beitrag von HD durch Rekombination an der Desorption von Deuterium ist gering. Die Rekombination findet an der Oberfläche mit adsorbiertem H statt, wenn Deuterium aus dem Volumen während der Desorption die Probenoberfläche erreicht. Adsorbiertes H könnte nach der Reaktion der metallischen Berylliumoberfläche mit Wasser aus dem Restgas nach der Reaktion $3 Be + H_2O \rightarrow BeO + 2 Be \cdots H$ zurückbleiben. Die Desorptionstemperatur (in Abb. 4.22 gekennzeichnet durch (O)) liegt bei der in [71] ermittelten Temperatur für Desorption von der Oberfläche von reinem Beryllium. Dies erklärt, warum die Signalspitzen von (2) und (O) verschoben sind.

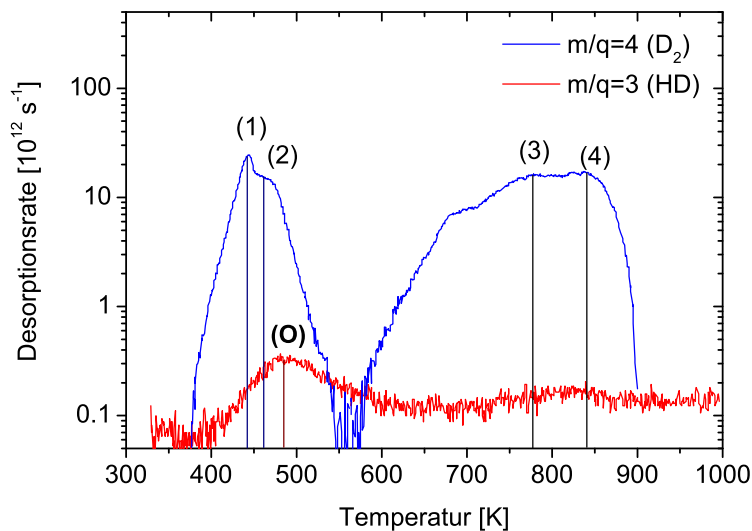


Abbildung 4.22: Vergleich der Desorptionsraten von D_2 ($m/q=4$) und HD ($m/q=3$) der nur mit Deuterium implantierten Probe. HD entsteht durch Rekombination mit Spuren von adsorbiertem H an Oberflächenadsorptionsplätzen (Zustand O). Wegen des geringen H-Hintergrunddrucks während der Experimente ist dieser Beitrag zum Signal gering.

Wird zuerst H und anschließend D in Beryllium bei Raumtemperatur implantiert, lässt sich das in Abb. 4.23 oben gezeigte Desorptionsspektrum aufzeichnen. Die H-Fluenz beträgt etwas über $1 \cdot 10^{17} \text{ H cm}^{-2}$, sodass zu erwarten wäre, dass zunächst alle ioneninduzierten Defekte der Hochtemperaturstufe mit H besetzt werden. Anschließend wird eine D-Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ implantiert. Deuterium sollte dabei vor allem in den jetzt erst gebildeten übersättigungsbedingten strukturellen Veränderungen gebunden werden. Das TPD-Spektrum (Abb. 4.23) zeigt jedoch ein anderes Bild. Die Beiträge der Moleküle D_2 , HD und H_2 an der gesamten Rückhaltung, vor allem aber das jeweilige Besetzungsverhältnis von Nieder- zu Hochtemperaturstufe, sind in etwa gleich groß (oberes Spektrum). Dass trotz der sequentiellen Implantation beide Isotope in allen Zuständen vertreten sind, liegt an der "Durchmischung" der Isotope durch die Kollisionskaskaden der Implantation. Das Signal für H_2 sitzt zwar auf einem Untergrund, der aber niedrig genug ist, um die Lage der Desorptionsspitzen klar erkennen zu lassen. Auffällig ist, dass sich das Be-

setzungsverhältnis der Zustände (1) und (2) für HD und D₂ umkehrt, d.h. mehr in Zustand (2) gebunden ist. Zustand (1) ist als Schulter bei tieferer Temperatur (durch einen Pfeil markiert) zu erkennen. Summiert man die Desorptionsbeiträge aller Massen auf ergibt sich ein Gesamtspektrum, dass direkt mit einem TPD-Spektrum einer mit $2 \cdot 10^{17}$ D cm⁻² implantierten Probe vergleichbar ist (Abb. 4.23 unten). Es zeigt sich, dass die Integrale der Desorptionsverläufe sehr ähnlich sind, d.h. die Rückhaltung durch Isotopeneffekte nicht beeinflusst wird. Im Desorptionsverlauf der Hochtemperaturstufe zeigt sich aber eine Verschiebung des Maximums um fast 100 K, was entweder durch eine energetische Verschiebung eines der beiden Zustände (3) oder (4) oder durch ein unterschiedliches Besetzungsverhältnis erklärt werden kann. Da die ioneninduzierten Defekte der Bindungszustände (3) und (4) durch die Kollisionskaskade während der Implantation erzeugt werden, kann dies, wie erwartet, als unterschiedliches Verhalten der Isotope durch die unterschiedliche Masse interpretiert werden.

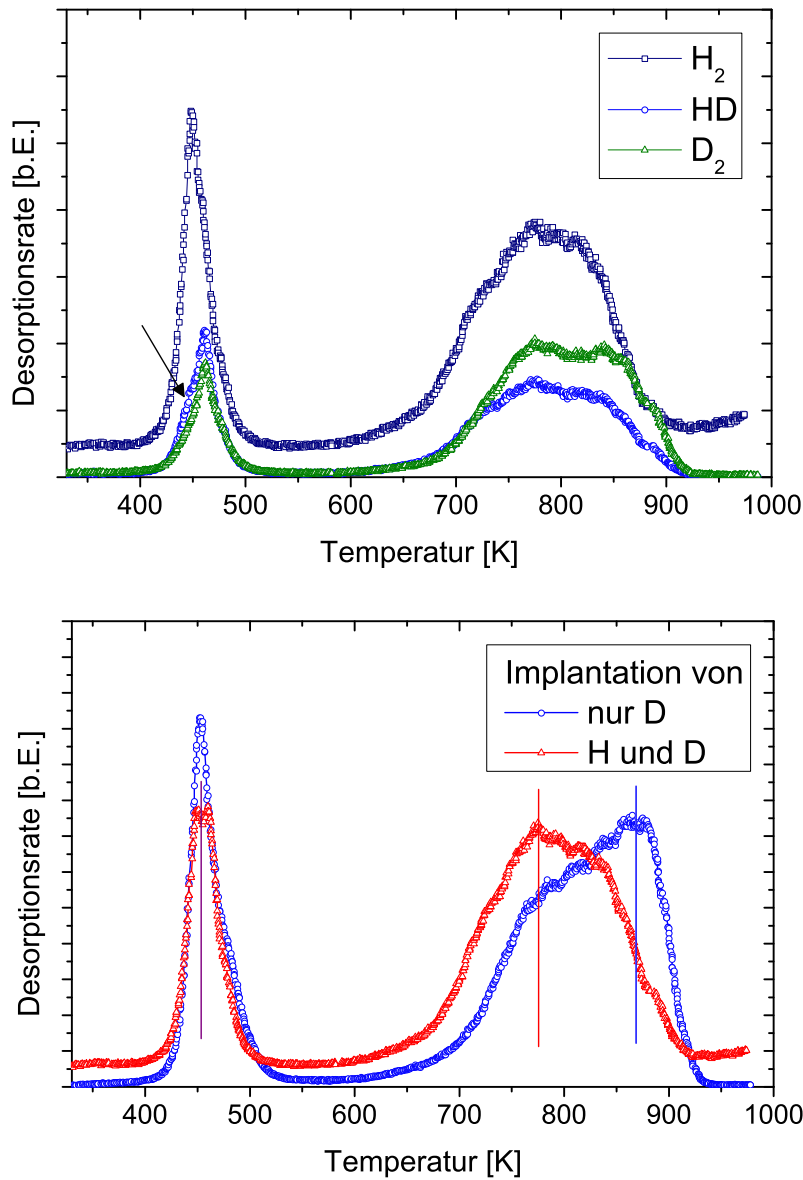


Abbildung 4.23: Implantation von Wasserstoff und danach Deuterium. Das obere TPD-Spektrum zeigt die Massen 2 (H_2), 3 (HD) und 4 (D_2) der so präparierten Probe. Die Summe der Desorptionsverläufe aus dem oberen Bild ist im unteren Bild mit dem Desorptionsverlauf einer mit Deuterium (gleiche Gesamtmenge) implantierten Probe verglichen. Ein Isotopeneffekt zeigt sich in einer Verschiebung der Hochtemperaturstufe.

Soweit aus diesen Experimenten ersichtlich, beeinflusst der Isotopeneffekt nur den Desorptionsverlauf der Hochtemperaturstufe durch unterschiedliches Bindungs- bzw. Besetzungsverhalten von Bindungszuständen. Eine Übertragung der identifizierten Rückhaltungsmechanismen der Systeme Be-H bzw. Be-D auf das System Be-T sollte also möglich sein.

4.4 Energiediagramm des Systems Be-D

In den vorangegangenen Abschnitten konnte ein komplexes Bild der Vorgänge gezeichnet werden, die das Rückhalteverhalten für Deuterium in Beryllium beschreiben. Tabelle 4.2 fasst die identifizierten Zustände (1) bis (6) zusammen, zeigt die Temperaturen der Desorptionsspitzen und die aus den Modellen ermittelten Aktivierungsenergien für die Freisetzung aus den Bindungszuständen. Die energetisch unterscheidbaren Zustände wurden aus TPD-Messungen bestimmt und getrennt modelliert. Aus den Messungen dieser Arbeit und Literaturwerten lässt sich also als Zusammenfassung der Betrachtungen des Kapitels ein schematisches Energiediagramm des Systems Be-D erstellen (Abb. 4.24). Der Nullpunkt der nicht maßstäblichen Energieskala entspricht freiem, atomarem Deuterium im Vakuum ($E_0(D) \equiv 0 \text{ eV}$). Im Bezug darauf wird bei Ausbildung einer Bindung für einen exothermen Prozess Energie frei. Dementsprechend liegt ein D-Atom in einem D_2 -Molekül energetisch bei -2.28 eV [16]. Alle Energiewerte beziehen sich also auf ein einzelnes Deuterium-Atom. Am unteren Rand des Diagramms ist ein typisches TPD-Spektrum eingezeichnet. Die Temperaturskala entspricht in erster Näherung einer Energieskala, sodass die Bindungszustände ihre Entsprechung in den Desorptionsspitzen finden. Die Daten für Diffusivität [2] und Löslichkeit [27] wurden aus der Literatur entnommen. Dabei ist zu beachten, dass die Löslichkeit die Energiedifferenz zwischen einem mobilen (gelösten) Bindungszustand von Deuterium im ungestörten Berylliumgitter und dem Nullpunkt (freies atomares Deuterium) beschreibt ($E_S = 0.1 \text{ eV}$). In dieser Skala ist die Aktivierungsenergie der Diffusion die Energiebarriere für Sprünge zwischen mobilen Bindungszuständen. Die Diffusionsbarriere ($E_D = 0.29 \text{ eV}$) liegt in diesem Diagramm also bei $+0.19 \text{ eV}$. Die aus den Modellrechnungen bestimmten Energiebarrieren (Aktivierungsenergien) sind relativ zur Diffusionsbarriere bestimmt, die entsprechenden Bindungsenergien also 0.19 eV höher. Diese Umrechnung verdeutlicht den Unterschied zwischen Bindungsenergie (der Energie eines Zustandes in diesem Diagramm) und den bei der Freisetzung durch TPD beobachteten Aktivierungsenergien.

Zustand (siehe Abb. 4.10)	1	2	3	4	5	6
T_{Max} [K]	440	470	770	840	570	680
E_{Akt} nach Redhead [87] [eV]	1.21	1.32	2.15	2.36	1.50	1.90
E_{Akt} nach TMAP7 [69] [eV]	-	-	1.88	2.05	-	-
E_{Akt} nach Gleichung 4.10 [57] [eV]	1.25 (*2.28)	1.33	-	-	-	-
Bindungsenergie $E_B = E_{Akt} - 0.19$ [eV]	1.06	1.14	1.69	1.86		

Tabelle 4.2: Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Desorption aus den Bindungszuständen (1) bis (6) basierend auf verschiedenen Modellen. *Je nach angewendetem Modell ergeben sich verschiedene ratenlimitierende Schritte und damit Aktivierungsenergien. Die fett markierten Werte der entsprechenden Bindungsenergien sind in das Energiediagramm (Abb. 4.24) eingezeichnet.

Qualitativ kann das Energiediagramm die folgenden experimentellen Beobachtungen erklären:

- Molekulares Deuterium adsorbiert nicht auf einer Berylliumoberfläche [109], atomares Deuterium hingegen schon [71]. Dieses löst sich bei Raumtemperatur nicht im Volumen und bleibt auf der Oberfläche. Bei Temperaturerhöhung desorbiert D von der Oberfläche durch Rekombination hauptsächlich ins Vakuum, eine Akkumulation von großen Mengen D im Be-Volumen wird nicht beobachtet.
- Im Volumen kann Deuterium von zwei Arten von Ioneninduzierten oder intrinsischen Defekten gebunden werden. Die Bindungsenergien betragen 1.69 und 1.86 eV (Abschnitt 4.3.1)

4 Wasserstoffrückhaltung in Beryllium

- Für die Zustände, die sich durch die Übersättigung (durch Implantation) bilden, kommen zwei mögliche Erklärungen in Betracht. Eine eindeutige Aufklärung ist durch die hier durchgeführten TPD-Experimente nicht möglich:
 - Es werden zusätzliche Bindungszustände mit 1.06 und 1.14 eV Bindungsenergie gebildet.
 - Geschlossene nanoskalige Kavitäten mit bedeckten inneren Oberflächen im Gleichgewicht mit dem Volumen und Deuteriumgas (sehr geringe Gleichgewichtskonzentration) bilden die zweite mögliche Interpretation der Ergebnisse. Diese Interpretation ergibt in Übereinstimmung mit Schlussfolgerungen aus der Literatur (z.B.[31]) die beste Anpassung des Modells. Der Freisetzungsvorgang ist allerdings nicht mehr nur thermisch beschreibbar.
- Für Freisetzungen aus ioneninduzierten (Abschnitt 4.3.1) und übersättigungsbedingten Bindungszuständen (Abschnitt 4.3.3) aus dem Volumen spielen die Energiebarrieren der Oberflächenprozesse sowohl der reinen Beryllium-, als auch einer BeO-Oberfläche, keine ratenlimitierende Rolle. An Oberflächenoxid kann Deuterium vermutlich als BeO-D gebunden werden (Abschnitt 4.3.5).
- Steht während der Übersättigung durch Implantation genügend Energie zur Verfügung, wie z.B. durch erhöhte Substrattemperatur, können die Übersättigungszustände einen Phasenübergang zu BeD₂ vollziehen (Abschnitt 4.3.6, im Diagramm markiert durch "*)". Die Ausbildung des Hydrids erfolgt ohne Überwindung der Diffusionsbarriere, muss aber eine Energiebarriere wegen des Phasenübergangs und der damit verbundenen Umstrukturierung des Materials überwinden. Die Höhe der Energiebarriere kann hier nicht genauer spezifiziert werden. Diese Barriere bedingt auch, dass nur geringe Mengen Hydrid nach Implantation oder Adsorption [71] bei niedriger Temperatur durch die Aufheizung während eines Desorptionsexperiments gebildet werden.

Die Bindungsenergien des hier konstruierten Energiediagramms hängen kritisch von der Löslichkeitsenergie E_S ab, die die Energieskala $2D/D_2$ im Vakuum mit der Energieskala von D im Be-Gitter verknüpft. Die Literaturwerte der Löslichkeitsenergie schwanken von 0.1 bis 1.0 eV [10, 96, 92]. Für das hier vorgeschlagene Energiediagramm wird die von Shapovalov et al. [10, 92] angegebene Löslichkeitsenergie von 0.1 eV wegen der qualitativ sehr geringen intrinsischen Löslichkeit von Wasserstoff in Beryllium verwendet. Die oben genannten prinzipiellen Aussagen aus dem Energiediagramm über das Verhalten des Systems Be-D sind aber weitgehend unabhängig von der Wahl von E_S . Wichtig werden die absoluten Bindungsenergien erst, wenn weitere thermodynamische Daten in das Diagramm integriert werden sollen, z.B. Bindungsenergien von Mischmaterialien wie Hydroxide oder Carbide. Eine weitergehende Korrelation der Ausbildung von Bindungszustand (5) mit der Hydridbildung zur Quantifizierung z.B. der Phasenübergangsbarriere erfordert ebenso einen verlässlichen Wert für E_S .

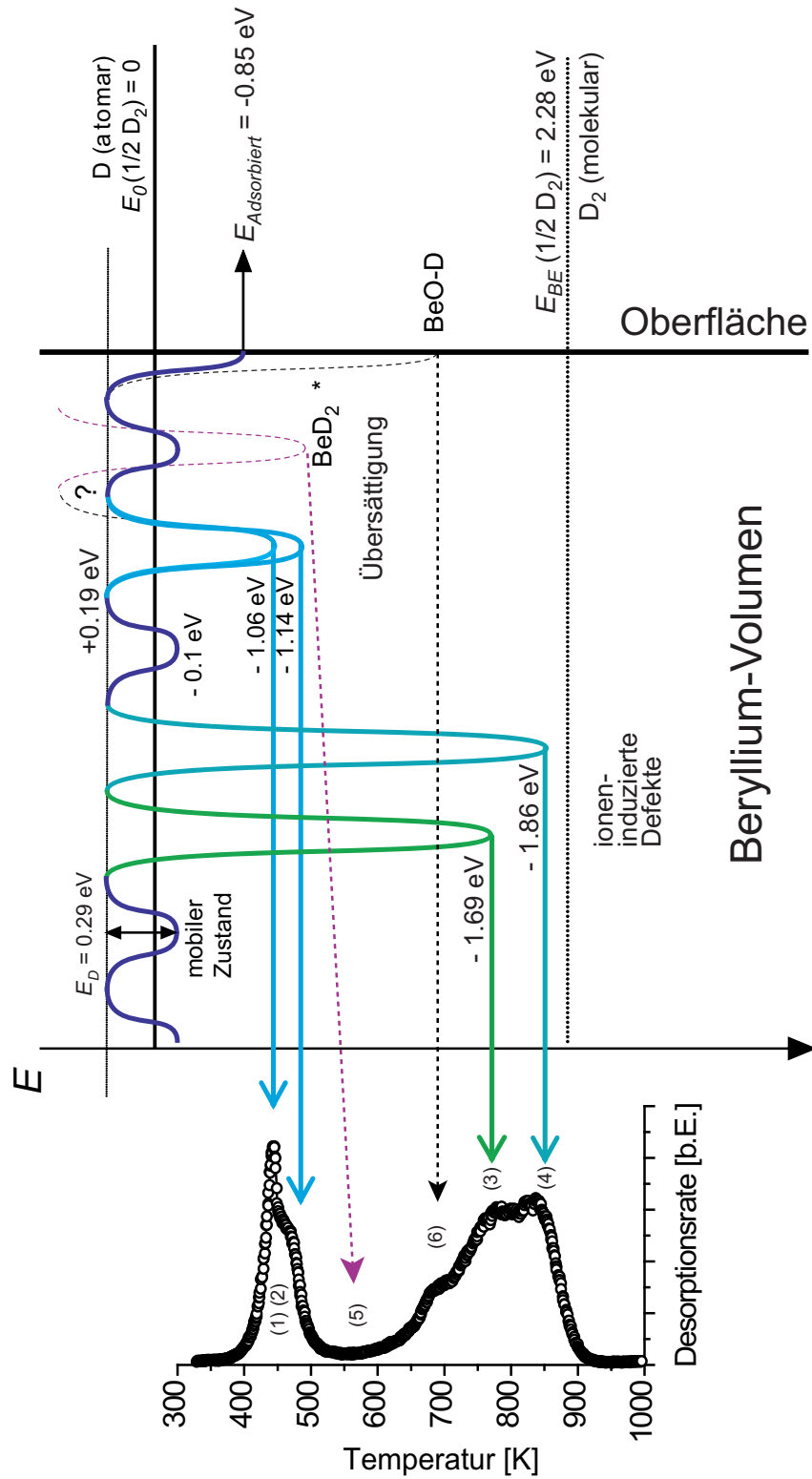


Abbildung 4.24: Schematisches Energiediagramm des Systems Be-D. Die Pfeile sollen die Zuordnungen der Bindungszustände zu den Desorptionsspitzen im TPD-Spektrum verdeutlichen. Die Energieskala ist nicht maßstabsgerecht.

4.5 Zusammenfassung

Die Rückhaltung von 1 keV Deuteriumionen, implantiert in reines, einkristallines Beryllium bei Raumtemperatur, wurde mittels TPD untersucht. Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wurde mit XPS kontrolliert. Eine Restbedeckung von 0.2 ML BeO als einzige Verunreinigung konnte erzielt werden. Bei niedrigen Fluenzen ($< 1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$) wird 78% der Beschussfluenz rückgehalten. Bei einer Beschussfluenz von mehr als $2 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ erreicht die Rückhaltung das Sättigungsniveau bei $2 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$. Eine dünne geschlossene BeO-Bedeckung ($\sim 3 \text{ ML}$) der Oberfläche hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Rückhaltung. Die Desorption von Deuterium ist oberhalb von 900 K abgeschlossen.

Durch LEIS-Messungen konnte gezeigt werden, dass zwischen 900 und 1000 K metallisches Beryllium aus dem Volumen durch eine dünne Oxidoberfläche segregiert. Diese metallterminierte Oberfläche ist auch bei niedrigeren Temperaturen stabil, bis zu einer erneuten Oxidation durch Restgas. Es wurde weiterhin gefunden, dass durch Temperieren bis 1000 K eine Rekristallisation von Beryllium stattfindet. Es wurde daraus gefolgert, dass Defekte, die durch die Reinigung der Probenoberfläche durch Zerstäuben mit Ar-Ionen entstehen, ab 1000 K ausgeheilt werden und Deuterium danach in wieder einkristallines Beryllium implantiert werden kann. Die Probe befand sich damit bei jedem Experiment sowohl chemisch als auch strukturell in einem definierten Zustand.

Aus den TPD-Spektren wurden die aktiven Rückhalte-mechanismen abgeleitet. Durch Modellierung der Experimente mit TMAP7 und Berechnung einfacher Ratengleichungen konnten Bindungsenergien der Zustände von Deuterium in Beryllium bestimmt werden. Zunächst wird bei einer Beschussfluenz unter $1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ Deuterium lokal in zwei energetisch unterschiedlichen ioneninduzierten Punktdefekten festgesetzt mit Bindungsenergien von 1.69 und 1.86 eV und Freisetzungstemperaturen von 770 und 840 K. Die Defektstellen werden nach der Implantation diffusiv besetzt. Ab einer Beschussfluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ kommt es zur lokalen Übersättigung in einer Tiefe von 40 nm, die das Metallgitter destabilisiert, zu strukturellen Modifikationen führt und neue Bindungsplätze mit Bindungsenergien von 1.06 und 1.14 eV erzeugt. Die zweite Möglichkeit ist die Bildung von nanoskaligen Kavitäten, deren innere Oberflächen mit adsorbiertem D belegt sind, die jedoch praktisch kein Deuteriumgas enthalten. Für diesen Fall ist der Desorptionsvorgang limitiert durch den Schritt von (auf der inneren Oberfläche) adsorbiertem Deuterium in das Berylliumvolumen. Wegen der Übersättigung und den daraus resultierenden Konzentrationsverhältnissen lässt sich dieser Vorgang aber nicht mehr als ausschliesslich thermisch aktiviert beschreiben.

Während der Desorption von implantiertem Deuterium durch Temperaturerhöhung werden geringe Mengen eines Bindungszustandes mit einer Freisetzungstemperatur von 570 K gebildet. Es wird vorgeschlagen, dass dieser Zustand einer Bildung von BeD_2 durch einen Phasenübergang aus dem destabilisierten Be-D-Mischmaterial entspricht. Wird Deuterium bei erhöhter Berylliumtemperatur (530 K) implantiert, kann mehr Mischmaterial den Phasenübergang vollziehen. Die Rückhaltung bleibt deshalb bis zu einer Substrattemperatur von 570 K praktisch konstant. BeD_2 zerfällt ab 570 K unter Abspaltung von D_2 [20].

Durch vergleichende Messungen mit variierender Oxidbedeckung der Berylliumoberfläche wurde der Einfluss von BeO auf die Rückhaltung und das Desorptionsverhalten untersucht. Sind geringe Mengen Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden, wird Deuterium an das Oxid vermutlich durch chemische Bindung als BeOD gebunden. Die Zersetzung dieser Oberflächenverbindung erfolgt erst bei 680 K. Das Rekombinationslimit einer reinen Beryllium- und einer Berylliumoxidoberfläche für Deuterium liegen energetisch unter den anderen hier identifizierten Rückhalte-

mechanismen, sodass gefolgert werden konnte, dass keine der hier beobachteten Freisetzungen rekombinationslimitiert ist.

Durch Vergleich der TPD-Spektren von Deuterium und Wasserstoff wurde ein Isotopeneffekt bei der Freisetzung aus den ioninduzierten Defekten festgestellt, der sich in einer Verschiebung der Freisetzungstemperaturen oder einem anderen Besetzungsverhältnis zeigt. Zusammenfassend konnte aus den Experimenten und Modellierungen ein schematisches Diagramm der Bindungsenergien des Systems Be-D erstellt werden.

5 Schlussbetrachtung

Die Untersuchungen des Erosionsverhaltens dünner Kohlenstoffschichten in Kapitel 3 zeigen, dass sich bedeutende Unterschiede zur Zerstäubung von Volumenmaterial ergeben. Je nach Substrat, ist die ioneninduzierte Carbidbildung ein wichtiger Verlustkanal für elementaren Kohlenstoff. Die morphologischen und strukturellen Veränderungen der dünnen Oberflächenschichten durch den Beschuss führen zu einer Veränderung der Materialeigenschaften, v.a. der Dichte. Dies führt dazu, dass die (hier ausgeführten) Quantifizierungen von XPS-Experimenten andere Ergebnisse liefern als NRA-Messungen oder SDTrim.SP-Rechnungen. Die Erosion dünner Oberflächenschichten ist ein elementarer Teilprozess in depositionsdominierten Bereichen eines Fusionsexperiments. Damit spielt auch die dynamische Veränderung der Materialeigenschaften durch Ionenbeschuss, wie Durchmischung, Dichteänderungen und Veränderungen der Oberflächenmorphologie eine entscheidende Rolle im Verständnis der Plasma-Wand-Wechselwirkung.

In einem Fusionsexperiment liegt Beryllium als Material der ersten Wand im Normalfall weder einkristallin, noch mit atomar sauberen Oberflächen vor, wie in den Experimenten in Kapitel 4 in dieser Arbeit. Trotzdem lassen sich aus den abgeleiteten Rückhaltungsmechanismen eine Reihe von Aussagen treffen, was die Verhaltensweise von Beryllium als Erstes-Wand-Material unter Plasmabelastung betrifft. Die Wasserstoffrückhaltung einer reinen Berylliumwand in Bezug auf das Tritiuminventar ist gering (im Vergleich zu Kohlenstoff), da, wie in Kapitel 4 abgeleitet, die Rückhaltung von der Eindringtiefe des implantierten Wasserstoffs bestimmt wird und daher nur eine dünne Oberflächenschicht mit Wasserstoff angereichert wird. Diese Aussage kann aber von der Entwicklung der Kristallinität des Wandmaterials beeinflusst werden, da Korngrenzen oder Mikrorisse eine schnellere (Oberflächen-) Diffusivität und damit tiefere Verteilung des Wasserstoffs ermöglichen könnten. Der Einfluss von weiteren Mischmaterial-Oberflächenschichten durch Rekombinationslimitierung ist noch im Detail zu untersuchen. Für ein Austreiben von Wasserstoffisotopen tief aus dem Berylliumvolumen, welche durch neutroneninduzierte Kernreaktionen erzeugt wurden, sollten, je nach Materialqualität, die Freisetzungstemperaturen der Hochtemperaturstufe gelten (700-900 K). Sollte sich mit der Zeit das Wandmaterial homogen mit Wasserstoff anreichern, könnten Ereignisse, die die Temperatur auf über 700 K erhöhen, schlagartig größere Mengen Wasserstoff mobilisieren. Es hat sich gezeigt, dass eine dünn mit BeO bedeckte Oberfläche die Rückhaltung kaum beeinflusst. Dieser Fall gilt aber nur, wenn die Implantation unter die Oberflächenschicht, also ins Volumen des Berylliumsubstrates, stattfindet. Ist eine Oxidschicht dick genug, kann die Rückhaltung im Volumenmaterial dieser Schicht stattfinden und wird somit auch von den Eigenschaften dieses Materials bestimmt. Die Ausbildung einer stabilen Hydridphase (BeH_2) findet nur in einem schmalen Temperaturfenster zwischen Bildungs- und Zersetzungstemperatur statt, sodass keine signifikante Co-Deposition in Hydridform zu erwarten wäre.

Als problematisch für eine Berylliumwand könnte sich jedoch die Kombination von bestimmten Belastungen erweisen. Die zu erwartenden hohen Wasserstofffluenzen führen zu einer porösen Berylliumoberfläche, deren Kanäle (Durchmesser im Mikrometerbereich) zum Vakuum hin geöffnet sind (siehe v.a. die SEM-Aufnahmen in [51]). Damit sind diese (inneren) Oberflächen auch mit einer dünnen Oxidschicht abgeschlossen. Weil lokale Übersättigung und Ionenbeschuss die Ursa-

5 Schlussbetrachtung

che der Materialzerstörung sind, hängt die Tiefe der Zone von der Reichweite des Wasserstoffs ab. Wird solch eine Oberfläche zyklisch auf über 900 K geheizt, findet auf den inneren Hohlraumoberflächen die in Abschnitt 4.1.3 beschriebene Segregation von metallischem Beryllium durch die dünne Oxidoberfläche statt. Es ist davon auszugehen, dass die Vakuumbedingungen in einem Fusionsexperiment zu einer erneuten raschen Oxidation dieser reaktiven Oberfläche führen. Über solch einen Mechanismus könnten sich dicke, poröse, von BeO durchsetzte Oberflächenschichten ausbilden. Dieses Material könnte instabil sein und unter Belastung, z.B. durch zyklische Temperaturvariationen, zum Abplatzen feiner Partikel führen. In wie weit auch andere Fremdatome (z.B. Kohlenstoff) in diese poröse Oberfläche integriert werden und die Konsequenzen daraus, muss geklärt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] *Summary of the ITER Final Design Report*; 2001.
- [2] E. Abramov, M. P. Riehm et al.: *Deuterium permeation and diffusion in high-purity beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 175(1-2), S. 90–95; 1990.
- [3] M. Ahart, J. L. Yarger et al.: *High-pressure brillouin scattering of amorphous BeH₂*; *J. Chem. Phys.*; 124(1), S. 014502; 2006.
- [4] V. Kh. Alimov und V. N. Chernikov: *Depth distribution of deuterium atoms and molecules in beryllium oxide implanted with deuterium ions*; *J. Nucl. Mater.*; 273(3), S. 277–284; 1999.
- [5] V. Kh. Alimov, M. Mayer und J. Roth: *Differential cross-section of the $D(3\text{He}, p)4\text{He}$ nuclear reaction and depth profiling of deuterium up to large depths*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 234(3), S. 169–175; 2005.
- [6] V. Kh. Alimov und B. M. U. Scherzer: *Deuterium retention and re-emission from tungsten materials*; *J. Nucl. Mater.*; 240(1), S. 75–80; 1996.
- [7] V. Kh. Alimov, R. Kh. Zalavutdinov et al.: *Penetration of oxygen into beryllium irradiated with deuterium and helium ions*; *J. Nucl. Mater.*; 220-222, S. 947–951; 1995.
- [8] V. Kh. Alimov, R. Kh. Zalavutdinov und A. P. Zakharov: *Oxygen incorporation into beryllium under D-ion bombardment in O₂ atmosphere*; *J. Nucl. Mater.*; 266-269, S. 417–422; 1999.
- [9] J. A. Ambrosek und G. R. Longhurst: *Verification and Validation of TMAP7*; Techn. Ber. INEEL/EXT-04-01657; Idaho Falls; 2004.
- [10] R. A. Anderl, R. A. Causey et al.: *Hydrogen isotope retention in beryllium for tokamak plasma-facing applications*; *J. Nucl. Mater.*; 273(1), S. 1–26; 1999.
- [11] R. A. Anderl, A. B. Denison et al.: *Charakterization of defects in deuterium-implanted beryllium*; in *Hydrogen Effects In Materials*; 1994.
- [12] R. A. Anderl, M. R. Hankins et al.: *Hydrogen transport behaviour of beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 196-198, S. 986–991; 1992.
- [13] R. Aratari und W. Eckstein: *Reflection of hydrogen from carbon*; *J. Nucl. Mater.*; 162-164, S. 910–914; 1989.
- [14] R. G. Avarbe: *The thermodynamic stability of monocarbides of transition metals from sub groups IV to VI*; *Powder Metall. Met. Ceram.*; V4(2), S. 122–128; 1965.

- [15] R. W. Baker, G. J. Brendel et al.: *Preparation of beryllium hydride by an improved pyrolysis technique*; *J. Organomet. Chem.*; 159(2), S. 123–130; 1978.
- [16] A. Balakrishnan und B. P. Stoicheff: *The dissociation energy of deuterium*; *J. Mol. Spectrosc.*; 156(2), S. 517–518; 1992.
- [17] M. Balden und J. Roth: *New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment*; *J. Nucl. Mater.*; 280(1), S. 39–44; 2000.
- [18] V. Barabash, G. Federici et al.: *Material/plasma surface interaction issues following neutron damage*; *J. Nucl. Mater.*; 313-316, S. 42–51; 2003.
- [19] I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*; Bd. 1&2; VCH; Weinheim; 3. Aufl.; 1995.
- [20] P. E. Barry, J. S. Bowers et al.: *Reaction of LiH and BeH₂*; *J. Nucl. Mater.*; 173(2), S. 142–148; 1990.
- [21] R. Beikler und E. Taglauer: *Quantitative layer analysis of single crystal surfaces by LEIS*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 193(1-4), S. 455–459; 2002.
- [22] L. Berardinucci: *Modelling of tritium permeation through beryllium as plasma facing material*; *J. Nucl. Mater.*; 258-263(Part 1), S. 777–781; 1998.
- [23] J. P. Biersack und L. G. Hagmark: *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*; *Nuclear Instruments and Methods*; 174(1-2), S. 257–269; 1980.
- [24] M. C. Billone, M. Dalle Donne und R. G. Macaulay-Newcombe: *Status of beryllium development for fusion applications*; *Fusion Eng. Des.*; 27, S. 179–190; 1995.
- [25] H. S. Bosch und G. M. Hale: *Improved formulas for fusion cross-sections and thermal reactivities*; *Nucl. Fusion*; 32(4), S. 611–631; 1992.
- [26] D. Briggs und M.P. Seah: *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*; John Wiley and sons; 1985.
- [27] R. A. Causey: *Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components*; *J. Nucl. Mater.*; 300(2-3), S. 91–117; 2002.
- [28] R. A. Causey, J. N. Brooks und G. Federici: *Tritium inventory and recovery in next-step fusion devices*; *Fusion Eng. Des.*; 61-62, S. 525–536; 2002.
- [29] V. P. Chakin, I. B. Kupryanov und R. R. Melder: *State of beryllium after irradiation at low temperature up to extremely high neutron doses*; *J. Nucl. Mater.*; 329-333(Part 2), S. 1347–1352; 2004.
- [30] V. N. Chernikov, V. Kh. Alimov et al.: *Gas-induced swelling of beryllium implanted with deuterium ions*; *J. Nucl. Mater.*; 233-237(Part 2), S. 860–864; 1996.
- [31] V. N. Chernikov, V. Kh. Alimov et al.: *Gas swelling and related phenomena in beryllium implanted with deuterium ions*; *J. Nucl. Mater.*; 228(1), S. 47–60; 1996.

- [32] P. K. Chu und Liuhe Li: *Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films*; *Mater. Chem. Phys.*; 96(2-3), S. 253–277; 2006.
- [33] R. W. Conn, R. P. Doerner und J. Won: *Beryllium as the plasma-facing material in fusion energy systems—experiments, evaluation, and comparison with alternative materials*; *Fusion Eng. Des.*; 37(4), S. 481–513; 1997.
- [34] R. P. Doerner, R. W. Conn et al.: *Outgassing from and deuterium retention in beryllium and Be/C mixed-material plasma-facing components*; *Fusion Eng. Des.*; 49-50, S. 183–188; 2000.
- [35] R. P. Doerner, A. Grossman et al.: *Response of beryllium to deuterium plasma bombardment*; *J. Nucl. Mater.*; 257(1), S. 51–58; 1998.
- [36] H. W. Drawin: *Review paper A4. Plasma impurities and cooling*; *Physics Reports*; 37(2), S. 125–163; 1978.
- [37] W. Ebeling, A. Foerster et al.: *Thermodynamic and kinetic properties of hot nonideal plasmas*; *Plasma Physics and Controlled Fusion*; 38(12A), S. A31–A47; 1996.
- [38] W. Eckstein: *Computer Simulation Of Ion-Solid Interactions*; Springer Verlag; Berlin; 1991.
- [39] W. Eckstein und J. Biersack: *Sputtering investigations with the Monte Carlo program TRIM SP*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 2(1-3), S. 550–554; 1984.
- [40] W. Eckstein, R. Dohmen et al.: *SDTrimSP: A Monte Carlo Code for Calculating Collision Phenomena in Randomized Targets*; Report IPP 12/3; IPP; 2007.
- [41] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*; *Annalen der Physik*; 17, S. 132–148; 1905.
- [42] J. H. Evans: *A mechanism of surface blistering on metals irradiated with helium ions*; *J. Nucl. Mater.*; 61(1), S. 1–7; 1976.
- [43] G. Federici, R. Anderl et al.: *Tritium inventory in the ITER PFC's: Predictions, uncertainties, R&D status and priority needs*; *Fusion Eng. Des.*; 39-40, S. 445–464; 1998.
- [44] D. E. Fowler und J. M. Blakely: *The initial oxidation of the beryllium (0001) surface*; *Surf. Sci.*; 148(2-3), S. 265–282; 1984.
- [45] D. E. Fowler und J. M. Blakely: *Surface reconstruction of BeO0001 during Be oxidation*; *Surf. Sci.*; 148(2-3), S. 283–291; 1984.
- [46] P. Goldstrass: *The formation of carbide on beryllium*; Dissertation; IPP-Report 9/126; 2000.
- [47] P. Goldstrass, K. U. Klages und Ch. Linsmeier: *Surface reactions on beryllium after carbon vapour deposition and thermal treatment*; *J. Nucl. Mater.*; 290-293, S. 76–79; 2001.
- [48] P. Goldstrass und Ch. Linsmeier: *Combined ion and electron spectroscopy study of the surface reactions of beryllium with carbon*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 161-163, S. 411–414; 2000.

- [49] M. A. Gomez, Lawrence R. Pratt et al.: *Water adsorption and dissociation on BeO(0 0 1) and (1 0 0) surfaces*; *Surf. Sci.*; 601(6), S. 1608–1614; 2007.
- [50] W. H. Gries: *A Universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Pathlengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons*; *Surf. Interface Anal.*; 24(1), S. 38–50; 1996.
- [51] A. A. Haasz und J. W. Davis: *Deuterium retention in beryllium, molybdenum and tungsten at high fluences*; *J. Nucl. Mater.*; 241-243, S. 1076–1081; 1997.
- [52] A. F. Holleman, N. Wiberg und E. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; de Gruyter; Berlin; 101. Aufl.; 1995.
- [53] C. Hopf und W. Jacob: *Bombardment of graphite with hydrogen isotopes: A model for the energy dependence of the chemical sputtering yield*; *J. Nucl. Mater.*; 342(1-3), S. 141–147; 2005.
- [54] A. Jablonski und C. J. Powell: *Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths*; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*; 100(1-3), S. 137–160; 1999.
- [55] A. Jablonski und C. J. Powell: *Comparisons of practical attenuation lengths obtained from different algorithms for application in XPS*; *Surf. Sci.*; 520(1-2), S. 78–96; 2002.
- [56] P. B. Johnson und T. R. Armstrong: *In-situ detection of radiation blistering and dynamic deuterium depth profiling during D+ bombardment of solids*; *Nuclear Instruments and Methods*; 148(1), S. 85–92; 1978.
- [57] A. M. de Jong und J. W. Niemantsverdriet: *Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures*; *Surf. Sci.*; 233(3), S. 355–365; 1990.
- [58] E. Kashy, R. R. Perry und J. R. Risser: *Excited States in N14 from C12(d,p)C12, C12(d,p0)C13, and C12(d,p1)C13*; *Phys. Rev.*; 117(5), S. 1289; 1960.
- [59] K. U. Klages: *Deuterium Retention in Carbon, Beryllium, and Carbon Layers on Titanium and Beryllium*; Dissertation; School of Electronics and Physical Sciences, University of Surrey; 2005.
- [60] H. Knörzinger und E. Taglauer: *Toward Supported Oxide Catalysts via Solid-Solid Wetting.*; *Catalysis*; 10, S. 1–40; 1993.
- [61] J. Küppers: *The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material*; *Surf. Sci. Rep.*; 22(7-8), S. 249–321; 1995.
- [62] M. Küstner, W. Eckstein et al.: *The influence of surface roughness on the angular dependence of the sputter yield*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 145(3), S. 320–331; 1998.
- [63] M. Küstner, W. Eckstein et al.: *Angular dependence of the sputtering yield of rough beryllium surfaces*; *J. Nucl. Mater.*; 265(1-2), S. 22–27; 1999.
- [64] I. Langmuir: *The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption*; *Phys. Rev.*; 8(2), S. 149; 1916.

- [65] Ch. Linsmeier: *Auger electron spectroscopy*; *Vacuum*; 45(6-7), S. 673–690; 1994.
- [66] Ch. Linsmeier, K. Ertl et al.: *Binary beryllium-tungsten mixed materials*; *J. Nucl. Mater.*; 363-365, S. 1129–1137; 2007.
- [67] Ch. Linsmeier, P. Goldstrass und K. U. Klages: *ARTOSS A new surface science experiment to study the hydrogen inventory in multi-component materials*; *Phys. Scr.*; 2001(T94), S. 28–33; 2001.
- [68] Ch. Linsmeier, J. Luthin und P. Goldstrass: *Mixed material formation and erosion*; *J. Nucl. Mater.*; 290-293, S. 25–32; 2001.
- [69] G. L. Longhurst und J. Ambrosek: *Verification and Validation of the Tritium Transport Code TMAP7*; *Fusion Sci. Technol.*; 48, S. 468–471; 2005.
- [70] G. R. Longhurst: *A simplified model for tritium permeation transient predictions when trapping is active*; *J. Nucl. Mater.*; 212-215(Part 2), S. 1015–1020; 1994.
- [71] V. Lossev und J. Küppers: *Adsorption of hydrogen on Be(0001) surfaces*; *Surf. Sci.*; 284(1-2), S. 175–185; 1993.
- [72] J. Luthin: *Chemical interactions during the formation of carbon-based mixed materials*; Dissertation; IPP-Report 9/129; 2001.
- [73] J. Luthin und Ch. Linsmeier: *Carbon films and carbide formation on tungsten*; *Surf. Sci.*; 454-456, S. 78–82; 2000.
- [74] J. Luthin, H. Plank et al.: *Ion beam-induced carbide formation at the titanium-carbon interface*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 182(1-4), S. 218–226; 2001.
- [75] R. G. Macaulay-Newcombe und D. A. Thompson: *The effects of surface contamination on absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide*; *J. Nucl. Mater.*; 212-215(Part 2), S. 942–947; 1994.
- [76] A. V. Markin, V. N. Chernikov et al.: *Thermal desorption of deuterium implanted into beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 233-237(Part 2), S. 865–869; 1996.
- [77] M. Mayer: *SIMNRA User's Guide*.; IPP Report 9/113, URL: <http://www.rzg.mpg.de/mam/>; 1997.
- [78] M. Mayer, R. Behrisch et al.: *Codeposition of hydrogen with beryllium, carbon and tungsten*; *J. Nucl. Mater.*; 230(1), S. 67–73; 1996.
- [79] M. Mayer, V. Philipps et al.: *Hydrogen inventories in nuclear fusion devices*; *Journal of Nuclear Materials*; 290-293, S. 381–388; 2001.
- [80] B. J. Merrill, J. L. Jones und D. F. Holland: *TMAP/MOD1, Tritium Migration Analysis Program Code*; Techn. Ber. EGG-EP-7407; 1988.
- [81] S. Miller, G. L. P. Berning et al.: *X-ray photoelectron spectroscopy study of TiC films grown by annealing thin Ti films on graphite*; *J. Vac. Sci. Technol. A*; 15(4), S. 2029–2034; 1997.

- [82] W. Möller und W. Eckstein: *Tridyn – A TRIM simulation code including dynamic composition changes*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 2(1-3), S. 814–818; 1984.
- [83] John F. Moulder, William F. Stickle et al.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics Inc.; 1995.
- [84] K. Nordlund: *Atomistic simulation of radiation effects in carbon-based materials and nitrides*; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 218, S. 9–18; 2004.
- [85] Physical Electronics; *Multipak*; v. 6.11 Aufl.; 1999.
- [86] P. H. Rebut: *ITER: the first experimental fusion reactor*; *Fusion Engineering and Design*; 30(1-2), S. 85–118; 1995.
- [87] P. A. Redhead: *Thermal desorption of gases*; *Vacuum*; 12(4), S. 203–211; 1962.
- [88] J. Roth: *Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices*; *J. Nucl. Mater.*; 266-269, S. 51–57; 1999.
- [89] J. Roth, W. R. Wampler und W. Jacob: *Release of deuterium from carbon-deuterium films on beryllium during carbide formation and oxidation*; *J. Nucl. Mater.*; 250(1), S. 23–28; 1997.
- [90] J. H. Scofield: *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*; 8(2), S. 129–137; 1976.
- [91] M. P. Seah und W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*; *Surf. Interface Anal.*; 1(1), S. 2–11; 1979.
- [92] V. I. Shapovalov und Yu. M. Dukel'ski: *Russian Metallurgy*; 5, S. 210; 1984.
- [93] Y. Shimomura: *Perface*; *Fusion Engineering and Design*; 55(2-3), S. 97; 2001.
- [94] D. A. Shirley: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*; *Phys. Rev. B*; 5(12), S. 4709; 1972.
- [95] G. S. Smith, Q. C. Johnson et al.: *The crystal and molecular structure of beryllium hydride*; *Solid State Commun.*; 67(5), S. 491–494; 1988.
- [96] W. A. Swansiger: *Tritium solubility in high purity beryllium*; *J. Vac. Sci. Technol. A*; 4(3), S. 1216–1217; 1986.
- [97] Yusuke Taki und Osamu Takai: *XPS structural characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by shielded arc ion plating*; *Thin Solid Films*; 316(1-2), S. 45–50; 1998.
- [98] E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer und E. Abramov: *Thermal desorption spectroscopy (TDS)–Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials*; *Materials Science and Engineering: A*; 445-446, S. 625–631; 2007.

- [99] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*; *Surf. Interface Anal.*; 21(3), S. 165–176; 1994.
- [100] G. J. Thomas und W. Bauer: *Surface deformation in He and H implanted metals*; *J. Nucl. Mater.*; 53, S. 134–141; 1974.
- [101] C. D. Wagner, L. E. Davis et al.: *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*; *Surf. Interface Anal.*; 3(5), S. 211–225; 1981.
- [102] William R. Wampler: *Retention and thermal release of deuterium implanted in beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 123(1-3), S. 1598–1602; 1984.
- [103] W. D. Wilson, L. G. Haggmark und J. P. Biersack: *Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region*; *Phys. Rev. B*; 15(5), S. 2458–; 1977.
- [104] A. Wiltner: *Untersuchungen zur Diffusion und Reaktion von Kohlenstoff auf Nickel- und Eisenoberflächen sowie von Beryllium auf Wolfram*; Dissertation; IPP-Report 17/4; 2004.
- [105] A. Wiltner und Ch. Linsmeier: *Formation of a surface alloy in the beryllium-tungsten system*; *J. Nucl. Mater.*; 337-339, S. 951–955; 2005.
- [106] M. Wittmann und J. Küppers: *A model of hydrogen impact induced chemical erosion of carbon based on elementary reaction steps*; *J. Nucl. Mater.*; 227(3), S. 186–194; 1996.
- [107] J. Won, R. P. Doerner und R. W. Conn: *Deuterium release from plasma-exposed beryllium during thermal desorption*; *J. Nucl. Mater.*; 256(2-3), S. 96–101; 1998.
- [108] S. Zalkind, M. Polak und N. Shamir: *The adsorption of H₂O vs O₂ on beryllium*; *Surf. Sci.*; 385(2-3), S. 318–327; 1997.
- [109] S. Zalkind, M. Polak und N. Shamir: *Adsorption of hydrogen on clean and oxidized beryllium studied by direct recoil spectrometry*; *Appl. Surf. Sci.*; 115(3), S. 273–278; 1997.
- [110] S. Zalkind, M. Polak und N. Shamir: *The initial interactions of beryllium with O₂ and H₂O vapor at elevated temperatures*; *Surf. Sci.*; 601(5), S. 1326–1332; 2007.

Veröffentlichungen und Vorträge

- M. Reinelt, Ch. Linsmeier
Enhanced room temperature erosion of ultrathin carbon layers
IISC-16 Vortrag (2006)
- M. Reinelt, Ch. Linsmeier
Enhanced room temperature erosion of ultrathin carbon layers on metal substrates by keV deuterium ions
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2007, **258**, 270-273
- M. Reinelt, Ch. Linsmeier
Hydrogen retention in clean beryllium
PFMC-11 Poster (2007)
- M. Reinelt, Ch. Linsmeier
Temperature programmed desorption of 1 keV deuterium implanted into clean beryllium
Phys. Scr., 2007, **T128**, 111-114
- M. Reinelt
Deuterium retention in pure beryllium
Ringberg-Seminar Vortrag (2007)

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Alexander Bradshaw für die Übernahme der akademischen Betreuung meiner Doktorarbeit und die Möglichkeit, am IPP zu promovieren, bedanken. Besonderen Dank schulde ich Dr. Christian Linsmeier, meinem Betreuer und Mentor, der immer mit bestem Beispiel voranging und sich stets für meine Belange eingesetzt hat. Meinen Vorgängern an der Apparatur ARTOSS, Dr. Peter Goldstrass und Dr. Konrad U. Klages danke ich für den Aufbau und die Inbetriebnahme dieses komplexen und sehr vielseitigen Experiments. Meinem Nachfolger, Martin Oberkofler, danke ich für die Weiterführung der Untersuchungen und die Übernahme der Verantwortung für ARTOSS. Gutes Gelingen und stets ein "11er" Vakuum!

Stefan Lindig und Aurelia Herrmann danke ich für die Anfertigung der REM- und AFM-Aufnahmen. Dr. Klaus Schmid möchte ich für seine Zeit für ausufernde Diskussionen und seine vielen inspirierenden Anregungen danken. Meinen Kollegen Florian Kost und Christoph Adelhelm danke ich für die ausgedehnten und hilfreichen Diskussionen. Danke auch an Arno Weghorn für den Beistand im Kampf gegen die Tücken der Technik und Michael Fussedler, sowie Peter Matern, für die tatkräftige und immer prompte Hilfe bei technischen Problemen.

Stephanie und Harald, sowie all meinen Freunden, danke ich für das Ertragen meiner schlechtheligen Phasen, wenn mal wieder nichts funktionieren wollte. Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern für die Möglichkeit danken, diesen Teil meines Lebenswegs beschreiten zu können.

Literaturverzeichnis

"If you try and take a cat apart to see how it works,
the first thing you have on your hands
is a non-working cat."

Douglas Adams zugeschrieben